

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1900 . Mai-Juli.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1900

ANNULÉ



C P m 9

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

DREIUNDREISSIGSTER JAHRGANG.
(1900)

BAND II.

| Protocoll der Sitzung vom | Seite |
|---------------------------|-------|
| 14. Mai | 1421. |
| 28. " | 1549. |
| 11. Juni | 1699. |
| 25. " | 1848. |
| 9. Juli | 2018. |
| 28. " | 2255. |



BERLIN.

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

N. W. CARLSTRASSE 11.

1900.

Sitzung vom 14. Mai 1900.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der durch zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie bekannte

PROF. DR. ADOLF CLAUS
in Freiburg i. B.

am 4. Mai im Alter von 60 Jahren verstorben ist, nachdem er kurz vorher von seinem Lehramt, das er drei Jahrzehnte innegehabt, zunehmender Kränklichkeit wegen zurückgetreten war.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 9. Mai 1900.

Im Anschluss an No. 24 dieses Protocolls, bemerkt der Vorsitzende, dass die historische Ausstellung der Deutschen chemischen Gesellschaft in Paris die Industrie-Producte, welche von deutschen Chemikern im 19. Jahrhundert erfunden sind, in einer Sammlung von Präparaten vorführt, welche durch einen mit Literatur-Angaben versehenen Katalog erläutert wird. Hrn. Wichelhaus, welcher die Zusammenstellung, Anordnung und Aufstellung der Ausstellung geleitet hat, spricht er für seine Mühewaltung den Dank der Gesellschaft aus.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Breyer, Dr. Th., Peoria;
Shoemaker, H., Juneau;
Hundhausen, Dr. J., Zürich;
Hewitt, Dr. E. W., New York;
Frazer, J. C. W., Baltimore;
Semmler, Prof. Dr. F. W., Greifswald;
Diergart, P., Berlin;
Wagner, R., Alt Thann;
Kann, Dr. A., Braunschweig.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Leuchs, Hermann, München (durch K. Leuchs und W. Meiser);

Klimker, B., Kischineff, Bessarabien, Russland, Botezalowska 20 (durch P. Jacobson und F. Sachs);

Gundlach, Karl, München, Göthesstr. 40 (durch O. Piloty und L. Vanino);

Guttman, Oscar, South Hampstead, 18 Aberdare Gardens, Engl. (durch J. Lewkowitsch und P. Jacobson);

Taylor, Dr. A. E., San Francisco, Calif., Univ. of Calif., Dep. of Med. (durch A. Thierfelder und A. Neumann);

Billmann, Mag. E., Kopenhagen, Lab. d. polyt. Lehranstalt (durch S. M. Jörgensen und S. P. L. Sörensen);

Kaßer, F., Karlsruhe i. B., Gottesannstr. 15 (durch C. Engler und R. Scholl);

Wiederhäuser, Dr. Emil, i. F. Prof. Dr. Meineke und Gen., Wiesbaden (durch W. G. Ruppel und P. Fritsch);

Rising, Adolf, Waisenhaus- } Zürich (durch E. Bam-
quai 5, } berger und

Schentz, Thor, Weinbergstr. 35, } F. Treadwell);

Boerlage, Dr. J. F. G., Tandjong-Modjo; Residentie Japara, Java, Landboudmaatschappij (durch P. Jacobson und F. Sachs);

Peachey, Stanley John, London SW., Bermondsey 48, Grange Road (durch W. J. Pope und J. S. Kipping);

Baum, Dr. Fritz, Elberfeld, Steinstr. 24 (durch Fr. Fischer und H. Janssen);

Marie, Albert, Chem. Inst.,

Ott, Emil, rue de Hesse 2,

Steiner, Johann, rue de l'Univ. 5,

Misslins, Emil, Chem. Inst.,

Engelke, Ernest, Chem. Inst.,

Capatina, Alexandra, Bukarest, rue Polona 41

Genf

(durch
C. Graebe
und F. Kehr-
mann);

Darmstädter, Heidelberg-Neuenheim, Lutherstr. 43 (durch R. Stollé und K. Auwers);

Pröscher, Dr. med. et phil. Fr., Frankfurt a. M., Inst. f. experimentelle Therapie (durch P. Ehrlich und F. Sachs).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

628. Bolley, P. A., u. Birnbaum K., Handbuch der chemischen Technologie. Fortges. v. C. Engler. IV. Gruppe. Band V: Hans Rupe, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Braunschweig 1900.
 999. Abegg, R., u. Herz, W., Chemisches Practicum. Göttingen 1900.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Auszug aus dem
 Protocoll der Vorstands-Sitzung
 vom 9. Mai 1900.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: C. Liebermann, E. Buchner, Th. Diehl, C. Fahlberg, S. Gabriel, G. Kraemer, F. Mylius, A. Pinner, C. Schotten, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

22. Der Vorsitzende legt ein Schreiben des Hrn. Geh. Rath Prof. Dr. H. Limpricht (Greifswald) vor, in welchem derselbe seinen Dank für den Glückwunsch ausspricht, den der Vorstand ihm zu seinem 50-jährigen Doctor-Jubiläum dargebracht hat.

Auszug aus No. 24. Hr. Wichelhaus berichtet, dass die retrospective Ausstellung der Deutschen chemischen Gesellschaft in Paris aufgestellt ist.

Auszug aus No. 25. Der Vorstand beschliesst, dass das wissenschaftlich-chemische Laboratorium des Hofmann-Hauses denjenigen wissenschaftlichen Beamten der Deutschen chemischen Gesellschaft, welche ihre dienstliche Thätigkeit im Hofmann-Hause ausüben, übergeben wird, und dass die Verwaltung und Leitung des Laboratoriums dem General-Secretär übertragen wird. Für die innere Einrichtung des Laboratoriums bewilligt der Vorstand die Summe von 10 000 M.

33. Der Vorstand hebt die zur Zeit für den Verkauf älterer Jahrgänge der »Berichte« an Mitglieder geltenden Sätze auf und setzt bis auf Weiteres hierfür die folgenden Preise fest:

| | | | |
|-------------------|---------------------|----|-------|
| für die Jahrgänge | 1879, 1881 und 1884 | je | 10 M, |
| » » » | 1885 und 1886 | » | 25 » |
| » » » | 1887—1898 | » | 20 »; |

bei gleichzeitiger Abnahme von zehn Jahrgängen aus der Reihe von 1887—1898 soll ein Preis von 120 *M* für 10 Jahrgänge berechnet werden; der Jahrgang 1899 soll nur noch an Abnehmer der gesammten Reihe von 1884—1899, für welche ein Preis von 250 *M* festgesetzt wird, abgegeben werden.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

229. A. Pinner und E. Kohlhammer: Ueber Pilocarpin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch das Referat im Central-Blatt¹⁾ sind wir auf eine kurze, in den Proceed. of the Chem. Soc. im März von H. A. D. Jowett mitgetheilte Abhandlung (S. 49), »Ueber Pilocarpin und die Alkaloïde der Jaborandiblätter« aufmerksam geworden und sehen uns veranlasst, über eine Anzahl Beobachtungen, welche wir an dem »Pilocarpin« genannten Alkaloid im Laufe der letzten Jahre gemacht haben, vor deren Abschluss mitzutheilen, um uns das Recht der Fortsetzung der Untersuchung zu wahren. Hr. Jowett hat sich der sehr grossen und sehr verdienstvollen Mühe unterzogen, die verschiedenen Angaben über die verschiedenen Alkaloïde der Jaborandiblätter einer eingehenden, experimentellen Kritik zu unterwerfen; wir haben uns seinerzeit damit begnügt, die Nachprüfung der mit grosser Sicherheit von Hardy und Calmels gemachten Angaben über die Constitution des Pilocarpins auszuführen. Diese beiden französischen Chemiker haben in mehreren ausführlichen Abhandlungen²⁾ Untersuchungen mitgetheilt über Producte, welche bei dem Kochen des Pilocarpins mit Wasser, bei der Oxydation des Alkaloïds mit Kaliumpermanganat u. s. w. entstehen, haben daraus erschlossen, dass die Base aus Trimethylamin und *m*-Pyridinmilchsäure in betaïnartiger Weise sich aufgebaut hat, und geben sogar an, dass es ihnen gelungen sei, sie aus diesen beiden Bestandtheilen synthetisch wieder darzustellen. Schien sonach durch diese Untersuchungen die Constitution des Pilocarpins so klargestellt, wie es bei nur sehr wenigen Alkalo-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1900, 771.

²⁾ Compt. rend. 102, 1117, 1562; 105, 68 und Bull. Soc. chim. 1887, 219.

iden der Fall ist, so tauchten Zweifel an der Zuverlässigkeit der Schlüsse und sogar der Angaben der beiden Forscher auf, als P. Knudsen¹⁾ bei Versuchen, welche er in der Absicht, das Homologe des Pilocarpins darzustellen, Trimethylamin auf die Methylpyridinmilchsäure einwirken liess und völlig abweichende Resultate erhielt. Noch mehr erschüttert wurde der Glaube an die Richtigkeit der Angaben der französischen Forscher, als J. Herzig und H. Meyer²⁾ nur ein Methyl aus der Base mit Jodwasserstoffsäure abspalten konnten.

Später hat E. Merck³⁾ versucht, die von Hardy und Calmels behauptete leichte Ueberführbarkeit des Pilocarpins in das um CH_2 ärmere Pilocarpidin⁴⁾, ebenso die Darstellung der Pyridinmilchsäure zu bewirken, hat aber in beiden Fällen ein negatives Ergebniss erhalten.

Wir haben ebenfalls sowohl versucht, Pilocarpin in Pilocarpidin zu verwandeln, als auch Pilocarpin in Pyridinmilchsäure und Trimethylamin überzuführen, als auch aus Pilocarpin durch Oxydation zur Pyridintartronsäure, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{C}(\text{OH}) < \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$, und zur Nicotinsäure zu gelangen. Wir haben uns bemüht, genau nach den Angaben von Hardy und Calmels zu verfahren, das ist jedoch gerade im entscheidenden Augenblick unmöglich. Denn so eingehend auch beide Autoren anscheinend ihr Verfahren mittheilen, so ist doch fast stets verschwiegen, wie sie die von ihnen beschriebenen, als sehr leicht löslich und syrupartig oder firmissartig bezeichneten Substanzen isolirt und gereinigt haben. In gleicher Weise fällt es auf, dass man in keiner der verschiedenen Abhandlungen auch nur eine einzige Analyse der vielen Verbindungen, welche sie erhalten zu haben glauben, mitgetheilt findet, um daraufhin die Berechtigung der Angaben einer Prüfung zu unterwerfen.

Das Pilocarpin haben wir als salzsaures Salz in sehr schön krystallisirtem Zustande von E. Merck bezogen und haben uns von der Reinheit durch Darstellung des Platinsalzes überzeugt. (2 g des Salzes wurden in 8 Fractionen mit Platinchlorid gefällt und von der 1., 2. und 8. Fraction der Schmelzpunkt zu gleicher Zeit in demselben Schwefelsäurebade bestimmt. Der Schmelz- oder vielmehr Zersetzungs-Punkt wurde bei 218° gefunden. Später wurde der Ver-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1762.

²⁾ Monatsh. für Chem. 1895, 606.

³⁾ E. Merck, Bericht über das Jahr 1897.

⁴⁾ Nouerdings wird auch weitere Verwirrung in die Nomenclatur der Jaborandialkaloide dadurch hineingetragen, dass die Bezeichnung der von Harnack Pilocarpidin genannten Base der Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ von Petit und Polonowski auf ein angebliches Isomeres des Pilocarpins, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, übertragen worden ist.

nach in der Weise wiederholt, dass das Platinsalz direct und nach dem Umkrystallisiren zu gleicher Zeit geschmolzen wurde. Auch hier wurde nicht der geringste Unterschied, aber der Schmelzpunkt bei 216° gefunden¹⁾. Durch Kochen mit Wasser oder mit Baryhydrat wird die Base auch nach noch so langer Zeit in ihrer Zusammensetzung durchaus nicht geändert, allenfalls wird eine kleine Quantität verschmiert. Auch die Angabe von Petit und Polonowski (Chem. Centralblatt 1897, II, 361), dass hierbei und beim Kochen mit Natriumalkoholat das Pilocarpin in eine isomere Base, von ihnen leider Pilocarpidin genannt, übergehe, scheint nicht immer zutreffend zu sein. Wenigstens haben wir hierbei stets Platinsalze erhalten, deren Schmelz- und Zersetzungs-Punkt bei etwa 213° lag. Die Umwandlung der Base $C_{11}H_{16}N_2O_2$ in Pilocarpidin, $C_{10}H_{14}N_2O_2$, findet also nicht statt. Die Gewinnung von Pyridinmilchsäure aus Pilocarpin durch 24-stündiges Kochen der Base mit Wasser am Rückflusskühler, wobei sowohl während des Kochens als auch nachher beim Abdestilliren des Wassers durch Auffangen aller Dämpfe in verdünnter Salzsäure auf die angebliche Entstehung von Trimethylamin mit grosser Sorgfalt gefahndet wurde, war unmöglich. Nur sehr zweifelhafte, jedenfalls nicht wägbare Spuren einer flüchtigen Base schienen bei Anwendung von je 5 g Pilocarpin zu entstehen. Es ist ja nicht auffallend, dass bei dem langen Kochen eine Spur des Pilocarpins der völligen Zersetzung unterlag.

Bei den Versuchen, durch Oxydation des Pilocarpins die Pyridin-tartronsäure zu erhalten, machten wir die Beobachtung, dass bei Anwendung einer halbprocentigen Lösung von Kaliumpermanganat, welche zu einer einprocentigen Lösung von 5 g, entweder freien oder salzsauren oder salpetersauren Pilocarpins in Antheilen von je 200 ccm gesetzt wurde, ziemlich schnelle Entfärbung schon in der Kälte eintrat, bis 1 Mol. Pilocarpin je 5 Atome Sauerstoff aufgenommen hatte²⁾. Die weitere Oxydation erfolgt nur in der Wärme. Sie wurde unterbrochen, sobald 9 Atome Sauerstoff, so wie Hardy und Calmels angeben, verbraucht waren. Die von Braunstein abfiltrirte Lösung wurde genau nach Vorschrift verarbeitet, indem sie mit Salzsäure angesäuert, auf 50 ccm eingedampft, dann mit überschüssigem Kaliumcarbonat versetzt und destillirt wurde, um die entstandenen flüchtigen Basen

¹⁾ Da das Platinsalz unter Zersetzung schmilzt, so hängt selbstverständlich die Temperatur der beginnenden Zersetzung von der Dauer des Erhitzens ab. Daher sind Abweichungen von 2–3 Graden leicht möglich.

²⁾ Bei zwei Versuchen wurde die Oxydation hier unterbrochen und das Oxydationsproduct zu isoliren gesucht. Da nur Silberniederschläge aus der eingedampften Lösung zu erhalten waren, wurden diese dargestellt. Sie zersetzten sich aber so schnell, dass ihre Analysen keine Resultate ergaben.

zu gewinnen, der Rückstand wieder mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne verdampft, in Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung weiter verarbeitet wurde. Nach vorsichtiger Entfernung der kleinen Mengen gelöster Chloride durch Silbernitrat gaben diese Lösungen schleimige Niederschläge von Silbersalzen, welche namentlich in feuchtem Zustande schnell sich schwärzten und bei verschiedenen Darstellungen recht verschieden zusammengesetzt sich zeigten. Leider ist nur bei zwei Darstellungen in den Silberniederschlägen auch der Stickstoff bestimmt und so niedrig gefunden worden (0.6 und 0.8 pCt.), dass die Annahme gerechtfertigt erscheint, die erhaltenen Silberniederschläge bestehen aus einem wechselnden Gemisch verschiedener Substanzen, und das Hauptproduct der Oxydation sei eine stickstofffreie Säure. Bei der unerquicklichen Natur der entstandenen Substanzen würde nur die Oxydation grosser Mengen des kostbaren Pilocarpins einige Aussicht auf die Reingewinnung der einzelnen Säuren gewähren. Aber sogar die Gewinnung von Nicotinsäure durch weitere Oxydation des Pilocarpins ist uns nicht gelungen, sodass wir vorläufig dahingestellt lassen müssen, ob das Pilocarpin überhaupt ein Derivat des Pyridins ist. Sind demnach die Angaben von Hardy und Calmels den thatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechend gefunden worden, so trat die Aufgabe, die nun wieder vollkommen unbekannt Constitution des Pilocarpins aufzuklären, in den Vordergrund. Bei der grossen Beständigkeit der Base gegenüber Säuren und Alkalien bei Temperaturen bis 200°, und bei der unerquicklichen Natur der bei der Oxydation entstehenden Producte schien uns der Weg nicht aussichtslos, welcher bei der Aufklärung der Constitution des Nicotins so vortreffliche Dienste geleistet hat, nämlich die Darstellung von Bromderivaten des Pilocarpins und deren Zersetzung durch Barytwasser bei hoher Temperatur. Dieser Theil der Untersuchung ist leider noch nicht zu Ende geführt, es ist aber wahrscheinlich, dass er uns dem Ziele näher bringen wird.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Pilocarpin liegt eine kurze Notiz von Chastaing¹⁾ vor, welcher die Base in Chloroform löste, dazu Brom hinzufügte und den harzigen Niederschlag aus grossen Mengen Chloroform durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels in mikroskopischen Prismen erhielt. Er erkannte, dass ein Perbromid der Zusammensetzung $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2 \cdot HBr_2$ vorlag, welches er durch Silberoxyd in eine Base $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2$ überführte, die er nur als dicken, an der Luft sich zersetzenden und riechend werdenden Syrup beschreibt. Bei Gegenwart von Wasser soll die Verbindung $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2 \cdot HBr_2$ entstehen. Wir haben anfänglich nach diesen Angaben das Perbromid darstellen wollen, es aber nur als zähe, harzige

¹⁾ Compt. rend. 97, 1435.

Masse erhalten, die in keinerlei Weise irgend welche Garantie der Reinheit hat. Dagegen gelang es uns bald, sehr leicht dasselbe Perbromid in prächtig krystallisirtem Zustande zu erhalten, als wir nicht Chloroform, sondern Essigsäure als Lösungsmittel anwandten. Zuerst nahmen wir Eisessig, fanden aber, dass 80-procentige Essigsäure sich für diesen Zweck besser eignet.

Freies Pilocarpin (nicht das Chlorhydrat) wird in der fünffachen Menge 80-procentiger Essigsäure gelöst, dazu in kleinen Antheilen drei Theile Brom, welche man mit der doppelten Menge (6 Th.) Essigsäure verdünnt hat, hinzugefügt und vor jedem neuen Zusatz tüchtig geschüttelt, um die harzige Abscheidung möglichst wieder in Lösung zu bringen. Die durch das überschüssige Brom gefärbte Flüssigkeit lässt man in einer Schale über Aetznatron stehen. Schon nach einigen Stunden beginnen gelbrothe Krystalle sich abzuschneiden, welche über Nacht sich stark vermehren. Die Krystalle werden abgesaugt, mit 30-procentiger Essigsäure gewaschen und getrocknet. Die Mutterlauge lässt noch weitere reichliche Mengen von Krystallen bei längerem Verweilen über festem Aetznatron sich abscheiden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Zusammensetzung ist die von Chastaing bereits angegebene $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2 \cdot HBr_3$. Dagegen haben wir nicht bestätigt gefunden, dass durch die Gegenwart von Wasser Kohlensäure abgespalten wird und eine Verbindung $C_{11}H_{14}N_2Br_2O_2$ als Perbromid entsteht. Vielmehr konnten wir beobachten, dass, wenn man Pilocarpin in Chloroform löst, dazu etwas Wasser und dann mit Chloroform verdünntes Brom hinzufügt, die sich abscheidende gelbe, harzige Masse nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln zum grössten Theil krystallisirt und in dasselbe Perbromid $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2 \cdot HBr_3$ sich verwandelt, wie bei Anwendung von Essigsäure als Lösungsmittel. Chastaing hat das Eintreten einer Verbindung $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2 \cdot HBr_3$ nur sehr kurz erwähnt und anscheinend nicht näher studirt.

Das Dibrompilocarpinperbromid, $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2 \cdot HBr_3$, bildet gelbrothe Nadeln, welche leicht in warmem Eisessig und in kaltem Alkohol, sowie in Benzol und Aceton, schwer in Aether und Chloroform, nicht in kaltem Wasser sich lösen, beim Kochen mit Wasser aber unter völliger Entfärbung, also Zersetzung, gelöst werden. Durch Alkohol wird es beim Kochen ebenfalls schnell zersetzt. Es schmilzt bei 106°.

0.3331 g Sbst.: 0.2641 g CO_2 , 0.0940 g H_2O . — 0.2486 g Sbst.: 0.2045 g CO_2 , 0.0706 g H_2O . — 0.1718 g Sbst.: 6.6 ccm N (14°, 774 mm). — 0.2478 g Sbst.: 9.8 ccm N (22°, 763 mm). — 0.2219 g Sbst.: 0.3270 g AgBr. — 0.1832 g Sbst.: 0.2743 g AgBr. — 0.2218 g Sbst.: 0.1930 g Ag met.

$C_{11}H_{14}N_2O_2Br_5$.

Ber. C 21.74, H 2.47, N 4.59, Br 65.90.

Gef. » 21.62, 22.60, » 3.10, 3.18, » 4.60, 4.50, » 62.71, 63.71, 64.46.

Aus dem Perbromid kann man sowohl durch Kochen mit Wasser, wobei natürlich ein Theil oxydirt wird, als auch durch schweflige Säure, als auch durch Ammoniak zur Base $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2$ gelangen. Der letzte Weg ist der beste. Man übergiesst das Perbromid mit verdünntem Ammoniak, wobei Stickstoff sich entwickelt, lässt kurze Zeit stehen, bis die Masse völlig farblos geworden, und krystallisirt sie aus verdünntem Alkohol um. Beim längeren Stehen der Lösung scheidet sich das

Dibrompilocarpin, $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2$, in langen, dicken, farblosen, glänzenden Prismen aus, die äusserst leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in Aether, schwer in Wasser sich lösen und bei 79° schmelzen. Ihre Salze sind sämmtlich sehr leicht löslich.

0.2798 g Sbst.: 0.3683 g CO_2 , 0.1082 g H_2O . — 0.2106 g Sbst.: 0.2789 g CO_2 , 0.0904 g H_2O . — 0.2184 g Sbst.: 13.7 ccm N (10° , 763 mm). — 0.1594 g Sbst.: 11.7 ccm N (18° , 763 mm). — 0.0980 g Sbst.: 0.0998 g AgBr. — 0.2215 g Sbst.: 0.2241 g AgBr.



Ber. C 36.07, H 3.82, N 7.65, Br 43.71.

Gef. » 35.89, 36.11, » 4.30, 4.75, » 7.55, 8.51, » 43.05, 43.34.

Chastain hat diese Base wahrscheinlich aus unreinem Perbromid dargestellt und deshalb als zähe, amorphe Masse erhalten. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf $150-180^\circ$ wird die Base sehr langsam zersetzt. Es spalten sich Ammoniak und wahrscheinlich Methylamin (nur durch die Form des Platinsalzes erkannt) ab. Die sonst hierbei entstehenden Producte haben noch nicht ermittelt werden können.

Zu einem von dem Dibrompilocarpin völlig verschiedenen Bromproduct gelangt man, wenn man Pilocarpin mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Hier kann man sowohl freies Pilocarpin als auch das salzsaure Salz verwenden. Je 5 g salzsaures Pilocarpin werden in 50 g Wasser gelöst, dazu 20 g Brom gesetzt und die Mischung unter öfterem Schütteln 4 Stdn. lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter geringem Druck. Der Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade verdampft. Hierbei krystallisirt in derben, farblosen Prismen eine Säure aus, welche $C_{10}H_{13}BrN_2O_4$, zusammengesetzt sich erwies und als Bromcarpensäure bezeichnet werden mag. Ausser dieser Säure entsteht noch eine zweite, anscheinend in um so grösserer Menge, je länger man erhitzt. Ueber diese soll später berichtet werden.

Die Bromcarpensäure, $C_{10}H_{13}BrN_2O_4$, bildet farblose Prismen, welche sehr schwer in kaltem, schwer in heissem Wasser, Aether, Chloroform, Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig

sich lösen und bei 194° schmelzen. Sie ist eine ziemlich starke Säure und zersetzt Carbonate mit Leichtigkeit.

0.2229 g Sbst.: 0.3200 g CO₂, 0.100 g H₂O. — 0.1101 g Sbst.: 7.5 ccm N (13° 768 mm). — 0.1236 g Sbst.: 0.0746 g AgBr.

C₁₀H₁₅BrN₂O₄. Ber. C 39.09, H 4.89, N 9.18, Br 26.06.
Gef. » 39.15, » 4.98, » 8.14, » 25.69.

Kocht man die Säure mit Baryumcarbonat, oder löst man sie in Barytwasser und entfernt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, verdampft das Filtrat auf ein kleines Volumen und setzt Alkohol hinzu, so scheidet sich das

Baryumsalz, C₁₀H₁₃BrN₂O₄Ba + 5 H₂O, als mikrokristallinischer Niederschlag ab, der äusserst leicht in Wasser, nicht in Alkohol sich löst. Von seinem Krystallwasser lässt sich das Salz bequem nur in einem gut getrockneten, warmen Luftstrom befreien.

Das lufttrockne Salz lieferte folgende Zahlen:

0.1146 g Sbst.: 0.0506 g BaSO₄. — 0.1462 g Sbst.: 0.0637 g BaSO₄. — 0.1074 g Sbst.: 0.0889 g AgBr. — 0.059 g Sbst.: 2.4 ccm N (17°, 757 mm).

C₁₀H₁₃BrN₂O₄Ba.5H₂O. Ber. Ba 25.75, Br 15.04, N 5.26.
Gef. » 25.96, 25.62, » 15.41, » 4.74.

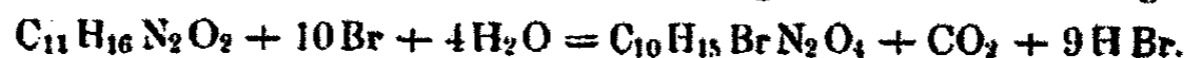
Das bei 120° getrocknete Salz lieferte folgende Zahlen:

0.1900 g Sbst.: 0.1881 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1687 g Sbst.: 0.0890 g BaSO₄.

C₁₀H₁₃BrN₂O₄Ba. Ber. C 27.15, H 2.94, Ba 31.00.
Gef. » 27.00, » 3.37, » 31.02.

Die Lösung der Säure in Alkohol bleibt auf Zusatz von Silbernitrat klar, sobald aber die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt wird, scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, welcher lichtempfindlich ist.

Die Bildung der Bromcarpinsäure erfolgt nach der Gleichung:



Das Brom wirkt demnach bei 100° und in Gegenwart von Wasser hauptsächlich als Oxydationsmittel.

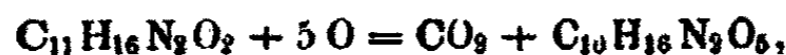
Erhitzt man die Säure mit einer heiss gesättigten Lösung von Baryumhydrat 12 Stdn. lang auf 160–180°, so wird sie zum grössten Theil zersetzt, indem sich Brombaryum, Baryumcarbonat, Ammoniak, Methylamin und eine Säure, die wir noch nicht in reinem Zustande haben darstellen können, bilden. Wir haben die Menge flüchtiger Basen, welche aus 1 g der Säure bei der Reaction entstanden waren, einmal durch Destillation der gesammten Masse und Auffangen des Destillats in Normalsalzsäure bestimmt und gefunden, dass 78.15 pCt. des Gesamtstickstoffs in Form von Ammoniak und Methylamin abgespalten waren. Bei einem zweiten Versuch wurde die Reactions-

masse destillirt, das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen, wobei die grösste Menge ungelöst zurückblieb und leicht als Salmiak erkannt werden konnte, die alkoholische Lösung nochmals verdampft und der Rückstand wieder in kaltem absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung gab mit Platinchlorid den charakteristischen Niederschlag des Methylammoniumdoppelsalzes, was durch die Analyse bestätigt wurde:

0.0630 g Sbst.: 0.0264 g Pt.

$(\text{CH}_3.\text{NH}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 41.22. Gef. Pt 41.90.

Wie oben erwähnt, werden vom Pilocarpin bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in der Kälte mit grosser Leichtigkeit fünf Atome Sauerstoff aufgenommen, während die weitere Oxydation nur in der Wärme erfolgt. Berücksichtigt man, dass beim Erhitzen des Pilocarpins mit Brom und Wasser die Bromcarpensäure entsteht, so erscheint die Annahme wohl berechtigt, dass die erste Oxydation der Base in folgendem Sinne verläuft:



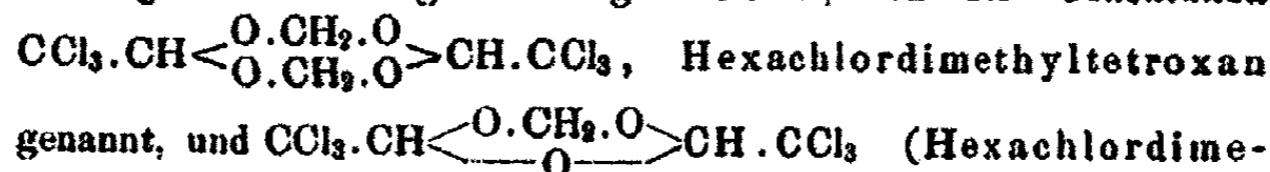
d. h. es entsteht eine Oxycarpensäure, deren alkoholisches Hydroxyl bei der Oxydation mit Brom in Folge der Gegenwart concentrirter Bromwasserstoffsäure durch Brom ersetzt wird, sodass Bromcarpensäure entsteht.

Berücksichtigt man ferner, dass bei der Einwirkung von Barytwasser auf die Bromcarpensäure Ammoniak und Methylamin abgespalten werden und zwar in weit grösserer Menge als die Hälfte des in der Verbindung vorhandenen Stickstoffs beträgt, ausserdem aber, dass bei der Oxydation des Alkaloids mit soviel Kaliumpermanganat, als 9 Atomen Sauerstoff entspricht, man aus den Oxydationsproducten Silberniederschläge erhält, welche nur 0.6—0.8 pCt. Stickstoff enthalten, so scheint der Zweifel, dass das Pilocarpin ein einfaches Pyridinderivat ist, und ebenso die Annahme, dass bei der Oxydation in der Wärme stickstofffreie Säuren entstehen, nicht unbegründet. Hoffentlich sind wir später in der Lage, über die Natur dieser Säuren zuverlässige Mittheilungen machen zu können.

230. A. Pinner: Ueber Verbindungen von Bromal mit
Formaldehyd.

(Eingegangen am 8. Mai.)

Vor etwa zwei Jahren habe ich berichtet¹⁾, dass durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf eine Lösung von Chloralhydrat in Formaldehyd durch Vereinigung von $2\text{CCl}_3\cdot\text{CHO}$ mit einem oder mit zwei Mol. CH_2O sehr beständige, acetalartige Verbindungen unter Ringschliessung entstehen, von der Constitution



genannt, und $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}\left\langle\begin{array}{c} \text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O} \\ \text{O} \end{array}\right\rangle\text{CH}\cdot\text{CCl}_3$ (Hexachlordimethyltrioxin). Ich habe damals verschiedene andere Aldehyde, unter anderen auch Butyrylchloral, welches unverändert bleibt, in den Kreis der Untersuchung gezogen, aber lediglich beim Bromal positive Ergebnisse erhalten, die ich in Folgendem mittheilen möchte. Vorausschicken möchte ich, dass die a. a. O. (S. 1936) erwähnte harzige Substanz, welche ich vermuthungsweise als Dichloralmethylen-glykolat, $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_4$, angenommen habe, sich lediglich als unreines Tetroxanproduct erwiesen hat und dieses sogenannte Glykolat nicht existirt. Ferner ist hervorzuheben, dass die Darstellung von Trichloracetalen aus Chloral mit einwerthigen Alkoholen (verwendet wurden Methyl-, Aethyl- und Propyl-Alkohol) nur äusserst schwer gelingt, und zwar in sehr schlechter Ausbeute mit Hilfe concentrirter Schwefelsäure als Condensierungsmittel²⁾, und dass diese Acetale mit Kalilauge in der Kälte nicht reagiren.

Auch das Bromal liefert nur in schlechter Ausbeute die den Chloralverbindungen entsprechenden beiden Substanzen $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_6\text{O}_4$ und $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}_3$.

Wird Bromalhydrat in der Hälfte seines Gewichts 40-procentiger Formaldehydlösung gelöst und die dreifache Menge concentrirter Schwefelsäure binzugefügt, so scheidet sich ein schweres Oel ab (Bromal), welches sehr langsam bei häufigem tüchtigem Durchschütteln breiig wird. Nach mehrwöchentlichem Stehen wird die Schwefelsäure abgegossen, der Brei durch Waschen mit etwas Wasser vom Bromal, welches durch Ausziehen mit Aether wieder gewonnen werden kann, befreit und der ungelöste Theil durch Auskochen mit Alkohol in zwei Bestandtheile zerlegt, von denen der eine kaum lösliche aus Pyridin oder Ligroin umkrystallisirt werden kann und das Hexabromdimethyltetroxan, $\text{CBr}_3\cdot\text{CH}\left\langle\begin{array}{c} \text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O} \\ \text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O} \end{array}\right\rangle\text{CH}\cdot\text{CBr}_3$, dar-

¹⁾ Diese Berichte 31, 1926.

²⁾ Vergleiche die Anmerkung auf S. 1930 a. a. O.

stellt, während der lösliche Antheil das Hexabromdimethyltrioxin, $\text{CBr}_3\text{.CH} \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH} \cdot \text{CBr}_3$, ist.

Das Hexabromdimethyltetroxan, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6\text{O}_4$, bildet glänzende, farblose Prismen, die erst weit oberhalb 250° schmelzen und durch geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sich auszeichnen.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_6\text{O}_4$. Ber. Br 77.20. Gef. Br 76.54.

Das Hexabromdimethyltrioxin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}_3$, ist in der Wärme in Alkohol, Ligroin etc. ziemlich leicht löslich und schmilzt bei $212\text{--}213^\circ$ unter Aufschäumen.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}_3$. Ber. Br 81.08. Gef. Br 80.28.

Beide Verbindungen verhalten sich vollkommen gleich den entsprechenden Chlorverbindungen. Die Derivate sind nicht näher untersucht worden.

231. Ferdinand Henrich: Ueber das Nitrosoorcain.

[Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 1. Mai.)

Vor mehreren Jahren habe ich eine Methode ausgearbeitet¹⁾, nach der man β -Mononitrosoorcain in reinem Zustande gewinnen kann. Das Wesentlichste dieser Methode bestand darin, dass man die heisse Lösung des Nitrosoorcainkaliums mit heisser, verdünnter Schwefelsäure ansäuerte. Bei ca. 110° wandelte sich diese rothe Modification in die gelbe um. Vor Kurzem berichteten nun Farmer und Hantzsch²⁾, dass sie »durch sehr vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung (des Nitrosoorcains) mit Schwefelsäure« — also nach einer von der meinen principiell nicht verschiedenen Methode — das β -Mononitrosoorcain in sehr reinem Zustande erhalten haben, so dass es »nicht langsam gegen 110° , sondern scharf und ganz unabhängig von der Art des Erhitzens bei 128° in die gelbe Modification« umgewandelt wird. Da ich seit einiger Zeit das Studium des Nitrosoorcains wieder aufgenommen habe³⁾, wiederholte ich meine Versuche zur Darstellung des β -Nitrosoorcains und fand Folgendes. Wenn man die Verbindung nach meinen Angaben darstellt und mit einer Probe der gepulverten Substanz den Umwandlungspunkt im

¹⁾ Diese Berichte 29, 989 und Wiener Monatshefte 18, 160 (1897).

²⁾ Diese Berichte 32, 3108.

³⁾ Diese Berichte 32, 3419.

Schmelzpunktröhrchen bestimmt, so zeigte es sich, dass derselbe meist zwischen 90° und 110° liegt, eierlei, ob man verdünnte oder concentrirte, heisse Lösungen mit viel oder wenig verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Als aber das Schmelzpunktröhrchen nicht mit Pulver, sondern mit ganzen Krystallen der β -Modification beschickt und das Erhitzen von Neuem vorgenommen wurde¹⁾, trat die Umwandlung erst zwischen $126-129^{\circ}$ ziemlich plötzlich ein; sie erfordert aber stets einige Zeit zur Vollendung. Beim weiteren Erhitzen findet meist bei 162° plötzliche Zersetzung unter schwacher Explosion statt. Offenbar wurde durch das Pulverisiren das rothe Nitrosoorcine zum Theil in das gelbe umgewandelt, und in der That fand ich, dass durch anhaltendes Reiben der rothen Modification in einem Mörser, zuletzt nur das Pulver der gelben übrig bleibt.

Das nach meiner Methode dargestellte β -Nitrosoorcine dürfte also ebenso rein sein als dasjenige, welches Farmer und Hantzsch gewonnen haben. In sehr schönen, feurig rubinrothen Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man eine im siedenden Wasserbade erhitzte, wässrige Nitrosoorcinkaliumlösung 1:15 mit zwei Drittel ihres Volumens 20-procentiger Schwefelsäure, welche ebenfalls Wasserbadtemperatur besitzt, mischt und dann bei Zimmertemperatur erkalten lässt. Nach diesem Verfahren wird man stets die reine rothe Modification erhalten, während die Angaben von Farmer und Hantzsch über ihre Darstellungsmethode der Ergänzung bedürftig sind. Ich habe verdünnte und concentrirte alkalische Nitrosoorcineösungen öfters sehr vorsichtig angesäuert und — so lange ich bei Zimmertemperatur arbeitete — stets ein Gemisch von rothem und gelbem Nitrosoorcine erhalten, allerdings habe ich die Versuchsbedingungen nicht in sehr weiten Grenzen variirt.

Sodann haben Farmer und Hantzsch (diese Berichte 82, 3109) bei der Leitfähigkeit des Nitrosoorcins höhere Werthe gefunden als ich. Ihre Constante beträgt im Mittel 0.044, die meine 0.032. Ohne Zweifel sind die Leitfähigkeitsbestimmungen von Farmer und Hantzsch genauer als die meinen; ich habe in der betreffenden Abhandlung auf die Mängel meiner Hülfsmittel wiederholt hingewiesen. Immerhin ist eine so grosse Differenz bei den Werthen der Constanten auffällig.

Nun machten Farmer und Hantzsch ihre erste Leitfähigkeitsbestimmung mit einer Lösung von $v = 128$, während ich mit einer gesättigten Lösung von $v = 457$ anfang. Das rothe Nitrosoorcine ist

¹⁾ In diesem Sinne ist ohne Zweifel auch die betreffende Angabe von Farmer und Hantzsch aufzufassen.

aber wesentlich leichter in Wasser löslich als das gelbe. Löslichkeitsbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

100 ccm Wasser lösen bei 25° ca. 0.03 g gelbes Nitrosoorcins,
100 „ „ „ „ 25° „ 0.24 „ rothes „

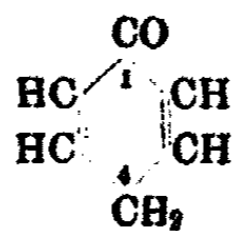
Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass Farmer und Hantzsch die Leitfähigkeit mit einer Lösung des rothen Nitrosoorcins bestimmt haben, während ich eine Lösung der gelben verwendete¹⁾. Freilich könnten sie auch mit einer übersättigten Lösung des α -Nitrosoorcins gearbeitet haben. Es wäre von grossem Interesse, dies zu erfahren, weil der Unterschied in der Leitfähigkeit seine Ursache in der verschiedenen Constitution der Nitrosoorcine haben könnte. Bei Gelegenheit gedenke ich dann die Leitfähigkeit des gelben Nitrosoorcins noch einmal zu bestimmen.

232. Ferdinand Henrich: Ueber die negative Natur ungesättigter Atomgruppen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität in Graz.]

(Eingegangen am 9. Mai.)

Im Jahre 1895 hat W. Marckwald²⁾ die negative Wirkung der Aethylengruppe auf ein benachbartes Methylen am Beispiele des Indens constatirt, die Sache aber nicht weiter verfolgt. Unabhängig von ihm habe ich 1898 am chemischen Verhalten des Orcins und Resorcins dieselbe Wirkung abgeleitet und sie beim Glutaconsäureester nachgewiesen³⁾. Schon damals wurde auf die allgemeine Bedeutung dieser Reaction hingewiesen und die Vermuthung ausgesprochen, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol wahrscheinlich deshalb Chinonoxim gebildet wird, weil sich in der tautomeren Form des Phenols



das Ringkohlenstoffatom Nr. 4 zwischen den zwei negativen Aethylengruppen befindet. Stützpunkte hierfür sollten durch das Studium des Esters



¹⁾ Wiener Monatshefte 18, 155 etc.

²⁾ Diese Berichte 28, 1501.

³⁾ Diese Berichte 31, 2103.

gewonnen werden¹⁾. Diese Absicht konnte aber bisher wegen anderer dringender Arbeiten nicht zur Ausführung gebracht werden. Kürzlich ist nun von J. Thiele²⁾ und W. Wislicenus³⁾ beim Cyclopentadien, Inden und Fluoren auch die Reactionsfähigkeit der Methylengruppe in der Atomgruppierung:



bewiesen worden.

Vor einem Jahre habe ich sodann abgeleitet⁴⁾, dass allen ungesättigten Atomgruppierungen eine gewisse negative Wirkung zukommt. Auch diese Ansicht hat inzwischen neue Bestätigungen erfahren⁵⁾. Schon V. Meyer⁶⁾ prüfte am Beispiele des Phenylbenzylsulfons:



ob die Sulfongruppe die benachbarte Methylengruppe in ähnlicher Weise beeinflusst, wie die Kohlenoxydgruppe im Desoxybenzoïn. Er fand aber, dass sich das oben genannte Sulfon den typischen Reactionen gegenüber vollkommen indifferent⁷⁾ verhält. Michael gelang es indessen, die Reactionsfähigkeit der Methylengruppe im Phenylsulfonessigeste nachzuweisen⁷⁾, und Autenrieth und Wolff⁸⁾ sowie Kötze⁹⁾ zeigten die »Beweglichkeit der Wasserstoffatome« in cyclischen Sulfonen mit der Atomgruppierung



Eine Bemerkung von A. Hantzsch und H. Kissel¹⁰⁾ muss nun aber den Anschein erwecken, dass die von mir entwickelten Ansichten über die negative Natur ungesättigter Atomgruppen mit denjenigen im Widerspruch stehen, welche Nef in die Chemie eingeführt und Hantzsch z. Th. adoptirt und erweitert hat. Ich glaube nachweisen zu können, dass sich das Resultat meiner theoretischen Betrachtungen sehr gut mit diesen neueren Ansichten in Einklang bringen lässt.

Es handelt sich um die Thatsache, dass die Wasserstoffatome einer Methylengruppe, die sich neben sogen. negativen Gruppen befindet, bei einer Anzahl von Reactionen durch andere Atomgruppen ersetzt werden. Ueber diese Thatsache ist eine Meinungsver-

¹⁾ Wiener Monatshefte 20, 539.

²⁾ Diese Berichte 33, 666 und 851: vergl. auch Thiele's theoretische Ansichten, Ann. d. Chem. 306, 115 (1899). ³⁾ Diese Berichte 33, 771.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 668.

⁵⁾ Vergl. Franz Sachs: »Ueber Condensationen von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten«, diese Berichte 33, 961.

⁶⁾ Diese Berichte 20, 2947. ⁷⁾ Vergl. Journ. f. prakt. Chem. 60, 96.

⁸⁾ Diese Berichte 32, 1381. ⁹⁾ Diese Berichte 33, 1120.

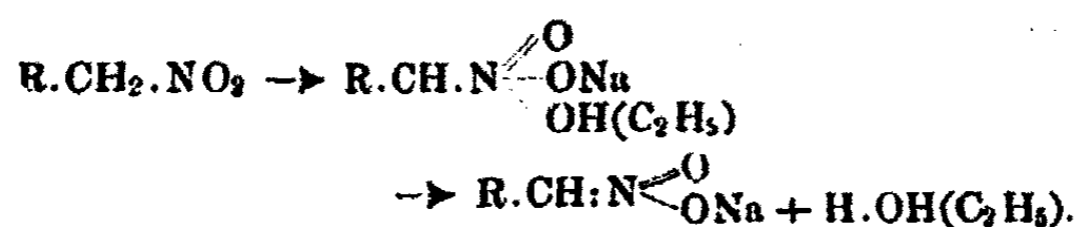
¹⁰⁾ Diese Berichte 32, 3147.

schiedenheit nicht möglich und sie bildete den Ausgangspunkt meiner theoretischen Betrachtungen. Der Streit bewegt sich vielmehr um die Ursache jener Ersetzbarkeit und diese war für meine Entwicklungen nicht von Bedeutung. In Bezug auf die Ursachen jener Ersetzbarkeit stehen zwei Theorien einander gegenüber. Die ältere nimmt an, dass die negativen Gruppen in einer uns räthselhaften Weise jene Wasserstoffatome »auflockern«, sodass sie nicht mehr so fest am Kohlenstoffatom gebunden sind und dadurch leichter »ausgetauscht« werden. Nach der neueren Theorie sind die Wasserstoffatome solcher Methylengruppen an sich reactionsunfähig, wie von Hantzsch und Kissel beim echten Phenylnitromethan gezeigt wird. Jene Wasserstoffatome sind nur im Stande, mit Atomgruppen, welche am benachbarten Kohlenstoffatom hängen, in ähnlicher Weise unter Bildung einer Doppelbindung auszutreten, wie z. B. Bromwasserstoff aus der Atomgruppierung:



Die wirkliche Reactionsfähigkeit kommt vielmehr der tautomeren Form (Isonitro- resp. Enol-Form) zu. Nach der neuen Theorie ist die Reactionsfähigkeit der fraglichen Wasserstoffatome also nur eine scheinbare, resp. indirecte und dadurch hervorgerufen, dass entweder statt der echten Nitroverbindung (Ketoform) die tautomere Isonitroverbindung (Enolform) vorliegt, oder dass die Erstere unter dem Einflusse der Reactionsbedingungen in die Letztere übergeht.

Bei diesem Uebergange der Keto- in die Enol-Form nimmt man ganz allgemein an, dass sich z. B. Na.OH oder Na.OC₂H₅ zunächst an die negative Gruppe anlagern und dass dann H.OH oder HO.C₂H₅ unter Inanspruchnahme der Wasserstoffatome der beeinflussten Methylengruppe abgespalten wird. Hantzsch und Kissel formuliren z. B. den Uebergang von echtem Phenylnitromethan in Isophenylnitromethan in folgender Weise¹⁾:



Es sind somit nach der neuen Theorie auch die echten Nitro-körper (und die ihnen entsprechenden Ketoformen) unter den üblichen Reactionsbedingungen reactionsfähig, aber den primären Angriffspunkt bilden nicht jene Wasserstoffatome, sondern die negativen Gruppen²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3137.

²⁾ Thiele's Annahme von Partialvalenzen bei mehrfach gebundenen Atomgruppen macht diese Reactionsfähigkeit sehr anschaulich.

Dieser Angriff beruht immer auf einer Addition an die negative Gruppe, und das setzt voraus, dass die negative Gruppe eine ungesättigte Gruppe ist. Nun habe ich aber (Ber. 32, 668) abgeleitet, dass negative Gruppen stets ungesättigte Gruppen sind. Dies Resultat meiner theoretischen Betrachtungen hatte ich in dem Satze zusammengefasst: »Es scheint somit für ein negatives Radical charakteristisch — ja für sein Zustandekommen bestimmend — zu sein, dass in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, z. B. doppelt oder dreifach gebunden, vorkommen.«

Dies Resultat ist geeignet, der neuen Theorie eine viel weitere Basis zu schaffen, als sie bisher besass, und muss dazu auffordern, alle mehrfach gebundenen Atomgruppen, z. B. auch CH:N . u. A. im Sinne der Theorie zu prüfen.

Meine Gesetzmässigkeiten habe ich allerdings damals im Sinne der alten Theorie abgeleitet, indessen mit allem Vorbehalt, denn S. 672 heisst es bei den Metallsalzen ausdrücklich, dass »die Frage, ob das Metall an Kohlenstoff oder Sauerstoff etc. gebunden ist«, offen bleiben soll. In einer im August letzten Jahres erschienenen Untersuchung: »Ueber den Glutaconsäureester I«¹⁾, sind die Formeln ebenfalls im Sinne beider Theorien gegeben.

Ohne mich für die Alleinberechtigung der einen oder anderen Theorie aussprechen zu wollen, möchte ich betonen, dass im Sinne der von mir gegebenen Definition der negativen Gruppen die Thatsache, dass z. B. die Wasserstoffatome des Methylchlorids und andere ähnliche Verbindungen nicht »ersetzbar« sind, eine natürliche Erklärung finden würde.

293. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.

(1. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

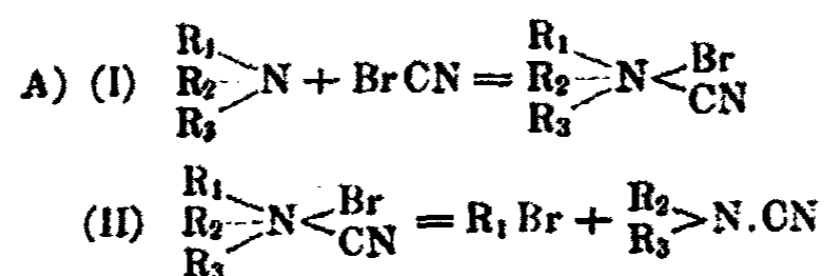
(Eingegangen am 10. April.)

Während das Verhalten tertiärer Amine gegen Halogenalkylverbindungen schon seit längerer Zeit eingehend untersucht worden ist, scheint man über das Verhalten dieser Basen gegen Halogencyanverbindungen noch gar nichts zu wissen. Nachdem ich mich durch einige Vorversuche von der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit der verschiedensten Nitrilbasen gegen Halogencyan überzeugt hatte, unter-

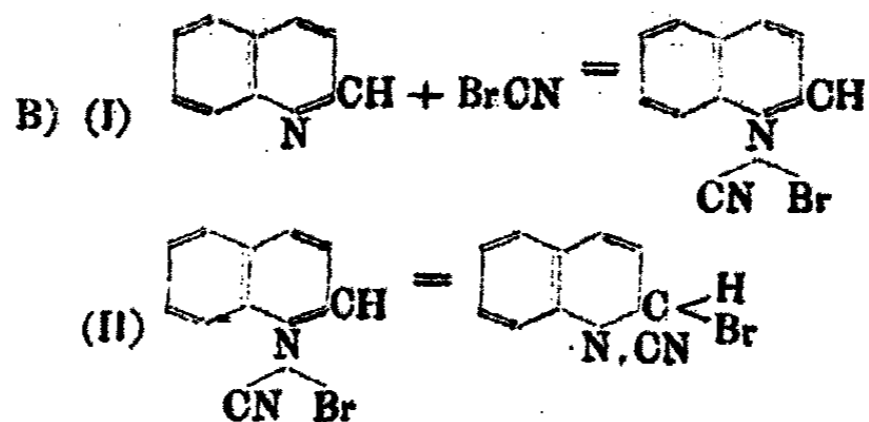
¹⁾ Wiener Monatshefte 20, 539 (1899).

nahm ich es, die hier stattfindenden Reactionen in grösserem Umfange zu prüfen, und wählte zu diesem Zweck das nach der Methode von Scholl¹⁾ in grösseren Mengen und sehr grosser Reinheit zugängliche Bromcyan.

Das Ergebniss der bis jetzt mit verschiedenen tertiären Aminen angestellten Versuche ist nun, dass die Reactionsfähigkeit gegen Bromcyan eine sehr allgemeine ist und sowohl bei ringförmigen, wie offenen Aminen, bei solchen mit sauerstofffreien, wie auch mit sauerstoffhaltigen Kohlenstoffketten vorhanden ist. Die Intensität, mit welcher die einzelnen Amine reagiren, ist, wie gleich weiter ausführlich erörtert werden soll, recht verschieden, der Verlauf der Reaction ist aber stets derselbe. Die Reaction verläuft anscheinend in allen Fällen in zwei Phasen: Zunächst bildet sich unter Anlagerung des Bromcyans an das tertiäre Amin ein Derivat des fünfwerthigen Stickstoffs. Dies Product zu fassen, gelang bis jetzt allerdings kein einziges Mal, doch liess sich in einigen Fällen seine intermediäre Bildung wahrnehmen: beim Zusammenbringen der ätherischen Lösungen von Base und Bromcyan, oder auch beim directen Auflösen des Bromcyans in der Base lässt sich manchmal deutlich die Bildung eines voluminösen, festen Körpers beobachten, der bei guter Kühlung einige Zeit bestehen bleibt, dann aber allmählich unter Auflösung, resp. Schmelzung verschwindet. Von den in dieser Mittheilung beschriebenen, offenen Aminen sind es die aliphatischen, die diese Erscheinung recht deutlich zeigen, ausserdem, wie hier vorgreifend bemerkt werden soll, das Chinolin. Dass eine Anlagerung auch dort stattfindet, wo das directe Additionsproduct nicht beobachtet werden konnte, zeigt nun der weitere Verlauf der Reaction, der in allen Fällen der gleiche ist und zu Producten führt, die als Spaltungstücke einer primär entstandenen Verbindung des fünfwerthigen Stickstoffs aufgefasst werden müssen. Diese zweite Phase der Reaction führt nämlich bei offenen Aminen zur glatten Bildung von disubstituirten Cyanamiden und Bromalkyl, bei ringförmigen Aminen (z. B. beim Chinolin), über welche bei einer späteren Gelegenheit berichtet werden soll, zu Körpern, die das Cyan am Stickstoff, das Brom dagegen am Kohlenstoff enthalten. In beiden Fällen lassen sich die beiden Phasen der Reaction durch ganz analoge Formeln ausdrücken:



¹⁾ Diese Berichte 29, 1822.



und zusammenfassend lässt sich ganz allgemein sagen, dass die bei der Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Stickstoffbasen zunächst entstehenden labilen Additionsproducte eine derartige Spaltung erleiden, dass die Brom-Stickstoff- und eine der ursprünglichen Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen gelöst werden, wobei sich das Brom an den Kohlenstoff begiebt und der Stickstoff wieder dreiwertig wird. Nachdem dieser Gang der Reaction an mehreren Beispielen festgelegt worden war, ergaben sich für eine weitere Untersuchung zwei Gesichtspunkte, die in den Vordergrund des Interesses traten.

Wenn die Reaction über ein Additionsproduct hinwegführt, so muss, da das Zustandekommen des Letzteren direct an räumliche Verhältnisse gebunden ist, ihre Intensität abhängig sein von der Natur des Amins, von der Grösse und Verzweigung seiner Kohlenstoffketten. Namentlich war voranzusehen, dass die Anhäufung von Phenylgruppen um das Stickstoffatom herum auf die Geschwindigkeit, eventuell das völlige Ausbleiben der Reaction von grossem Einfluss sein müsse. Die Erforschung dieser Verhältnisse bildete die eine Aufgabe dieser Untersuchung.

Eine zweite wichtige Frage, die auf experimentellem Wege beantwortet werden musste, war, ob die Spaltung der primär entstehenden Additionsproducte eine mehr zufällige oder bestimmten Gesetzen unterworfen ist, d. h. ob bei Anwesenheit verschiedener Radicale am Stickstoff immer ein bestimmtes vom Stickstoff losgelöst wird und sich mit dem Brom verbindet.

Eine vollständige Aufklärung der beiden Fragen kann naturgemäss erst an der Hand eines umfangreichen Materials erfolgen. Die vorliegende Mittheilung, welche das erste Kapitel der Untersuchung bildet, enthält Beobachtungen über das Verhalten folgender Basen gegen Bromcyan:

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| 1. Methyl-Dipropylamin, | 2. Aethyl-Dipropylamin, |
| 3. Tripropylamin, | 4. Dimethylanilin, |
| 5. Methyl-Aethylanilin, | 6. Diäthylanilin, |
| 7. Methyl-Propylanilin, | 8. Aethyl-Propylanilin, |
| 9. Dipropylanilin, | 10. Methyl-Diphenylamin, |
| 11. Triphenylamin, | 12. Tribenzylamin. |

Ausserdem wurde noch vergleichshalber das Diphenylamin mit in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die Untersuchung ergab nun Folgendes.

Die Reaktionsfähigkeit der Amine steht in der That in sehr engem Zusammenhang mit der Art und Grösse ihrer Kohlenstoffketten.

Genau messende Versuche über die Geschwindigkeit der Reaction sind allerdings nicht ausgeführt worden, und es dürfte wohl die Ausarbeitung einer hierfür geeigneten exacten Methode mit ziemlich grossen Schwierigkeiten verknüpft sein. Doch lassen sich Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Frage schon aus der Intensität gewinnen, mit der die Reaction beim Zusammenbringen von Base und Bromcyan (mit oder ohne Verdünnungsmittel) eintritt. Es zeigt sich dabei, dass die rein aliphatischen Basen mit Bromcyan am allerbestigsten reagiren. Methyl-Dipropyl-, Aethyl-Dipropyl- und Tripropyl-Amin lösen auch bei guter Eiskochsalzkühlung das Bromcyan fast momentan auf unter Bildung der additionellen Verbindungen, die dann mit nahezu gleicher Geschwindigkeit zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Bringt man die Componenten in ätherischer Lösung zusammen, so scheint die Bildung des Additionsproductes beim Tripropylamin etwas langsamer, als bei den beiden anderen Basen zu erfolgen, doch lässt sich hierbei der Vorgang wegen einer später zu erwähnenden Nebenreaction nicht ganz bequem beobachten. Die aromatischen Amine mit einem Phenylrest reagiren schon viel langsamer. In ätherischer Lösung tritt die Reaction nur äusserst langsam ein; beim directen Zusammenbringen der Componenten bei Zimmertemperatur löst sich das Bromcyan langsam auf, und unter schwacher Erwärmung beginnt die Reaction, die erst nach einigem Stehen (bis zu mehreren Tagen) beendet ist. Von den dieser Reihe angehörenden Aminen reagirt das Dimethylanilin verhältnissmässig am energischsten. Durch Vergrösserung der Alkylgruppen wird die Reaction träger und erreicht ihr Minimum beim Dipropylanilin. (In hohem Grade auffallend ist, wie hier beiläufig erwähnt sei, dass das Diisopropylanilin, bei dem wegen der Verzweigung der beiden Kohlenstoffketten in allernächster Nähe des Stickstoffs eine noch geringere Intensität der Reaction zu erwarten wäre, in Wirklichkeit energischer, als das Dipropylanilin zu reagiren scheint¹⁾.) Die Anwesenheit von mehr als einer Phenylgruppe am Stickstoff scheint das Reaktionsvermögen gegen Bromcyan ganz aufzuheben: Weder Methyl-Diphenyl-, noch Triphenyl-Amin konnten mit Bromcyan selbst bei Anwendung höherer Temperaturen in Reaction gebracht werden.

¹⁾ Der Versuch mit Diisopropylanilin soll nächstens im Zusammenhang mit anderen isopropylhaltigen Aminen, deren Untersuchung noch nicht ganz abgeschlossen ist, beschrieben werden.

Das Diphenylamin dagegen kann noch trotz der Anwesenheit zweier Benzolreste, wenn auch ziemlich schwierig, mit Bromcyan reagiren. Dass die unmittelbare Nachbarschaft der Phenylgruppen am Stickstoff erforderlich ist, um die Reactionsfähigkeit zum Verschwinden zu bringen, ist daraus ersichtlich, dass der durch das Zwischenschieben von Methylengruppen im Triphenylamin resultirende Körper, das Tribenzylamin, zur Reaction wieder befähigt ist. Allerdings ist er in Bezug auf die Energie, mit welcher er reagirt, nicht den aliphatischen, sondern den aromatischen Aminen zur Seite zu stellen: In ätherischer Lösung ist erst nach wochenlangem Stehen etwas von der Reaction zu merken, und nur beim Erhitzen mit Bromcyan im zugeschmolzenen Rohr ist die Reaction in verhältnissmässig kurzer Zeit beendet.

Aus Allem ergiebt sich, dass, soweit nach den bisherigen Versuchen zu urtheilen ist, die Reaction tertiärer Amine mit Bromcyan in analoger Weise von den Kohlenstoffketten abhängt, wie dies bei der Bildung von Tetraalkylhalogenammoniumverbindungen aus tertiären Basen und Halogenalkylen der Fall ist¹⁾.

In Bezug auf die zweite Frage, die Art der Spaltung von Aminen mit verschiedenen Radicalen betreffend, ergab sich aus der bisherigen Untersuchung eine ganz allgemeine Gesetzmässigkeit. Es wird, soweit die Radicale Phenyl, Methyl, Aethyl und *n*-Propyl in Betracht kommen, stets das kleinste in Form von Bromalkyl abgespalten und ein disubstituirtes Cyanamid gebildet, welches die beiden grösseren enthält. So liefern z. B. Aethyl- und Methyl-Dipropylamin Methyl- resp. Aethyl-Bromid neben demselben Dipropylcyanamid $(C_3H_7)_2N.CN$, welches auch aus Tripropylamin (neben Propylbromid) entsteht. Methyl-äthylanilin liefert dasselbe Aethyl-Phenylcyanamid, $(C_6H_5)(C_2H_5)N.CN$, welches aus Diäthylanilin entsteht, Methyl-Propyl-, Aethyl-Propyl- und Dipropyl-Anilin liefern neben Brommethyl, resp. Bromäthyl und Brompropyl dasselbe Propylphenylcyanamid, $(C_6H_5)(C_3H_7)N.CN$. Man hat es also in der Hand, mit Hülfe von Bromcyan in einem tertiären Amin das kleinste Radical durch Cyan zu ersetzen²⁾.

Die Reaction zwischen tertiären Basen und Bromcyan verläuft in den allermeisten Fällen glatt und liefert, falls der Versuch nicht vorzeitig abgebrochen wird, nahezu quantitative Ausbeuten an den theoretisch zu erwartenden Körpern. In einigen Fällen jedoch tritt eine

¹⁾ Vergl. insbesondere die Zusammenstellung darüber in Wedekind's »Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs«. Leipzig 1899.

²⁾ Wenn neben dieser Spaltung noch eine andere stattfindet, so geschieht dies jedenfalls in so untergeordnetem Maasse, dass sie bei den von mir in den Versuchen angewandten Quantitäten (ca. 10 g Base) nicht nachgewiesen werden konnte.

Nebenreaction ein, die sich aus der Betrachtung der Reaktionsgleichungen [A (I) u. (II)] voraussehen lässt: da nämlich die Anlagerung von Bromcyan und die Spaltung der Ammoniumbromcyanverbindung eine gewisse Zeit erfordert, so wird sich bald, nachdem die Reaction eingetreten ist, neben dem durch die Reaction erzeugten Bromalkyl in dem Reaktionsgemisch noch eine gewisse Menge des unangegriffenen Amins vorfinden, und es ist in einigen Fällen die Bildung tetraalkylierter Ammoniumbromide durch directe Vereinigung der Componenten zu erwarten. In welchen Fällen diese Körper in messbaren Mengen gebildet werden, liess sich a priori nicht voraussehen. Denn ihre Bildung ist, wie leicht ersichtlich ist, an die Frage geknüpft: in welchem Verhältniss stehen zu einander die Geschwindigkeiten, mit welchen das betr. Amin mit Bromcyan und dem Bromalkyl reagirt? Verläuft die erste Reaction schnell, die zweite langsam, so lässt sich die Bildung höchstens minimaler Mengen des alkylirten Ammoniumbromids erwarten; beim umgekehrten Verhältniss der Geschwindigkeiten muss verhältnissmässig viel von dem Körper gebildet werden. Da nun keine dieser beiden Reactionen bis jetzt genau auf ihre Geschwindigkeit hin untersucht worden ist¹⁾, so waren von vornherein für die Entscheidung der Frage keinerlei Anhaltspunkte vorhanden und der directe Versuch musste an die Stelle einer rechnerischen Ueberlegung treten. Es zeigte sich, dass die Bildung krystallisirter bromhaltiger Stickstoffverbindungen bei den folgenden Basen eintritt: Tripropylamin, Aethyl-Dipropylamin, Methyl-Dipropylamin, Dimethylanilin und Tribenzylamin. Die nähere Untersuchung ergab, dass nur bei Dimethylanilin ein tetraalkylirtes Ammoniumbromid sich gebildet hatte. Die anderen festen Abscheidungen bestanden sämmtlich nur aus den bromwasserstoffsäuren Salzen der betreffenden Basen. Für ihre Bildung fehlt es noch vorläufig an einer ganz einwandfreien Erklärung. Da die Anwesenheit secundärer Basen bei sämmtlichen Versuchen ausgeschlossen war, so glaube ich, dass ihre Entstehung auf irgend welche geringfügigen Zersetzungserscheinungen zurückzuführen ist, die durch eine locale Erhöhung der Temperatur des Reaktionsgemisches veranlasst werden konnten. Dafür spricht z. B. der Umstand, dass ihre Menge bei verschiedenen Versuchen in ziemlich weiten Grenzen variierte und sowohl von der mehr oder minder guten Kühlung, wie auch von der Art des Zusammenbringens der Componenten abhängt. Sie entstehen in kleinerer Menge, wenn das Amin zum Bromcyan, als wenn umgekehrt das Bromcyan zum Amin zugefügt wird.

¹⁾ Auf meine Anfrage wurden mir von Hrn. Prof. Menschutkin freundlichst einige Resultate mitgetheilt, die er bei seiner, noch nicht veröffentlichten Untersuchung über die Einwirkung von Jodalkylen auf alkylirte Aniline erhalten hat. (Vergl. weiter unten.)

Dann liesse sich also der Schluss ziehen, dass von allen bis jetzt untersuchten Basen, mit Ausnahme des Dimethylanilins, die Geschwindigkeit, mit welcher unter den gegebenen Bedingungen Bromalkyl angelagert wird, sehr klein ist im Vergleich zu der Geschwindigkeit, mit welcher das Bromcyan einwirkt.

Nur beim Dimethylanilin stehen die Geschwindigkeiten einander nahe, und zwar verhalten sie sich wie aus weiter unten mitgetheilten Zahlen ersichtlich ist, etwa wie 2:3. Dass beim Diäthylanilin keine wägbaren Mengen von Phenyltriäthylammoniumbromid gebildet werden, führt uns zum Schluss, dass der Ersatz der zwei Methylgruppen durch zwei Aethylreste die Bromcyanreaction nur wenig beeinflusst, die Anlagerung von Bromalkyl dagegen verhältnissmässig stark. Damit stimmt einerseits die Beobachtung, dass die Intensität, mit der Bromcyan auf Diäthyl- und Dimethyl-Anilin einwirkt, nicht allzu verschieden ist, andererseits die Angabe von Menschutkin¹⁾, dass Jodäthyl auf Dimethylanilin 10-mal schneller, als auf Diäthylanilin einwirkt; denn dann muss eine noch grössere Differenz zwischen der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylanilin und derjenigen von Jodäthyl auf Diäthylanilin vorhanden sein, und der Ersatz des Jods durch Brom dürfte sie wohl noch verstärken. Wenn also, aus Mangel an entsprechenden Angaben, die Bildung oder Nichtbildung wegbarer Mengen von tetraalkylirten Ammoniumbromiden bei der Bromcyanreaction sich nicht voraussagen lässt, so können umgekehrt aus dem Verlauf der Reaction selbst Schlüsse gezogen werden auf das Verhältniss, in welchem die Geschwindigkeiten der Bromcyan-Reaction und der Addition von Bromalkyl zu einander stehen. Selbstverständlich beziehen sich diese Schlüsse nur auf das gegebene Medium und können bei abgeänderten Versuchsbedingungen auch eine ganz andere Gestalt annehmen.

An die vorstehend geschilderten Verhältnisse schliessen sich nun einige Betrachtungen theils rein theoretischer, theils mehr praktischer Natur.

Aus dem Verlauf der Reaction mit Bromcyan folgt, dass gleichzeitige Anwesenheit von Brom und Cyan am fünfwerthigen Stickstoff einen — bei gewöhnlichen Bedingungen — ausserordentlich labilen Complex repräsentirt, der nur bei tieferen Temperaturen etwas beständiger zu sein scheint. Da wir Cyan unzweifelhaft zu den sogenannten negativen Radicalen zählen müssen, so haben wir hier also einen speciellen Fall der ganz allgemeinen Regel, nach welcher fünfwerthige Stickstoffverbindungen mit zwei Radicalen von negativem Charakter im Allgemeinen unbeständig sind²⁾. Es sei hier z. B. auf

¹⁾ Vergl. Anmerkung auf S. 1443.

²⁾ Vergl. z. B. Lachman, diese Berichte 33, 1037.

die interessanten Mittheilungen Bamberger's¹⁾ über die Additionsproducte von schwefliger Säure, salpetriger Säure, Formaldehyd und Jodmethyl an Dimethylanilinoxyd hingewiesen: alle diese Körper, die neben dem Hydroxyl noch eine negative Gruppe am Stickstoff tragen, sind ja so unbeständig, dass, wie auch in unserem Fall, nur ihre vorübergehende Bildung beobachtet und erst die weiteren Umwandlungsproducte gefasst werden konnten.

Wie tiefgreifend der Charakter einer Ammoniumverbindung durch das Eintreten einer Cyan-Gruppe modificirt wird, zeigt sich, wenn man ausser der Beständigkeit auch noch die Art der Spaltung in's Auge fasst. Tetraalkylhalogenammoniumverbindungen können, wie vor längerer Zeit Claus²⁾ gezeigt hat, durch Kochen mit Alkali derart gespalten werden, dass neben dem Halogen der grössere von den vorhandenen Alkylresten austritt: wird ein Alkyl durch Cyan ersetzt, so tritt, wie die vorliegende Untersuchung lehrt, immer eine derartige Spaltung ein, dass der Stickstoff das Halogen nebst dem kleinsten der vorhandenen Alkyle verliert.

Der ganze Charakter des Complexes wird demnach tiefgreifend verändert.

Von praktischem Interesse dürfte die nunmehr festgestellte Thatsache sein, dass man es mit Hilfe der Bromcyanreaction in der Hand hat, in einem tertiären Amin das kleinste Radical durch Cyan zu ersetzen, oder, da Letzteres (durch saure Mittel) sich leicht verseifen lässt, einen bequemen Abbau tertiärer Amine zu secundären erreichen kann³⁾. Diese Reaction verspricht für einzelne Alkaloïd-Basen von Bedeutung zu werden, und es sollen demnächst einige Versuche nach dieser Richtung in Angriff genommen werden. Ich möchte daher an die Fachgenossen die Bitte richten, mir die Ausdehnung der Untersuchung nach dieser Seite für einige Zeit zu überlassen.

Experimenteller Theil.

Die zu den Versuchen verwendeten Amine wurden theils von Kahlbaum bezogen, theils synthetisch hergestellt. Vor der Verwendung wurden sie jedesmal sorgfältig auf Abwesenheit von secundären Basen geprüft. Die Reaction mit Bromcyan wurde theils durch Ver-

¹⁾ Diese Bericht. 32, 1882.

²⁾ Diese Berichte 17, 1324 und 19, 2785.

³⁾ Ob die Reaction — durch Anwendung auf disubstituirt Cyanamide — auch den Abbau secundärer Basen zu primären gestalten wird — scheint nach vorläufigen Versuchen unwahrscheinlich. Auch theoretisch ist das Ausbleiben der Reaction zu erwarten, denn dieselbe müsste über ein Stickstoffderivat mit drei negativen Substituenten führen.

mischen der ätherischen Lösungen der Componenten (in der Regel im molekularen Verhältniss) bei gewöhnlicher Temperatur, theils durch Zusammenbringen der Componenten ohne Lösungsmittel und Stehenlassen bei Zimmertemperatur, theils schliesslich durch Erhitzen auf höhere Temperatur im verschlossenen Gefäss — wie dies bei den einzelnen Aminen genauer ausgeführt ist — vorgenommen. Die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes geschah dann meist in derselben Weise: die Reactionsmasse wurde in ein Destillirkölbchen gebracht und zunächst das Bromalkyl nebst geringen Mengen des unverbrauchten Bromcyans abdestillirt. Das Destillat wurde mit Wasser und etwas Alkali geschüttelt, das Bromalkyl von der wässrigen Schicht getrennt und sein Siedepunkt bestimmt. Auf diese Weise konnten Aethyl- und Propyl-Bromid bequem nachgewiesen werden. Brommethyl liess sich bei den nicht grossen Mengen Base (5–10 g), mit denen in der Regel die Versuche angestellt wurden, trotz guter Kühlung der Vorlage nicht in greifbarer Menge fassen, und für den Verlauf der Reaction war dann nur die Natur des gebildeten Cyanamids maassgebend.

Nach Entfernung des Bromalkyls wurde weiter im Vacuum destillirt, wobei das gebildete Cyanamid nebst geringen Mengen der unverbrauchten Ausgangsbasis überging. Das Destillat wurde zur Entfernung der Letzteren mit verdünnter Säure geschüttelt und lieferte nach dieser Behandlung in der Regel ein constant siedendes Präparat. Zwecks weiterer Identificirung wurden die Cyanamide theils zu den secundären Aminen verseift, theils durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösungen mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in die Sulfharnstoffe dieser Amine übergeführt.

Tripropylamin, Aethyldipropylamin, Methylpropylamin.

Tripropylamin wurde von Kahlbaum bezogen, Aethyl- und Methyl-Dipropylamin wurden aus Dipropylamin hergestellt. Die beiden Basen sind vor einiger Zeit von Passon¹⁾ durch Behandeln wässriger Dipropylaminlösungen mit äthyl- resp. methyl-schwefelsaurem Kalium erhalten worden. Bequemer und schneller, wenn auch auf nicht so wohlfeile Weise, kommt man zum Ziel durch Anwendung von Jodäthyl resp. Jodmethyl als Alkytirungsmittel. Aus den von Menschutkin in seiner Arbeit über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine²⁾ angegebenen Beobachtungen über ähnliche Fälle liess sich voraussehen, dass die Alkytirung hier wesentlich nach der Gleichung verlaufen würde:



und dass man bei Anwendung zweier Moleküle Base auf ein Molekül Jodalkyl ein ziemlich reines Product bekommen müsste. Der Vor-

¹⁾ Diese Berichte 24, 1680. ²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 17, 193.

sich bestätigte diese Voraussetzung. Mischt man zwei Mol.-Gew. Dipropylamin mit einem Mol.-Gew. Jodäthyl (wobei man ohne Verdünnungsmittel arbeiten kann) oder Jodmethyl (wobei man zweckmässig wegen der etwas heftigen Reaction mit Benzol verdünnt), so ist nach einigem Stehen die Reaction in dem angegebenen Sinne beendet: das jodwasserstoffsäure Dipropylamin löst man durch Zusatz von Wasser, trennt die nicht-wässrige Schicht, schüttelt die gebildeten tertiären Basen durch verdünnte Schwefelsäure aus, entfernt kleine Mengen von Dipropylamin durch Nitrosirung und übersättigt die saure Lösung mit Alkali. Die abgeschiedenen tertiären Amine werden getrocknet und fractionirt. Das Aethyldipropylamin siedet — abgesehen von einem kleinen Vorlauf — bei 128–130° (nach Passon bei 134°), das Methyl-dipropylamin der Hauptmenge nach bei 113–114° (nach Passon bei 117°). Man erhält aus 20 g Dipropylamin (dessen Hälfte aus der Lösung des Jodhydrats zurückgewonnen werden kann) 8–10 g tertiäre Base.

Tripropyl-, Aethyl-Dipropyl- und Methyl-Dipropyl-Amin reagiren mit Bromcyan sehr heftig. Nur bei guter Kühlung kann man Letzteres in kleinen Portionen zu den Basen direct hinzufügen. Es geht dabei das Bromcyan in Lösung und es scheidet sich ein weisser Körper aus; derselbe hält sich aber nicht lange, und schon nach kurzer Zeit ist die Reaktionsmasse in eine gelbe Flüssigkeit verwandelt; dabei bleibt aber stets eine kleine Menge eines festen, weissen Körpers zurück (das gleich zu erwähnende Bromhydrat der betreffenden Base), dessen Menge auf Zusatz von Aether vergrössert wird, sodass es den Anschein hat, als bliebe etwas in der Reaktionsflüssigkeit gelöst. Die Flüssigkeiten werden zunächst im Wasserbade erwärmt, wobei Methyl-, Aethyl- und Propyl-Bromid abdestilliren. Die beiden Letzteren wurden durch Geruch und Siedepunkt (38–40° und 71°) als solche erkannt. Der Rückstand wird im Vacuum weiter destillirt und liefert in allen drei Fällen das bei 20 mm bei 95° siedende Dipropylcyanamid, $(C_3H_7)_2N.CN$, aus dem dann der bei 67° schmelzende *as*-Dipropylsulfoharustoff, $(C_3H_7)_2N.CS.NH_2$, erhalten wird.

Die bei der Reaction in fester Form abgeschiedenen Körper treten, wie schon erwähnt, je nach den Versuchsbedingungen in verschiedener Menge auf. Die grösste Abscheidung findet beim Methyl-dipropylamin, welches mit Bromcyan am heftigsten reagirt, statt, die kleinste beim Tripropylamin. Nach dem Auswaschen mit Aether werden sie auf Thon gebracht und im Exsiccator getrocknet. Sie sind bromhaltig, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und können durch Füllen der alkoholischen Lösungen mit Aether rein erhalten werden. Auch bei längerem Verweilen im Exsiccator fühlen

sie sich noch etwas feucht an. Den Analysen zu Folge haben wir es hier mit den Bromhydraten der drei tertiären Basen zu thun:

1. Tripropylamin (Schmp. 187°).

| |
|--|
| 0.1286 g Substanz = 5.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Silberlösung, entsprechend 35.77 pCt. Br |
| 0.1202 » » = 5.35 » » » 35.61 » » |
| Ber. für $(C_3H_7)_3N.HBr$ 35.71 » » |
| » » $(C_3H_7)_3N.Br$ 30.07 » » |

2. Aethyl-Dipropylamin

(sintert bei 170° zusammen und ist bei 196° geschmolzen).

| |
|---|
| 0.1606 g Substanz = 7.72 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Ag-Lösung, entsprechend 38.45 pCt. Br |
| Ber. für $(C_3H_7)_2N(C_2H_5).HBr$ 38.09 » » |
| » » $(C_3H_7)_2N(C_2H_5)_2Br$ 33.61 » » |

3. Methyl-Dipropylamin (Schmp. 193°).

| |
|--|
| 0.1585 g Substanz = 8.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Ag Lösung 40.89 pCt. Br |
| 0.1692 » » = 8.63 » » » 40.81 » » |
| Ber. für $(C_3H_7)_2N(CH_3).HBr$ 40.81 » » |
| » » $(C_3H_7)_2N(CH_3)_2Br$ 38.09 » » |

Auf 1 g Base wird beim Methyldipropylamin 0.3—0.5 g bromwasserstoffsäures Salz, beim Aethyldipropylamin etwa 0.3 g, beim Tripropylamin 0.1—0.2 g gebildet. Wegen der Bildung dieser Salze ist die Ausnutzung des Bromcyans bei der Reaction keine vollständige, und namentlich beim Methyl-Dipropylamin ist nach Beendigung der Reaction noch viel Bromcyan zu riechen.

Lässt man Bromcyan in ätherischer Lösung auf die drei Basen einwirken, so erfolgt die Reaction langsamer. Es scheidet sich auch hier zunächst ein weisser Körper ab (die additionelle Verbindung), der allmählich bis auf einen Rest (das nebenbei gebildete Bromhydrat) sich auflöst.

Dimethylanilin. Lässt man auf 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin 1 Mol.-Gew. Bromcyan einwirken, so löst sich zunächst Letzteres auf; nach kurzer Zeit erwärmt sich die Flüssigkeit etwas, wird grün und scheidet allmählich einen festen Körper ab; bald darauf ist sie zu einer halbfesten Masse erstarrt. Durch Zusatz von Aether wird ein fester, weisser Körper abgeschieden, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Aether, oder aus heissem Wasser, bei 210° unter Zersetzung schmilzt, beim Erwärmen mit Alkali Dimethylanilin bildet und der Analyse zu Folge Phenyltrimethylammoniumbromid ist.

0.2400 g Sbst.: 0.2066 g Ag Br = 36.63 pCt. Br.

$C_6H_5.N(CH_3)_3.Br$. Ber. Br 37.03.

$C_6H_5.N(CH_3)_2.HBr$. » » 39.60.

Die noch stark nach Bromcyan riechende ätherische Lösung wird verdunstet und hinterlässt einen Rückstand, der bei 10 mm bei 134° siedet, in der Vorlage fest wird und bei 28° schmilzt. Derselbe ist

demnach Phenylmethylecyanamid. Der daraus hergestellte *o*-Phenylmethyleulfharnstoff, $(C_6H_5)(CH_3)N.CS.NH_2$, schmolz bei 106° .

Was die Mengenverhältnisse anbelangt, so wurde durch wiederholte Versuche festgestellt, dass die molekularen Mengen des Ammoniumbromids und Cyanamids sich ungefähr wie 2:3 verhalten, woraus sich dasselbe Verhältniss für die Geschwindigkeiten ergibt, mit denen Bromcyan und Brommethyl auf Dimethylanilin einwirken. Zur Controlle wurde noch folgender Versuch angestellt: $1\frac{2}{3}$ Mol.-Gew. Dimethylanilin wurden mit 1 Mol.-Gew. Bromcyan in Reaction gebracht; das Reactionsproduct roch nur ganz schwach nach Bromcyan und lieferte annähernd $\frac{2}{3}$ Mol.-Gew. Trimethylphenylammoniumbromid (aus 2.75 g Base und 1.45 g BrCN wurden 2.10 g erhalten, während 1.98 g bei dem Verhältniss 2:3 zu erwarten gewesen wären).

Methyl-Aethyl- und Diäthyl-Anilin.

Methyläthylanilin wurde durch Methylierung von Aethylanilin dargestellt.

Die beiden Basen geben beim Behandeln mit Bromcyan keine feste Abscheidung, und es resultirt aus beiden Aethylphenylecyanamid; dasselbe ist schon vor längerer Zeit von Cahours und Cloëz¹⁾ durch Behandeln von Aethylanilin mit Chloreyan erhalten worden. Es bildet ein farbloses, auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Oel, welches sich bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren lässt und den Sdp. 274° (nach Cahours und Cloëz 271°) zeigt. Bei 10 mm siedet es bei $137-138^\circ$.

Der Aethylphenylsulfharnstoff, $(C_6H_5)(C_2H_5).CS.NH_2$, schmolz bei 114° . Beim Kochen mit 30-procentiger Schwefelsäure geht Aethylphenylecyanamid alsbald in Lösung, und man erhält in guter (ca. 90-procentiger) Ausbeute Aethylanilin (Sdp. 205°).

Aethylbromid liess sich beim Diäthylanilin in derselben Weise wie beim Aethyldipropylamin nachweisen.

Methyl-Propyl-, Aethyl-Propyl- und Dipropyl-Anilin.

Die beiden ersten Basen wurden nach Claus²⁾, die letzte nach Lippmann und Fleissner³⁾ dargestellt. Alle drei reagiren mit Bromcyan schwieriger als die drei bisher erwähnten, aromatischen Basen. Bei allen dreien führt die Reaction zur Bildung von Propylphenylamid, eines wasserklaren, im Vacuum (10 mm) bei $140-142^\circ$, bei gewöhnlichem Druck (unter ganz geringer Zersetzung) bei 281° siedenden Oeles.

¹⁾ Ann. d. Chem. 90, 94.

²⁾ Diese Berichte 19, 2786, 2787.

³⁾ Monatsh. 3, 711.

0.1820 g Sbst.: 0.3624 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₆H₅.N(C₃H₇).ON. Ber. C 74.88, H 7.2.

Gef. » 75.00, » 7.5.

Das Phenylpropylcyanamid wird genau wie Aethylphenylcyanamid zu Propylanilin (Sdp. 212–216°) verseift. Durch Eindunsten der salzsauren Lösung der Base über Schwefelsäure wurde das salzsaure Propylanilin erhalten, welche indessen einen anderen Schmelzpunkt zeigte (unscharf bei 125°), als er von Claus¹⁾ angegeben worden ist (150°). Das Salz wurde daher nach längerem Trocknen im Exsiccator analysirt.

0.0773 g Sbst.: 4.62 com $\frac{1}{10}$ -n.-Ag-Lsg. — 21.18 pCt. Cl.

C₆H₅.NH(C₃H₇).HCl. Ber. 20.70.

C₆H₅.NH(C₃H₅).HCl. » 22.54.

Das Salz scheint trotz längeren Aufbewahrens noch etwas Chlorwasserstoff zurückzuhalten.

Neben Propylphenylcyanamid wurden bei Aethyl-Propyl- und Dipropyl-Anilin Aethylbromid und Propylbromid in der schon angegebenen Weise isolirt.

Methyl-, Diphenyl- und Triphenyl-Amin konnten weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen mit Bromcyan in Reaction gebracht werden. Das Methyl-diphenylamin blieb bei Zimmertemperatur ganz unverändert, bei höherer Temperatur verharzte es unter Blaufärbung; Triphenylamin gab beim Erwärmen ein grünliches Oel, aus dem kein Brombenzol isolirt werden konnte. Dagegen gelang die Reaction beim

Diphenylamin, wo sie allerdings nicht leicht eintritt. In ätherischer Lösung ist auch beim längeren Einwirken von Bromcyan keine Reaction wahrzunehmen; erhitzt man dagegen Diphenylamin mit ($\frac{1}{2}$ Mol.) Bromcyan im verschlossenen Gefäss auf 60–70°, so ist nach 2 Stunden die Reaction zu Ende. Beim Oeffnen des Gefässes zeigt sich ein starker Druck, und es entweicht ein Gas, welches wahrscheinlich Bromwasserstoff ist. Das Reactionsproduct stellt eine halbfeste Masse dar, die auf Zusatz von Aether unter Hinterlassung von bromwasserstoffsauerm Diphenylamin in Lösung geht. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten des Aethers ein gelbes Oel, welches im Vacuum (20 mm) anscheinend ganz einheitlich bei 188–190° siedet, in der Vorlage aber nur theilweise fest wird. Der auskrystallisirte Theil schmilzt bei 69°, das übrige Oel erstarrt erst bei starker Abkühlung zum grössten Theil. Die Vermuthung, man hätte es hier mit einem Gemisch von Diphenylcyanamid, (C₆H₅)₂N.CN (Schmp. 73°), dessen Bildung zu erwarten war, und dem durch Umlagerung hieraus entstandenen

¹⁾ Diese Berichte 16, 912.

öligem Carbodiphenylimid, $C_6H_5 \cdot N:C:N \cdot C_6H_5$, zu thun, erwies sich als nicht richtig. Die Analyse des nochmals destillirten Productes führte nämlich nicht zu der in diesem Fall zu erwartenden Zusammensetzung $C_{13}H_{10}N_2$, sondern deutete auf ein Gemisch von $C_{13}H_{10}N_2$ und $C_{12}H_{11}N$ hin. Als dann die Menge des gebildeten bromwasserstoffsäuren Diphenylamins bestimmt wurde, zeigte sich, dass nur $\frac{2}{3}$ der zu erwartenden Menge gebildet worden war, woraus geschlossen werden musste, dass noch eine beträchtliche Menge Diphenylamin sich in dem Reactionsproduct vorfinden musste. Die absolut ätherische Lösung des Gemisches wurde daher mit trockner Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch in der That salzsaures Diphenylamin gefällt wurde; das Filtrat hiervon wurde von Aether befreit und hinterliess einen festen Körper, der bei 60 mm bei 235—240° siedete und bei 70° schmolz. Kleine Spuren von noch beigemischtem Diphenylamin dürften diese geringe Schmelzpunkterniedrigung verursachen. Dass hier das erwartete Diphenyleyanamid vorlag, zeigte die Ueberführung in den *as*-Diphenylsulfoharnstoff. Derselbe wurde in schönen weissen Krystallen erhalten, schmolz bei 210° und enthielt 14.28 pCt. Schwefel.

0.1589 g Sbst.: 0.1652 g $BaSO_4$.

$(C_6H_5)_2N \cdot CS \cdot NH_2$. Ber. S 14.03. Gef. S 14.28.

Die ausserordentlich starke Schmelzpunkterniedrigung des Diphenyleyanamids durch Diphenylamin legte nun den Gedanken nahe — ausgehend von reinem Diphenyleyanamid und Diphenylamin —, ein Gemenge herzustellen, welches dem bei der Reaction erhaltenen entsprechen würde.

Für die Festlegung der vollständigen Schmelzpunktcurve von Diphenylamin und Diphenyleyanamid reichte bis jetzt das Material noch nicht, doch konnte in der That die ausserordentlich grosse Beeinflussung des Schmelzpunktes von Diphenylamin durch Diphenyleyanamid und umgekehrt constatirt werden; so z. B. schmilzt ein Gemenge, welches auf 1 Mol. Diphenyleyanamid ca. $\frac{1}{3}$ Mol. Diphenylamin enthält, schon bei 20°, während der Schmelzpunkt des reinen Diphenylamins bei 54°, der des Diphenyleyanamids bei 73° liegt.

Tribenzylamin reagirt nur träge, wenn man es mit Bromcyan in ätherischer Lösung zusammenbringt, die Reaction verläuft dagegen schnell, wenn man es in der bei Diphenylamin beschriebenen Weise mit Bromcyan (1 Mol.) behandelt: nach zweistündigem Erwärmen auf 70° ist sie zu Ende; das feste Reactionsproduct hinterlässt beim Ausziehen mit Aether etwas bromwasserstoffsäures Tribenzylamin (auf 10 g Base etwa 1.5 g Salz), welches bei 208° schmilzt und durch Wasser langsam in der Kälte, schnell in der Wärme in Tribenzylamin (Schmp. 91°) und Bromwasserstoff gespalten wird. Der in

Aether lösliche Theil der Reaktionsmasse liefert beim Fractioniren im Vacuum bei 90—110° eine wesentlich aus Benzylbromid bestehende Fraction, bei 230—240° das Dibenzylcyanamid, welches nach dem Festwerden bei 54° schmilzt und in den bei 139° schmelzenden α -Dibenzylsulfoharnstoff, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2NCS \cdot NH_2$, übergeführt werden kann.

234. Fr. Fichter und Camille Dreyfus:

Ueber das Verhalten zweibasischer β -Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Eine eigenthümliche Beobachtung, die wir bei der Darstellung von β -Oxyglutarsäureester machten, veranlasste folgende Versuche ¹⁾.

Entgegen der Behauptung von v. Pechmann und Jenisch ²⁾, dass β -Oxyglutarsäure bei dem Versuche, sie nach der Methode von Anschütz zu verestern, in Glutaconsäure übergehe, constatirte Anschütz ³⁾, dass sich im Gegentheil der β -Oxyglutarsäureester auf jenem Wege ohne Schwierigkeit darstellen lasse. Wir haben den β -Oxyglutarsäureester auch durch Kochen der Säure mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure als farbloses, bei 150—151° bei 11 mm Druck siedendes Liquidum erhalten.

$C_9H_{16}O_5$. Ber. C 52.94, H 7.84.

Gef. » 52.79, » 7.75.

Wir wollten uns zur Sicherheit durch einen Verseifungsversuch überzeugen, dass wir wirklich den Ester der β -Oxyglutarsäure vor uns hatten: aber diese Verseifung, mit 4 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd durchgeführt, lieferte uns immer ein Gemisch von β -Oxyglutarsäure und Glutaconsäure.

Wir haben daraus den Schluss gezogen, dass β -Oxyglutarsäure beim Kochen mit Alkali unter Wasserabspaltung in Glutaconsäure übergeht. In der That erhielten wir durch 24-stündiges Kochen von 10 g β -Oxyglutarsäure mit 50 g Natriumhydroxyd in 10-procentiger Lösung nach dem Ansäuern und Ausäthern 5 g Glutaconsäure vom Schmp. 135°.

Diese Reaction, die Abspaltung von Wasser aus einer β -Oxysäure beim Kochen mit Natronlauge, ist leicht verständlich: denn nach den Beobachtungen von Fittig ⁴⁾ reagiren alle einbasischen β -Oxysäuren

¹⁾ Hr. C. Dreyfus wird dieselben im Verein mit anderen Untersuchungen in seiner Dissertation ausführlich beschreiben.

²⁾ Diese Berichte 24, 3251.

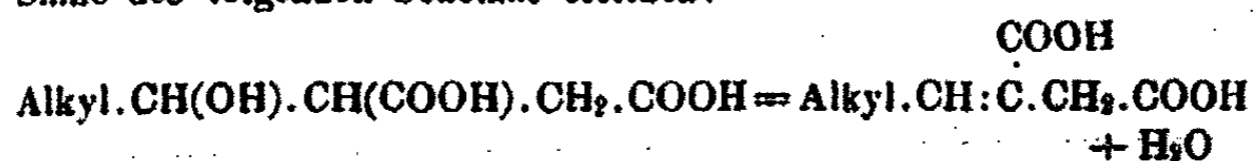
³⁾ Diese Berichte 25, 1976.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 283, 58.

in diesem Sinne, und man durfte dasselbe Verhalten von den zweibasischen β -Oxysäuren erwarten: unsere Versuche bestätigen diese Vermuthung vollkommen.

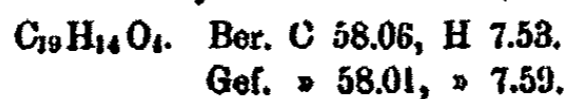
So gaben 10 g Aepfelsäure, die ja auch in Beziehung auf eine Carboxylgruppe eine β -Oxysäure darstellt, beim 24-stündigen Kochen mit 20 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in 20-procentiger Lösung 6 g reine Fumarsäure.

In alkalischer Lösung ist der Lactonring der Paraconsäure aufgespalten, und die so erhaltenen homologen Itamalsäuren sind in Bezug auf die mittelständige Carboxylgruppe β -Oxysäuren: auch sie müssen also beim Kochen mit Natronlauge die Wasserabspaltung im Sinne des folgenden Schemas erleiden:

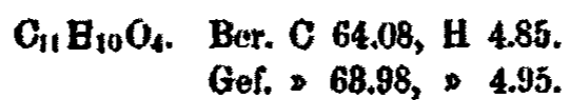


d. h. sie müssen sich in die betreffenden Itaconsäuren verwandeln.

Demgemäss erhielten wir aus Isobutylparaconsäure durch 24-stündiges Kochen mit 20 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in 10-procentiger Lösung ein Säuregemisch, das bei der Behandlung mit kaltem Chloroform unter Weglösung der unveränderten Isobutylparaconsäure einen 13 pCt. vom angewandten Gewicht betragenden Rückstand hinterliess, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser sich als reine, bei 172° schmelzende Isobutylitaconsäure¹⁾ auswies.



Die Phenylparaconsäure ergiebt beim 24-stündigen Kochen mit 20 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in 20-procentiger Lösung ein Gemisch von drei Säuren, das auf verschiedene Arten getrennt werden kann. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fällt sofort ein sandiger Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in Form feiner Nadelchen erhalten wurde: der Schmelzpunkt von 180–181°²⁾ und die sonstigen Eigenschaften charakterisirten das Product als Phenylitaconsäure.



Die Ausbente an Phenylitaconsäure beträgt in der Regel 26 pCt.

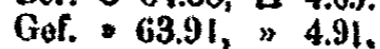
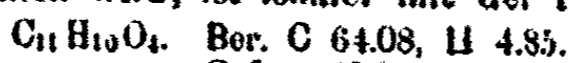
Das Filtrat vom Phenylitaconsäureniederschlag wird mit Aether extrahirt: man erhält so ein Gemisch von unveränderter Phenylparaconsäure und einer neuen Säure vom Schmp. 168°. Die beiden Körper

¹⁾ Kraenker (Ann. d. Chem. 256, 99) giebt als höchsten Schmp. 170° bei raschem Erhitzen an.

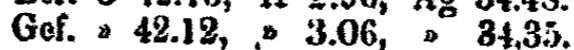
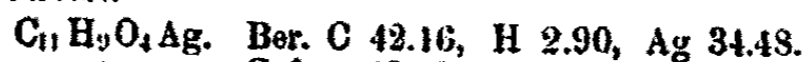
²⁾ Vergl. A. Brooke, Ann. d. Chem. 305, 19.

lassen sich durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Wasser trennen, oder durch Auskochen mit Benzol, in welchem die Phenylparaconsäure leicht, die andere Säure unlöslich ist; endlich gelingt die Scheidung auch durch Krystallisation aus Aether, denn die neue Säure vom Schmp. 168° ist in diesem Mittel nur schwer löslich und krystallisiert daraus beim langsamen Verdunsten in grossen Tafeln, während die Phenylparaconsäure in Lösung bleibt.

Diese neue Säure vom Schmp. 168°, die in einer Ausbeute von gegen 40 pCt. erhalten wird, ist isomer mit der Phenylparaconsäure:

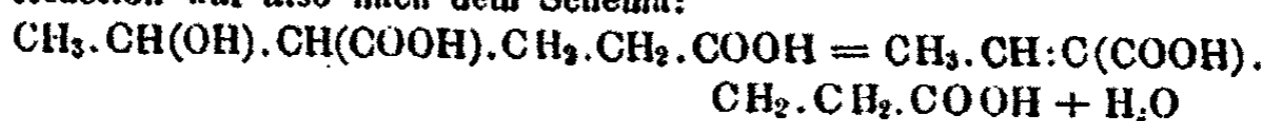


und ist, wie jene, eine einbasische Lactonsäure, wie die Analyse ihres Silbersalzes beweist.



Sie ist zweifellos identisch mit der Phenylisoparaconsäure, welche Fittig durch die Behandlung einer aus der Phenylaticonsäure erhaltenen gebromten Lactonsäure mit Natriumamalgam dargestellt hat¹⁾: ihre Isomerie mit der Phenylparaconsäure ist bedingt durch die verschiedene Stellung der Phenyl- und Carboxyl-Gruppe bezüglich der Ebene des Lactonringes, und sie bietet ein weiteres Beispiel für die von A. v. Baeyer²⁾ entdeckte *cis-trans*-Isomerie der Lactone.

Die Ueberführung von Lactonsäuren in zweibasische ungesättigte Säuren durch Kochen mit Natronlauge gelang auch bei der früher beschriebenen Capro- δ -lacton- γ -carbonsäure³⁾; sie lieferte bei 24-stündigem Kochen mit 20 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in 25-procentiger Lösung ein Säuregemisch, aus welchem sich die α -Aethylidenglutarsäure⁴⁾ durch Krystallisation aus Wasser isoliren liess: die Reaction war also nach dem Schema:



verlaufen, allerdings mit einer Ausbeute von nur 14 pCt.

Die Umwandlung der Paraconsäuren und der Capro- δ -lacton- γ -carbonsäure in die ihnen entsprechenden, zweibasischen, ungesättigten Säuren durch Kochen der Lactonsäuren mit Natronlauge liefert viel schlechtere Ausbeuten an ungesättigten Säuren als die Behandlung der Ester dieser Lactonsäuren mit Natriumäthylat⁵⁾: aber es scheint uns

¹⁾ Ann. d. Chem. 305, 40, Fussnote: die dort angekündigte Untersuchung hat nach gütiger Privatmittheilung von Hrn. Prof. Fittig zu einer genauen Charakterisirung dieser Phenylisoparaconsäure geführt (vgl. diese Berichte 33, 1294. D. Red.).

²⁾ Diese Berichte 30, 1958.

³⁾ Diese Berichte 29, 2368.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 1998.

⁵⁾ Rosel, Ann. d. Chem. 220, 251; Fittig, Ann. d. Chem. 236, 50; Fichter und Eggert, diese Berichte 31, 1999.

jene Natriumäthylatreaction in Parallele zu stehen mit dem Verhalten der Lactonsäuren beim Kochen mit Natronlauge, denn die Einwirkung von Natriumäthylat führt von den Lactonsäureestern zu zweibasischen ungesättigten Säuren nur unter der Bedingung, dass die mittelständige Carboxylgruppe zu der zur Bildung des Lactonringes verwendeten Hydroxylgruppe in β -Stellung sich befindet: in anderen Fällen, wie beim Terpenylsäureester, verläuft die Reaction in ganz anderem Sinne.

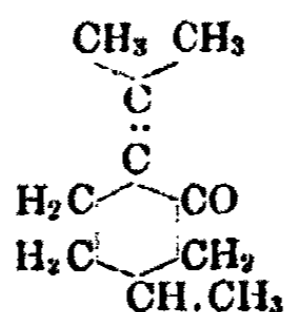
Basel, Mai 1900. Universitätslaboratorium.

235. F. W. Semmler: Pseudo- und Ortho-Klasse der Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone u. s. w.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Es ist bisher mit Sicherheit von keiner Terpenverbindung ausgesprochen und nachgewiesen worden, dass eine doppelte Bindung vom Kern aus nach der Methylengruppe hin in der Seitenkette vorhanden ist. Am allerwenigsten ist nachgewiesen worden, dass derartige Verbindungen in der Natur in den ätherischen Oelen sich in einer auch nur einigermaassen grösseren Menge vorfinden. Man hat wohl aus Oxydationsproducten einiger Körper, wie wir nachher beim Nopinen sehen werden, die Vermuthung ausgesprochen, dass eine derartige Doppelbindung in der Seitenkette vorhanden sein könne, ein stricter Beweis ist aber bisher nicht erbracht worden.

Von der zur Methylgruppe sich in Para-Kettung befindenden Isopropylengruppe habe ich seiner Zeit zuerst beim Pulegon nachgewiesen, dass wir eine derartige doppelte Bindung unmittelbar am Kern nach jener Gruppe hin haben. Ich gab dem Pulegon folgenden Constitution



Der Beweis für dieselbe lag in der glatten Aboxydation des Pulegons zur β -Methyladipinsäure und zum Aceton. Diese Formel ist inzwischen durch Wallach und andere Chemiker weiterhin bestätigt worden.

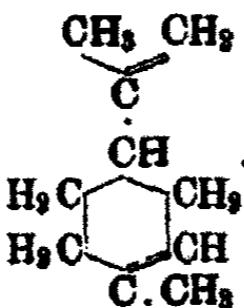
Unter den Terpenen hat Wallach eine doppelte Bindung nach der Isopropylengruppe hin für wahrscheinlich gehalten; bewiesen wurde dieselbe für das Terpinolen und für ein Terpeneol, $C_{10}H_{18}O$, von v. Baeyer¹⁾. Während also, wie wir sehen, die Literatur für eine doppelte Bindung vom Kern aus nach der Isopropylengruppe hin zweifellos Repräsentanten dieser Körperklasse aufweist, wäre für die Literatur über die doppelte Bindung nach der Methylen-Gruppe hin Folgendes zu erwähnen: v. Baeyer²⁾ fand gelegentlich der Aboxydation des Pinens, dass sich zu ca. 1 pCt. Ausbeute eine α -Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ bildet; er schrieb die Entstehung dieser Säure einer Wasseranlagerung an Pinen zu; späterhin sprach man gelegentlich — so auch Wagner — die Vermuthung aus, dass das Ausgangsmaterial für diese Säure ein Terpen sein könne mit einer doppelten Bindung vom Kern aus nach der Seitenkette. Von letzterem Forscher³⁾ wurde auch für das Camphen eine derartige Bindung in Betracht gezogen. Aber auch Wallach hat schon früher, neben anderen, auf diesem Gebiete thätigen Chemikern, die Vermuthung ausgesprochen, dass man eine derartige Bindung in der Terpenchemie nicht von der Hand weisen könne. Man erkennt jedoch hieraus, dass diese doppelte Bindung nach der Methylen-Gruppe hin wohl verschiedentlich vermuthet, mit Bestimmtheit jedoch in keiner Terpenverbindung in der Natur nachgewiesen ist. Und dennoch hat eine derartige Bindung das allergrösste Interesse für uns; denn es giebt Reactionen, z. B. Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren, bei deren Eintritt man krystallisirende Verbindungen erhält, welche man zur Classification von Terpenen benutzt hat. Gelegentlich meiner Untersuchungen auf diesem Gebiete kamen mir Zweifel an der Richtigkeit der Schlüsse, die man aus diesen Reactionen für das Vorhandensein des einen oder des anderen Terpens zog. Es war mir klar, dass eine doppelte Bindung vom Kern aus nach der Methylen-Gruppe z. B. dieselben Halogenwasserstoffadditionsproducte liefern musste wie eine doppelte Bindung im Kern, welche von demselben Kern-Kohlenstoffatom ausging. Da nun hinzu kam, dass ich sowohl unter den Terpenen, als auch Terpenalkoholen u. s. w. bald verschiedene Repräsentanten beider Arten von Bindungen fand, so ist es geboten, für diese beiden Klassen besondere Namen einzuführen. Ich nenne die Verbindungen mit der doppelten Bindung in der Seitenkette Pseudo-Klasse, jene mit der doppelten Bindung im Kern Ortho-Klasse. Zur Erläuterung möge kurz Folgendes dienen:

¹⁾ Diese Berichte 27, 441.

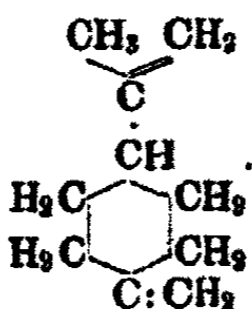
²⁾ Diese Berichte 29, 25.

³⁾ Chem.-Ztg. 1899, 930.

Für das Limonen wurde von Tiemann und mir¹⁾ folgende Formel bewiesen:



Dieses Limonen mit der doppelten Bindung im Kern ist als Ortho-Limonen zu bezeichnen. Das dazu gehörige Pseudo-Limonen muss folgende Constitution haben:



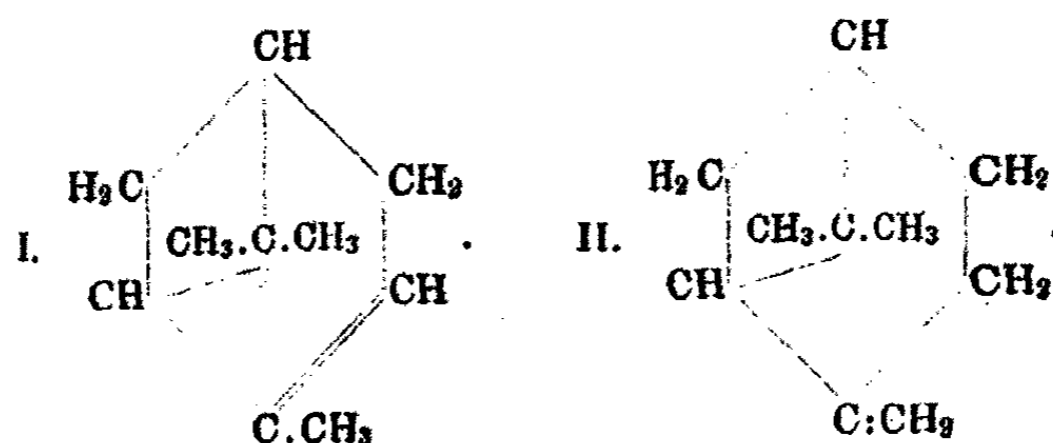
Dieses Pseudo-Limonen muss aber mit Salzsäure behandelt dasselbe Dipentendichlorhydrat liefern wie Ortho-Limonen. Deshalb kann ich diesem Reagens nicht dieselbe diagnostische Bedeutung zusprechen, wie es von anderer Seite geschieht. Fragen wir uns nun aber, ob dieses Pseudo-Limonen in der Natur vorkommt oder nicht, resp. dargestellt ist, so soll an dieser Stelle auf diese Frage nicht näher eingegangen werden. Es soll nur Folgendes hervorgehoben werden. Wie bekannt, nahm man früher an, dass das Dipenten nicht die optisch inactive Modification des Limonens sei, sondern dass demselben eine andere chemische Structur zu Grunde liege. Man glaubte sich hierzu berechtigt wegen des höheren Siedepunktes des Dipentens und wegen des höheren specifischen Gewichtes; da aber Rechts- und Links-Limonen vereinigt — resp. die krystallinischen Derivate desselben — dieselben Abkömmlinge lieferten als Dipenten, so nahm man nunmehr an, dass Dipenten inactives Limonen sei. Ich glaube jedoch, dass dem inactiven Ortho-Limonen ein recht grosser Theil Pseudo-Limonen, welches natürlich optisch inactiv sein muss, beigemischt ist; es ist sogar nach der Bildungsweise des sogenannten Dipentens anzunehmen, dass ein ganz bedeutender Theil desselben aus Pseudo-Limonen besteht.

Gleichzeitig mit dem Limonen war von Tiemann und mir²⁾ das Pinen in den Kreis der Untersuchungen gezogen worden; wir er-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2145.

²⁾ Diese Berichte 28, 1345.

hielten zuerst die Pinonsäuren, von welchen ein Theil als Ketosäuren erkannt wurde. Dasjenige Pinen, welches die Ketosäure lieferte und welches die doppelte Bindung im Kern hat, möge z. B. folgende Constitution (I) haben:

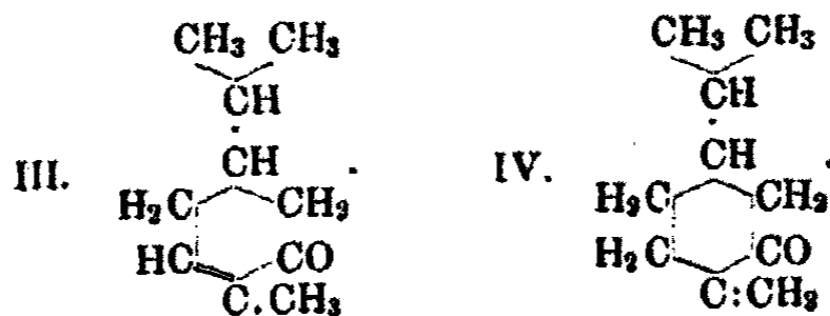


Dieses Pinen wäre als Ortho-Pinen zu bezeichnen.

Behandelt man die Pinonsäure aus dem Rohpinen mit alkalischer Bromlösung, so tritt nicht immer sofortige Bromoformabscheidung ein. Es stellte sich heraus, dass dem Rohpinen ausser dem Ortho-Pinen noch andere Körper beigemengt sind; so z. B. findet man Pinene, welche hauptsächlich aus Pseudo-Pinen bestehen, dem ich die Constitution (II) gebe.

Ich fand, dass dieses Pseudo-Pinen höher siedet, gewöhnlich anders polarisirt als das Ortho-Pinen und auch die Ausbeute an Nopinsäure aus diesem Rohpinen bedeutend reichlicher ist. Ich stehe deshalb nicht an, dieses Pseudo-Pinen mit dem Nopinen von von Baeyer für identisch zu erklären. Dieses Pseudo-Pinen muss aber auch ferner, mit Säuren behandelt, dieselben Reactionen und Producte liefern, wie das Ortho-Pinen.

Für das Carvon ermittelten Tiemann und ich¹⁾ folgende Constitutionformel (III):



Dem Pseudo-Carvon muss die Constitution (IV) zukommen.

Ob sich dieses Pseudo-Carvon in der Natur vorfindet oder dargestellt ist, soll hier nicht erörtert werden.

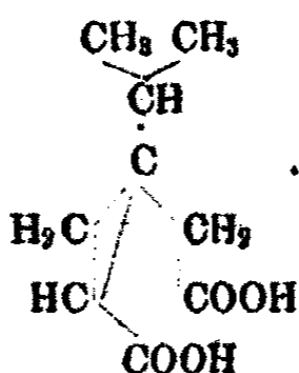
Diese Hindeutungen an wenigen Beispielen mögen genügen, um die Begriffe der Ortho- und Pseudo-Klasse in der Terpenchemie in

¹⁾ Diese Berichte 28; 2145.

ihrem Umfange darzulegen. In Folgendem sollen nun einige Repräsentanten vor Allem der Pseudo-Klasse näher beschrieben werden.

Sabinol.

Im Jahre 1898 veröffentlichte Fromm in diesen Berichten¹⁾ eine Arbeit über das Sabinaöl. Er fand unter Anderem, dass neben Terpenen der Essigsäureester eines Alkohols $C_{10}H_{16}O$, den er Sabinol nannte, in dem Oel vorhanden ist. Durch Oxydation dieses Alkohols erhielt er Tanacetondicarbonsäure, der ich nach meinen neuen Untersuchungen folgende Constitution gebe:



Diese Beziehungen des Sabinols zum Tanaceton veranlassten mich, der Constitution jenes Körpers näher zu treten. Ausser dem Siedepunkte finden wir bei Fromm keine weiteren Angaben über die physikalischen Daten.

Stellt man nach Fromm Sabinol dar, so zeigt dasselbe folgende Eigenschaften:

$$\begin{array}{l}
 \text{Vol.-Gew. bei } 20^\circ = 0.9432, \\
 n_D = 1.488,
 \end{array}$$

Molekularrefraction demnach: 46.5.

$C_{10}H_{16}O$ als Alkohol mit einer doppelten Bindung verlangt 45.05, bei zwei doppelten Bindungen 46.76. Nehmen wir nun an, dass im Sabinol nur eine doppelte Bindung vorhanden ist, so haben wir genau wie beim Tanaceton einen bedeutenden Molekularbrechungsüberschuss. An anderer Stelle werde ich auf diese Erscheinung zurückkommen.

Auch über die weitere Natur des Alkohols Sabinol, ob ein primärer, secundärer oder tertiärer Alkohol vorliegt, macht Fromm keine weiteren Mittheilungen. Es wurden folgende Versuche angestellt:

Erhitzt man Sabinol mit Zinkstaub in der Bombe, um ihm Sauerstoff zu entziehen, so erhält man wohl Kohlenwasserstoffe; jedoch konnte nicht wie beim Linalool oder Isoborneol ein klares Resultat erzielt werden, vielmehr sprach die Reaction gegen die tertiäre Alkoholnatur des Sabinols.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2029.

Ebenso spricht dagegen die aus den Molekulargewichtsbestimmungen erhaltene Curve. Dieselbe deutet vielmehr auf einen secundären Alkohol mit aller Bestimmtheit hin und spricht gleichzeitig gegen die primäre Alkoholgruppe.

Wäre ferner Sabinol ein primärer Alkohol, so könnte die CH_2OH -Gruppe ja nur in der Seitenkette stehen, da wir für die Tanacetondicarbonsäure obige Constitution ermittelt haben. Stephan¹⁾ hat uns in der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Alkohole ein vorzügliches Erkennungsmittel für primäre Alkohole gegeben: Dieselben liefern nämlich hierbei saure Ester der Phtalsäure. Wendet man diese Reaction beim Sabinol an, so erhält man keine Spur einer Phtalestersäure.

Alle diese Reactionen sprechen also gegen die Annahme eines primären oder tertiären Alkohols im Sabinol; dass wir es nun in der That mit einem secundären Alkohol zu thun haben, geht aus folgenden Reactionen hervor. (An dieser Stelle möge noch erwähnt werden, dass bei der Oxydation mit Beckmann'scher Lösung, welche eventuell ein Keton oder einen Aldehyd ergeben könnte, im Wesentlichen negative Resultate erzielt wurden, da das Oxydationsgemisch unter Umständen explosionsartig einwirkte.)

Sabinolglycerin, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$.

Oxydirt man Sabinol mit Kaliumpermanganat, so erhält man bei vorsichtigem Verfahren unter Eiskühlung als erstes Product nicht die Tanacetondicarbonsäure, sondern einen indifferenten Körper, zu dessen Gewinnung man das Filtrat vom Manganschlamme entweder wiederholt ausäthert, oder, nachdem man es zur Trockne vollständig eingedampft hat, mit Benzol extrahirt. Es hinterbleibt nach Abdestillation des Extractionsmittels ein Rückstand, den man am besten aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 152–153°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 64.52, H 9.63.

Gef. » 64.48, » 9.63.

Hieraus folgt, dass an Stelle einer doppelten Bindung im Sabinol 2 Hydroxyle getreten sind, folgt ferner, dass das Sabinol, wie bisher unbewiesen war, nur eine doppelte Bindung enthält, da obiger dreiwertiger Alkohol sich als absolut gesättigt erwiesen hat. Die Ausbeute an Glycerin aus Sabinol ist bei vorsichtiger Oxydation fast quantitativ.

Um nun einen weiteren Einblick in die Constitution dieses dreiwertigen Alkohols zu erhalten, wurde derselbe in Wasser aufgelöst und mit Spuren einer organischen oder anorganischen Säure behandelt. Bei kurzem Erwärmen trat sofort Abscheidung eines Oeles unter

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 60, 243.

milchiger Trübung der wässrigen Lösung ein. Destillirt man nunmehr mit Wasserdämpfen ab, so geht fast quantitativ ein ätherisches Oel von folgenden Eigenschaften über:

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 80.00, H 9.83.

Gef. » 79.56, » 9.45.

Sdp. = ca. 244°.

Vol.-Gew. = 0.972,

n_D = 1.521.

Im Geruch ist das Oel von Cuminalkohol nicht zu unterscheiden. Ein von Kahlbaum bezogenes Präparat von Cuminalkohol zeigte folgende Daten:

Sdp. = 245°.

Vol.-Gew. = 0.978,

n_D = 1.5217.

Ein Zweifel an der Identität mit Cuminalkohol ist demnach ausgeschlossen. Aus obigem Brechungsindex und Volumgewicht des aus dem Sabinolglycerin dargestellten Alkohols wurde das Molekularbrechungsvermögen zu 46.8 gefunden. Für den Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$ mit drei doppelten Bindungen berechnet sich dasselbe zu 46.37. Aus der Entstehung des Cuminalkohols bei diesen Reactionen folgt einmal, dass im Sabinolglycerin die eine Hydroxylgruppe in der Seitenkette liegt. Es fragt sich nun, ob diese Hydroxylgruppe bereits im Sabinol enthalten ist oder nicht. Wenn auch schon aus den oben angegebenen Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit zu schliessen ist, dass ein primärer Alkohol im Sabinol nicht vorliegt, so wurde dennoch nach neuen directen Beweisen dafür gesucht, dass die Hydroxylgruppe des Sabinols im Kern steht.

Die Versuche ergaben Folgendes: Reducirt man Sabinol mit Natrium und Aethylalkohol, so wird dasselbe wenig verändert; wendet man dagegen an Stelle des Aethylalkohols Amylalkohol an, so gelingt es, die doppelte Bindung zu reduciren und zu einem Alkohol $C_{10}H_{18}O$ zu gelangen. Dieser Alkohol zeigt folgende Eigenschaften:

Sdp. = ca. 208°.

n_D = 1.464,

Vol.-Gew. = 0.920.

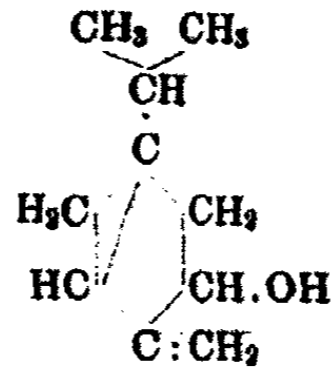
$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.92, H 11.69.

Gef. » 78.01, » 11.71.

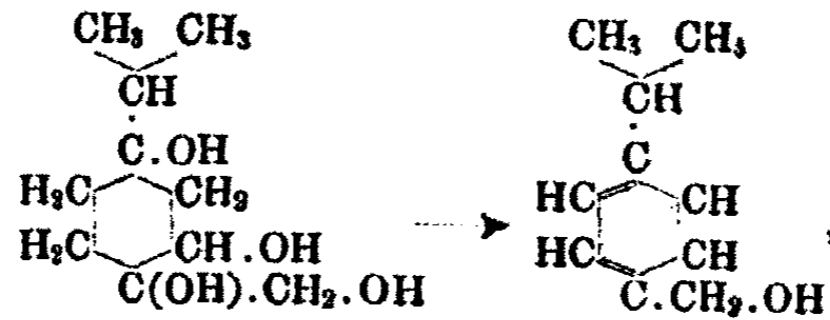
Die Daten stimmen mit den von mir früher für Tanacetylalkohol ermittelten überein. In der That lässt sich obiger Alkohol $C_{10}H_{18}O$ durch Bichromat und Schwefelsäure zu einem Keton $C_{10}H_{16}O$ oxydiren, welches im Geruch von Tanacetol nicht zu unterscheiden ist und welches ebenso wie dieses ein Oxim vom Schmp. 52° liefert.

Durch diese Ueberführung von Sabinol in Tanacetylalkohol ist einerseits bewiesen, dass im Sabinol nur eine doppelte Bindung vor-

kommt, dass ferner die Hydroxylgruppe im Ringe steht, und zwar an der für den Tanacetylalkohol bewiesenen Stelle; die wichtigste Folgerung aus dieser Reaction ist aber ferner, dass die zehn Kohlenstoffatome im Sabinol dieselbe Anordnung haben müssen wie im Tanacetone, also auch wie im Carvacrol, dass schliesslich demnach das Sabinol die doppelte Bindung nur in der Seitenkette haben kann, da es in einen dreiwertigen Alkohol übergeht und nicht z. B. in einen Ketoalkohol. Dem Sabinol kann demnach nur folgende Constitution zukommen:



Der Uebergang von Sabinol in Cuminalkohol vollzieht sich in folgender, nunmehr durchaus durchsichtiger Weise:



indem unter Einwirkung der Säure Wasser an das Sabinolglycerin angelagert wird.

Eine weitere Bestätigung für obige Constitution des Sabinols haben wir in folgender Reaction: Erhitzt man Sabinol mit Zinkstaub kurze Zeit am Rückflusskühler und destillirt ab, so geht nunmehr ein Oel mit folgenden Eigenschaften über:

$$\begin{array}{l}
 \text{Sdp.} = 203^\circ, \\
 \text{Vol.-Gew.} = 0.918, \\
 n_D = 1.46.
 \end{array}$$

Wir bemerken demnach ein Fallen des Siedepunktes, des Volumgewichtes und des Brechungsindex dem Sabinol gegenüber. Die angegebenen Daten stimmen vollkommen mit jenen des Tanacetons überein, von welchem das Oel auch im Geruch nicht zu unterscheiden ist; es liefert auch das charakteristische Oxim vom Schmp. 52°. Für diesen Uebergang eines ungesättigten Alkohols in ein Keton kenne ich bisher kein Analogon; ich erkläre die Reaction so, dass der Zinkstaub genau wie in der Piperidinreihe zuerst Wasserstoffabspaltung

hervorruft und denselben in statu nascendi an die benachbarte doppelte Bindung anlagert. Die Reaction wird auf weitere, analog constituirte Alkohole ausgedehnt werden.

Ist aber, wie nunmehr bewiesen ist, das Sabinol ein secundärer Alkohol, so müsste es sich auch mit Bichromat und Schwefelsäure zu einem Keton $C_{10}H_{14}O$ oxydiren lassen. In der That scheint dies auch der Fall zu sein, da das Oxydationsproduct Semicarbazone liefert. Jedoch sind die Ausbeuten schlecht, da, wie oben bereits erwähnt ist, die Reaction öfter explosionsartig vor sich geht; denn wegen der Angreifbarkeit der benachbarten doppelten Bindung geht die Oxydation mit diesem Mittel leicht weiter.

Ueberführung von Sabinol in Cymol.

Löst man Sabinol in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols auf, setzt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und erwärmt am Rückflusskühler, so geht plötzlich eine stürmische Reaction vor sich. Destillirt man nun mit Wasserdämpfen ab, so geht, neben dem Alkohol, ein Oel von folgenden Eigenschaften über:

Sdp. = 176°,
Vol.-Gew. = 0.860,
n_D = 1.488.

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.55, H 10.45.
Gef. » 89.51, » 10.45.

Diese Daten decken sich mit jenen für Cymol. Dass dasselbe wirklich vorliegt, ging daraus hervor, dass durch Oxydation Oxy-cuminsäure erhalten wurde.

Bei der Umwandlung des Sabinols in Cymol durch Säuren findet Wasserabspaltung statt, Sprengung des Dreiringes und Verlegung der doppelten Bindung aus der Seitenkette in den Kern, wie dies bei den Terpenderivaten häufig der Fall ist; für die Constitutionsbestimmung war diese Reaction aber nicht zu verwerthen.

Wir lernen daher im Sabinol das erste typische Beispiel eines Pseudo-Alkohols der Terpenchemie kennen. Der zugehörige Alkohol der Ortho-Reihe mit der doppelten Bindung im Kern ist bisher nicht bekannt.

Sabinen.

Unterwirft man Sabinuöl der fractionirten Destillation, so erhält man ca. 30 pCt. des Oels, welche bei 162—170° sieden. Destillirt man diese Antheile wiederholt über Natrium, so gehen dieselben constant zwischen 162—166° über.

Gef. C 88.01, H 11.78.

Wir haben es demnach unzweifelhaft mit einem Terpen zu thun, welches ich Sabinen nenne.

Vol.-Gew. = 0.840,
 $n_D = 1.466$,
 pol. ca. 63° rechts vom Nullpunkt.

Es berechnet sich eine Molekularrefraction zu 44.9, welche zwischen einem Terpen mit einer doppelten Bindung (44.4) und einem Terpen mit zwei doppelten Bindungen (46.1) liegt. Dass wir es jedoch mit einem Terpen mit nur einer doppelten Bindung zu thun haben, wird aus den folgenden Ausführungen mit Bestimmtheit hervorgehen.

Vergleicht man diese physikalischen Constanten mit jenen sämtlicher, bisher bekannter Terpene, so findet man eine völlige Verschiedenheit. Abgesehen von den von mir als olefinische Terpene benannten und dargestellten Kohlenwasserstoffen zeigt kein Terpen ein so niedriges Volumgewicht und solchen Brechungsexponenten, wie das Sabinen. Löst man jedoch Brom auf das Sabinen in einem indifferenten Lösungsmittel einwirken, so werden glatt nur zwei Atome Brom aufgenommen. Es bildet sich ein öliges Dibromid. Vol.-Gew. 1.50.

Dies Dibromid erweist sich weiterem Bromzusatz gegenüber als gesättigt; schon hieraus kann man folgern, dass im Sabinen nur eine doppelte Bindung vorkommt. Ein weiterer Beweis ergibt sich aus den Oxydationsproducten mit Kaliumpermanganat.

Sabinenglykol, $C_{10}H_{18}O_2$.

Oxydirt man Sabinen in bekannter Weise unter guter Eiskühlung mit Kaliumpermanganat (und zwar entsprechend einem Atomgewicht Sauerstoff) destillirt vom unveränderten Sabinen und anderen flüchtigen Oxydationsproducten ab, filtrirt vom Manganschlamm ab und äthert das Filtrat aus, so geht in den Aether ein Oxydationsproduct über, welches man nach Entfernung des Aethers am besten durch Destillation im Vacuum und nachheriges Umkrystallisiren aus Wasser reinigt.

Sdp. $148-150^\circ$ bei 15 mm,
 Vol.-Gew. 1.021,
 $n_D = 1.402$,
 Schmp. 54° .

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.59, H 10.59.
 Gef. » 70.21, » 10.52.

Molekularbrechungsvermögen berechnet sich für $C_{10}H_{18}O_2$ auf 47.97. Gefunden 47.41. Auch hier ist ein Ueberschuss dieser Constanten, wenn auch nur in geringerer Weise, zu constatiren. Dieses Sabinenglykol erhält man aus dem Sabinen zu 20 pCt. Ausbeute.

Dihydrocuminalkohol, $C_{10}H_{16}O$.

Löst man dieses Glykol in viel Wasser und setzt etwas Säure hinzu, so entsteht beim Erwärmen sofortige Trübung. Beim Abdestilliren mit Wasserdämpfen geht ein Oel mit folgenden Eigenschaften über:

Sdp. ca. 242° .

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.53.

Gef. » 78.49, » 10.84.

Es hat demnach einfache Wasserabspaltung stattgefunden.

Vol.-Gew. 0.9572.

$n_D = 1.5018$.

Hieraus ergibt sich das Molekularbrechungsvermögen gleich 46.80. Berechnet für $C_{10}H_{16}O$ mit 2 doppelten Bindungen 46.76. Demnach hat unter Einwirkung von Säure gleichzeitig Lösung eines Ringes unter Bildung einer doppelten Bindung stattgefunden. Oxydirt man diesen Körper $C_{10}H_{16}O$ vorsichtig mit Chromsäure, so bekommt man neben Cuminalkohol den Cuminaldehyd mit seinen sämtlichen charakteristischen Eigenschaften. Daraus folgt aber, dass in dem aus dem Glykol entstehenden Alkohol $C_{10}H_{16}O$ ein Dihydrocuminalkohol vorhanden sein muss, folgt ferner, dass im Sabinenglykol die eine Hydroxylgruppe in der Seitenkette stehen muss, folgt schliesslich, dass im Sabinen genau so wie im Sabinol die doppelte Bindung vom Kern zur Methylengruppe führt. Einen weiteren Beleg für diesen Schluss finden wir in folgenden Reactionsproducten.

Sabinensäure, $C_{10}H_{16}O_3$.

Dampft man obiges, mit Aether extrahirtes Filtrat auf ein geringes Volumen ein, säuert an und extrahirt mit Aether, so geht in den Aether ein Säuregemisch. Nimmt man dasselbe mit concentrirter Natronlauge auf, so scheidet sich sofort ein krystallinisches Natriumsalz ab. Zersetzt man dieses schwer lösliche Natriumsalz mit Säuren, so lässt sich daraus durch Ausätherung eine Säure gewinnen, welche gut aus Wasser umkrystallisirt werden kann.

Schmp. 57° .

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.22, H 8.69.

Gef. » 65.36, » 8.92.

Die Säure giebt auch ein schwer lösliches Kupfersalz. Dieselbe ist eine α -Oxysäure, da sie sich unter CO_2 -Abspaltung zu einem Keton oxydiren lässt.

Sabinenketon, $C_9H_{14}O$.

Oxydirt man die Säure z. B. mit PbO_2 , so entwickelt sich sofort ein an Mentha und Rainfarn erinnernder Geruch. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht ein Oel mit folgenden Eigenschaften über:

$C_9H_{14}O$. Ber. C 78.26, H 10.15.
Gef. » 78.10, » 10.21.

Sdp. 213° ,
Vol.-Gew. = 0.945,
 $n_D = 1.4629$.

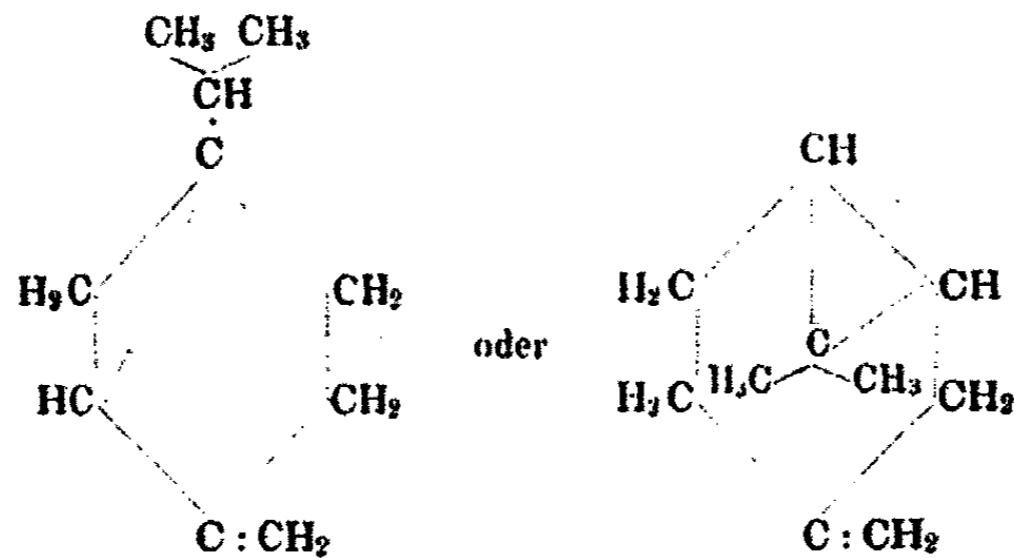
Molekularrefraction demnach gleich 40.26. Berechnet für Keton $C_9H_{14}O$ ohne doppelte Bindung 39.51. Wenn auch die Molekularrefraction ein Increment aufweist, so ist dasselbe doch nur gering. Wir haben es mit einem gesättigten Keton zu thun. Die Ketonnatur geht aus der Bildung eines Semicarbazons hervor, das sich sofort als unlösliches Pulver abscheidet. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei $135-137^\circ$. Wir bemerken daher einen ganz ungewöhnlich niedrig liegenden Schmelzpunkt eines Semicarbazons.

Ber. N 21.32. Gef. N 22.01.

Das Keton ist optisch activ und dreht den polarisirten Lichtstrahl in entgegengesetzter Richtung als das Ausgangsmaterial, als Sabinen, Sabinenglykol, Sabinensäure, welche sämmtlich rechts drehen. Das Keton dreht den polarisirten Lichtstrahl bei 100 mm ca. 18° nach links. Dasselbe Sabinenketon findet sich natürlich nun auch schon in den Oxydationsproducten, welche nach dem Oxydiren des Sabinens mit Kaliumpermanganat mit Wasserdämpfen abgetrieben wurden. Dasselbe lässt sich von dem mitübergehenden unveränderten Sabinen durch fractionirte Destillation und darauf folgendes Behandeln mit salzsaurem Semicarbazid trennen.

Versucht man die Sabinensäure, $C_{10}H_{16}O_3$, im Vacuum zu destilliren, so findet Wasser- und zum Theil auch Wasserstoff-Abspaltung statt. Es destillirt eine Säure vom Schmp. $117-118^\circ$ über, welche sich identisch mit Cuminsäure erwies. Aus allen diesen Reactionen folgt, dass im Sabinen ein Terpen mit nur einer doppelten Bindung, die sich in der Seitenkette befindet, vorliegt; folgt ferner, dass bei dem leichten Uebergang der Sabinenderivate in Cymol-derivate auch im Sabinen eine analoge Anordnung der Kohlenstoffatome wie im Cymol sich vorfindet, dass aber zweifellos im Sabinen noch ein zweiter Ring vorhanden sein muss. Derselbe könnte ähnlich sein dem zweiten Ring im Sabinol resp. Tanacetone, also durch eine Parabindung hervorgerufen sein, eine Vermuthung, die durch das gemeinsame Vorkommen mit Sabinol am nächsten liegt. Der zweite Ring aber könnte ein Vierring sein, wie im Pinen; dann müsste aber Sabinen identisch sein mit Pseudo-Pinen oder Nopinen, was aber wegen der Verschiedenheit der Derivate nicht der Fall ist. Schliesslich kann also nur noch ein Dreiring wie im Caron vorhanden sein.

Die Untersuchung, ob also etwa eine Formel:



für das Sabinen vorliegt, wird ausdrücklich vorbehalten.

Soviel geht schon jetzt mit Bestimmtheit hervor, dass das Sabinen zur Pseudo-Klasse der Terpene gehört; die dazu gehörige Ortho-Verbindung ist bisher ebenfalls nicht bekannt. Es soll aber schon an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass das Rohsabinen, wenn auch in geringerer Masse, noch andere Terpene enthält.

Greifswald, im Mai 1900.

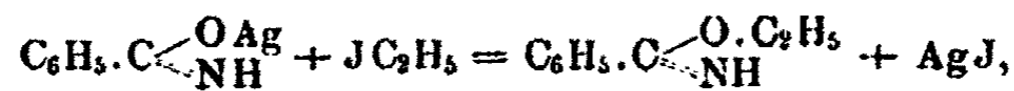
203. Wilhelm Wislicenus und Max Goldschmidt:

Über die Umlagerung von Imidoäthern durch Hitze.

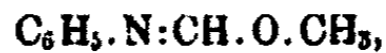
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Silberverbindungen der Säureamide sich mit Jodalkylen in der Kälte zu Jodsilber und Imidoäthern umsetzen. So haben Tafel und Enoch¹⁾ aus Benzamidsilber und Jodäthyl den Benzimidoäthyläther:



Comstock und Kleeberg²⁾ aus Silberformanilid und Jodmethyl das »Methylisoformanilid« (Phenylformimidomethyläther),



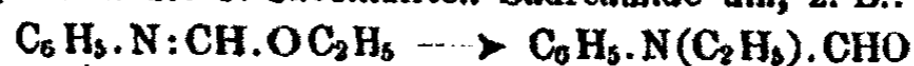
erhalten.

Ob die Alkaliverbindungen unter gleichen äusseren Bedingungen ebenso reagiren, ist zweifelhaft und scheint auch schwer festzustellen zu sein, da sie in den meisten Fällen bei gewöhnlicher

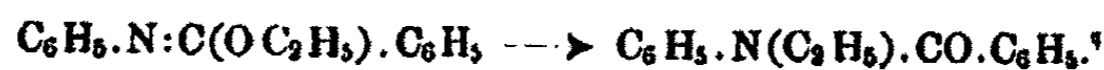
¹⁾ Diese Berichte 23, 103, 1550. ²⁾ Diese Berichte 23, 2274, Ref. 659.

Temperatur von Jodalkylen kaum angegriffen werden¹⁾. Beim Erhitzen geben sie dagegen die am Stickstoff substituirten »*N*-Alkylderivate«. Nach H. J. Wheeler und Johnson²⁾ verhalten sich die Silberverbindungen ebenso, wenn man sie mit Jodalkylen auf 100° erhitzt. Bei gleichen äusseren Bedingungen verschwinden somit die Verschiedenheiten in dem Verhalten von Silber- und Alkaliverbindungen der Säureamide.

Genau dieselben Verhältnisse sind schon vor langer Zeit bei der Cyanursäure gefunden worden³⁾, die sich in dieser Hinsicht als vollkommenes Analogon der Säureamide erweist: Silbercyanurat giebt in der Kälte die normalen *O*-Ester, in der Hitze aber ebenso wie die Alkalisalze die am Stickstoff substituirten Isocyanursäureester. Um diese Analogie noch weiter zu verfolgen, wurden die nachstehenden Versuche über die Umlagerung der Imidoäther durch die Hitze zum Theil schon vor längerer Zeit begonnen. Hofmann und Olshausen⁴⁾ haben nachgewiesen, dass der normale Cyanursäuremethylester beim Destilliren in den Isocyanursäuremethylester übergeht, und Ponomarew⁵⁾ ist die vollständige Verwandlung des Aethylesters in Isocyanurat durch andauerndes Erhitzen auf 180–200° gelungen. Ganz ebenso verhalten sich nun nach unseren Versuchen die den normalen Cyanursäureestern entsprechenden Imidoäther des Formanilids und Benzanilids. Sie lagern sich bei einer Temperatur von etwas über 200° langsam in die *N*-substituirten Säureamide um, z. B.:



und



Der Vorgang besteht also in einer Wanderung der Alkylgruppen vom Sauerstoff an den Stickstoff und entspricht der von Claisen⁶⁾ beobachteten Umlagerung des Isoacetophenonäthyläthers in Phenylpropylketon:



¹⁾ Von Interesse ist hier die Angabe von Friedländer und Müller (diese Berichte 20, 2009), dass man beim Erhitzen einer alkalischen Lösung von Carbostyryl mit Jodmethyl neben dem als Hauptproduct auftretenden *N*-Methylderivat umso mehr *O*-Aether erhält, je concentrirter die alkalische Lösung des Carbostyryls ist, d. h. je weniger hydrolysiert das Alkalisalz ist.

²⁾ Diese Berichte 32, 40; Am. Chem. Journ. 21, 185; 23, 135. (Die letztere Abhandlung war uns leider wegen des sehr verspäteten Eintreffens des Am. Chem. Journal bei den Würzburger Bibliotheken noch nicht im Original zugänglich.)

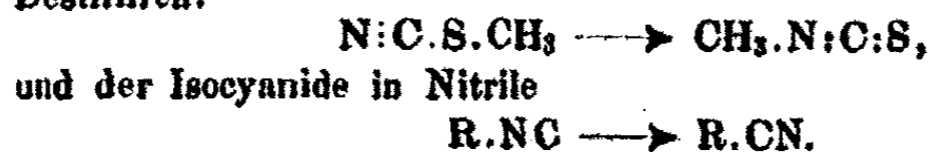
³⁾ Vergl. Ponomarew, diese Berichte 18, 3269; Limpricht, Habich, Ann. d. Chem. 109, 101.

⁴⁾ Diese Berichte 3, 272.

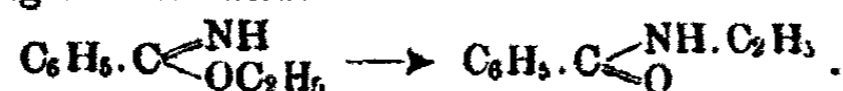
⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Diese Berichte 20, 2931.

der bekannten Verwandlung der Alkylrhodanide in Senföle beim Destilliren:



Diese Art der Umlagerung ist also eine sehr allgemeine Reaction und vollzieht sich bei Temperaturen um 200°¹⁾. Ein ganz anderer Vorgang ist die von H. J. Wheeler²⁾ und seinen Mitarbeitern beschriebene interessante Umwandlung von Imidoäthern in Säureamide beim Erwärmen mit Alkyljodiden. Es entsteht hierbei offenbar zunächst ein Additionsproduct, aus welchem dann Jodalkyl wieder abgespalten wird. Der Process erfolgt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei 100° rascher. Ein weiterer Unterschied von unserer Reaction zeigt sich beim Benzimidofäthyläther, welcher nach Wheeler und Johnson³⁾ durch Aethyljodid bei 100° in Aethylbenzamid umgewandelt wird:



Wir erhitzen reinen Benzimidomethyläther längere Zeit auf 250—280°, ohne eine Spur Aethylbenzamid zu erhalten. Es war lediglich die altbekannte Spaltung in Methylalkohol und Benzonitril eingetreten, von welch' Letzterem sich ein Theil zu Kyaphenin polymerisirt hatte.



Es scheint somit die beschriebene Umlagerung durch Hitze nur bei jenen Imidoäthern durchführbar zu sein, die sich von primären Aminbasen ableiten, also am Stickstoff substituirt sind.

¹⁾ Nef (Ann. d. Chem. 298, 370) ist der Ansicht, dass eine Dissociation der Aether unter Abspaltung von Alkylenen erfolgt und Letztere sich dann in anderer Weise wieder anlagern. Es ist wohl möglich, dass bei der hohen Temperatur diese Dissociation eintritt; Aethoxycrotonsäureester und Aethoxysumarsäureester z. B. scheinen nach Versuchen, über die wir später berichten werden, in dieser Weise zu zerfallen. Ob aber einmal gebildetes Aethylen sich wieder in der von Nef angenommenen Weise anlagert, bedürfte wohl eines besonderen Beweises. Gegen eine wirkliche Verschiebung von Alkylgruppen im Molekül bei hohen Temperaturen sprechen keine irgendwie entscheidenden Gründe.

²⁾ A. a. O. Auch diese Reaction ist bei den Estern der Cyanursäure schon früher beobachtet, wenn auch nicht genauer studirt worden, wie aus einer Bemerkung von Ponomarew (diese Berichte 18, 3266) hervorgeht. Der genannte Forscher giebt an, dass normales Aethylcyanurat bei Gegenwart von »Jodäthyl, das mit Jod etwas gefärbt ist«, schon bei niederer Temperatur in Isoocyanursäureester übergeht.

³⁾ Am. Chem. Journ. 21, 187.

Die Unbeständigkeit der Imidoäther, wie sie in der beschriebenen Umlagerung durch Hitze zu Tage tritt, ist nicht ohne theoretisches Interesse, wenn man ihre Bildungsweise aus den Silberverbindungen der Säureamide in Betracht zieht. Wir sehen bei diesen Reactionen Alkylgruppen an eine Stelle des Moleküls treten, welche offenbar nicht die für den Bestand des Endproductes günstigste ist. Die Umsetzung scheint also unter einem gewissen „Zwang“ zu verlaufen, derart, dass die Alkylgruppen an die freiwerdende Bindungsstelle des austretenden Metallatoms gebunden werden, ohne dass sich zu einer Umlagerung Gelegenheit oder Zeit bietet. Diese Ueberlegung muss die Anschauung befestigen, dass es sich hier um wirkliche Substitution, d. h. um unmittelbare Ersetzung von Metall durch organische Reste handelt.

Die ausgesprochene Tendenz zur Umlagerung der Imid- oder bei cyclischen Amiden der Lactin-Form (I) in die Amid- bzw. Lactam-Form (II):



deutet darauf hin, dass alle, auch die cyclischen Säureamide in freiem Zustand die letztere Constitution besitzen. Die erstere bleibt dann den Metallverbindungen vorbehalten.

Umlagerung des Phenylformimidomethyläthers.

Reiner, destillirter Phenylformimidomethyläther wurde im geschlossenen Rohr etwa 8 Stunden auf 230–240° erhitzt und der Inhalt der fractionirten Destillation unterworfen. Unveränderter Imidoäther konnte nur noch zur Hälfte nachgewiesen werden. Der Siedepunkt der anderen Hälfte lag höher, und die Hauptmenge destillirte bei der zweiten Fractionirung zwischen 252–253°. Der Siedepunkt des Phenylformimidoäthers wird zu 196–198°, der des isomeren Methylformanilids zu 253° angegeben.

Der Destillationsrückstand bestand aus

Diphenylformamidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}.\text{CH}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$.

Die Ausbeute an Methylformanilid betrug ungefähr 40 pCt. der Theorie.

0.1863 g Subst.: 17.9 ccm N (24°, 755.5 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$. Ber. N 10.37. Gef. N 10.70.

Der Sicherheit wegen wurde das Methylformanilid durch Kochen mit Natronlauge verseift, das Methylanilin mit Wasserdämpfen übergetrieben und nach den Angaben von Reverdin ¹⁾ mit Essigsäure-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1005.

anhydrid acetyliert. Das aus Alkohol umkrystallisirte Methylacetanilid zeigte den Schmp. 102—103°.

0.1449 g Sbst.: 12.05 ccm N (20°, 746.5 mm).

$C_9H_{11}ON$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.35.

Umlagerung des Phenylformimidoäthyläthers.

Genau in derselben Weise wurde der Phenylformimidoäthyläther behandelt. Bei der Destillation des Rohrinhaltes wurden etwa 65 pCt. vom Ausgangsmaterial eines zwischen 240 und 255° siedenden Oeles erhalten. (Siedepunkt des reinen Aethylformanilids 258°.) Dasselbe wurde direct verseift und das gewonnene Aethylanilin wieder acetyliert. Das Aethylacetanilid zeigte den richtigen Schmp. 54—55°.

0.1341 g Sbst.: 10.1 ccm N (18.5°, 748 mm).

$C_{10}H_{13}ON$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.59.

Die Umlagerung des Aethyläthers scheint glatter zu erfolgen, als die des Methyläthers.

Umlagerung des Phenylbenzimidomethyläthers.

Der Phenylbenzimidomethyläther, $C_6H_5.C(:N.C_6H_5).OCH_3$, wurde nach Lossen¹⁾ aus salzsaurem Benzimidomethyläther und Anilin erhalten. Er lässt sich im Vacuum fast unzersetzt destilliren (Sdp. 145—150° bei 8 mm). Nach 6-stündigem Erhitzen auf 270—280° wurde der Rohrinhalt fractionirt und etwa 35 pCt. der theoretischen Menge an Methylbenzanilid erhalten, welches genau wie ein aus Methylanilin und Benzoylchlorid zum Vergleiche hergestelltes Präparat bei der Vacuumdestillation als dickflüssiger Syrup erhalten wurde und beim Reiben zu einer Krystallmasse erstarrte, die bei 65—68° schmolz. Durch Verseifen mit Natronlauge wurde wieder Methylanilin erhalten, welches durch Ueberführung in das Methylacetanilid identificirt wurde.

Verhalten des Benzimidomethyläthers beim Erhitzen.

Der Benzimidomethyläther, $C_6H_5.C(:NH).OCH_3$, wurde im evacuirten Rohr 14 Stunden auf 250° und dann noch 12 Stunden auf 270—280° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct liess sich durch Abkühlen auf 0° eine geringe Menge von Krystallen des Kyaphenins (Schmp. 231°) isoliren. Die Hauptmenge bestand aus einer Flüssigkeit, welche sich durch Fractioniren leicht in Methylalkohol und Benzocnitril trennen liess. Der Methylalkohol wurde durch Ueberführung in Dimethyloxalat vom Schmp. 51°, das Benzocnitril durch Ueberführung in salzsauren Benzimidomethyläther identificirt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 265, 139.

287. J. v. Braun und F. Stechele:
Zur Kenntniss des Allylacetons.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 17. Mai.)

Das vor längerer Zeit schon von Zeidler ¹⁾ dargestellte Allylacetone ist, abgesehen von einigen wenigen Arbeiten, bis jetzt ziemlich unberücksichtigt geblieben. Da in den letzten Jahren gerade das Studium ungesättigter Fettketone durch verschiedene neue Gesichtspunkte — namentlich durch die Beziehungen zu hydrirten Ringsystemen — ausserordentlich an Interesse gewonnen hat, so erschien es uns nicht unlohnend, das verhältnissmässig einfach gebaute Allylacetone nach einigen Richtungen zu untersuchen, die uns besonders interessant schienen.

Darstellung, Nachweis und Abbau des Allylacetons.

Das Allylacetone wird in bequemer Weise und guter Ausbeute nach der Vorschrift von Conrad ²⁾ dargestellt. Das durch Verseifen des Allylacetessigesters erhaltene Rohproduct enthält regelmässig einen ziemlichen Procentsatz hochsiedender Antheile, die auch im spec. Gewicht vom Allylacetone sehr verschieden sind, jedoch wie Molekulargewichtsbestimmungen und das Verhalten gegen Hydroxylamin und Semicarbazid zeigen, weder Condensations- noch Polymerisations-Producte des Allylacetons, sondern nur in geringem Grade verunreinigtes Allylacetone darstellen.

Für die Reindarstellung und den Nachweis des Allylacetons eignet sich sehr gut sein Semicarbazone. Dasselbe, in der üblichen Weise durch Schütteln des Ketons mit Semicarbazidlösung dargestellt, schmilzt bei 100—102° und lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

$C_7H_{13}N_3O$. Ber. C 54.15, H 8.25, N 25.88.
Gef. » 54.30, » 8.40, » 26.10.

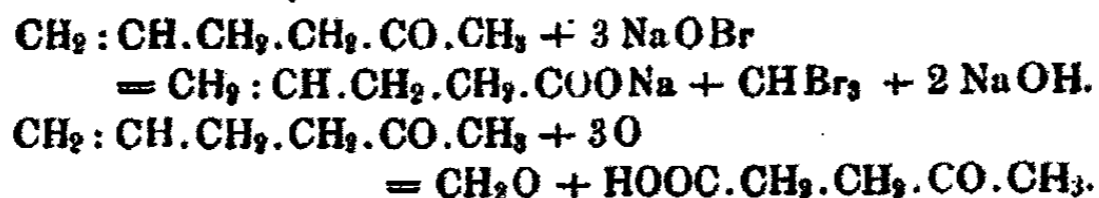
Das aus dem Semicarbazone regenerirte Keton siedet constant bei 129.5° und hat das spec. Gewicht 0.8430. Da ein systematischer Abbau des Allylacetons durch Oxydationsmittel bis jetzt noch nicht ausgeführt worden ist, unternahmen wir einige Versuche nach dieser Richtung, wobei es uns gelang, die Kohlenstoffkette sowohl an dem einen, wie an dem anderen Ende anzugreifen. Beim Behandeln mit Natriumhypobromit wird Bromoform abgespalten und eine Säure erhalten, die höchstwahrscheinlich als Allylessigsäure anzusprechen ist. Bei der Oxydation mit 1-procentiger Permanganatlösung zeigt die oxydirte Flüssigkeit Aldehydreactionen, und beim Aufarbeiten der Oxydationsproducte in der üblichen Weise erhält man eine bei Hand-

¹⁾ Ann. d. Chem. 187, 35.

²⁾ Ann. d. Chem. 192, 153.

wärme schmelzende Säure, die mit Semicarbazid ein weisses, gegen 180° schmelzendes Semicarbazon liefert; dadurch wird die Säure als Lävulinsäure erkannt, die sich bei 30° verflüssigt und deren Semicarbazon bei 187° schmilzt ¹⁾.

Der Abbau bestätigt demnach die aus der Synthese sich ergebende Constitution des Allylacetons:

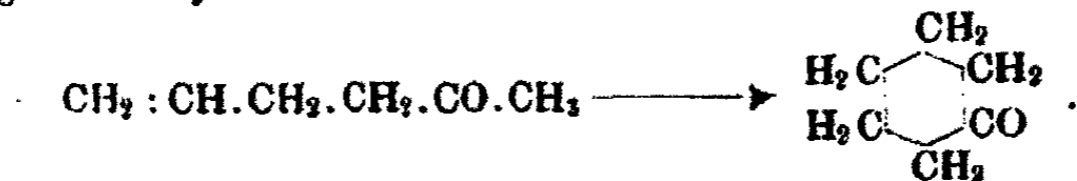


Umlagerungsversuche.

Das Allylacetone erschien uns aus zwei Gründen zu Umlagerungsversuchen besonders einladend. Man konnte einerseits hoffen, durch Verschiebung der endständigen Doppelbindung nach der Mitte des Moleküls zu einem Körper zu gelangen, der eine zwischen einer Carbonylgruppe und einer Doppelbindung gelegene Methylengruppe enthalten würde und sich demnach gut für Condensationsversuche eignen würde:



Andererseits schien es von vornherein nicht unmöglich, unter passenden Bedingungen das Allylacetone in das — sonst schwer zugängliche — cyclische Hexanon überzuführen.



Umlagerungen beider Art sind schon bekanntlich mit gutem Erfolg verschiedentlich ausgeführt worden. Die mit Allylacetone angestellten Versuche hatten leider keinen positiven Erfolg: sowohl saure wie alkalische Mittel lassen, wenn sie von schwacher Wirkung sind, das Allylacetone unverändert, energischer wirkende, zersetzen es weitgehend. Auch durch Anlagerung und Abspaltung von Bromwasserstoff an die Doppelbindung konnte das erwünschte Ziel nicht erreicht werden: Bromwasserstoff wirkt nämlich weder beim Einleiten in gasförmiger Form, noch in essigsaurer Lösung auf das Keton ein. Dass aber auch die Bildung eines Bromwasserstoff-Additionsproductes uns dem Ziele nicht näher geführt hätte, folgt daraus, dass das Brombutylmethylketone, $\text{CH}_2\text{Br} . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CH}_2 . \text{CO} . \text{CH}_3$ (dargestellt nach Lipp ²⁾) aus Trimethylenbromid und Natriacetessigester, beim Behandeln mit Alkali kein cyclisches Hexanon, sondern, wie wir streng nachweisen konnten, Allylacetone liefert.

¹⁾ Bull. soc. chim. 22, 391.

²⁾ Diese Berichte 18, 3279.

Der Versuch, das an erster Stelle erwähnte Umlagerungsproduct des Allylacetons aus Natracetessigester und Propenylbromid $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{Br}$ (dargestellt nach Kolbe¹⁾ aus dibrombuttersaurem Natrium) zu erhalten, scheiterte an den höchst mangelhaften Ausbeuten.

Auch das Dibromid des Allylacetons, welches als angenehm riechendes, farbloses, sich aber nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung zersetzendes Oel erhalten wird, lieferte beim Behandeln mit alkalischen Mitteln — trotz mannichfacher Variirung der Versuchsanordnung — nur weitgehende Zersetzungsproducte.

Stickstoffhaltige Verbindungen aus Allylacetone.

Das Oxim²⁾ des Allylacetons wird beim Kochen des Ketons mit methylalkoholischem Hydroxylamin nach dem Abdestilliren des Methylalkohols als farbloses, bei 190° siedendes Oel erhalten. Behandelt man es mit Natrium in absolutem Alkohol, so wird die Oximidogruppe zur Amidogruppe reducirt; die gebildete Base wird an Oxalsäure gebunden, das unverbrauchte Oxim mit Wasserdampf abgeblasen und das Oxalat durch Umsetzung mit Baryumchlorid in das Chlorid verwandelt. Da das Butallylmethylcarbinamin, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}(\text{CH}_3)$,

welches entstanden sein musste (Umlagerung oder Reduction der Doppelbindung war unter den eingehaltenen Bedingungen so gut wie ausgeschlossen), schon von Merling³⁾ durch Reduction des Hydrazons von Allylacetone erhalten worden ist, so wurde die Base nicht als solche isolirt, sondern direct zu folgendem Versuch benutzt: daß in Wasser aufgenommene Chlorhydrat wurde mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und die Lösung des Dibromids der Base zur Trockne gebracht. Analog einem schon von Merling ausgeführten Versuch, der aus der Base durch Addition von Chlorwasserstoff und Eindampfen ein Pyrrolidinderivat erhalten hatte, war hierbei die Bildung eines Amins mit geschlossener Kette zu erwarten. Es trat in der That beim Eindampfen Bromwasserstoffentwicklung ein, und es wurde eine Base isolirt, die von der Ausgangsbasis verschieden war, doch konnte ihre Zugehörigkeit zur Pyridin- oder Pyrrolidin-Reihe nicht mit Sicherheit constatirt werden. Dagegen scheint man vom Allylacetoxim ausgehend zur Gruppe des Pyrrols gelangen zu können, wenn man nach einer kürzlich von Wallach⁴⁾ ausgearbeiteten Methode das Oxim mit Phosphorpentoxyd behandelt: es resultirt beim Verreiben des Oxims in einer Schale mit Phosphorsäureanhydrid das

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 25, 391.

²⁾ Diese Berichte 16, 496.

³⁾ Ann. d. Chem. 264, 323.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 309, 1.

phosphorsaure Salz einer Base, die nach dem Freimachen durch Alkali die charakteristische Fichtenspahnreaction der Pyrrolkörper zeigte, mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung ein harziges Product lieferte, und deren Platinchloriddoppelsalz gegen 170° schmolz. (Der Schmelzpunkt des Platinchloriddoppelsalzes von Dimethylpyrrolidin liegt bei 180° .) Die beiden Arten der Ueberführung des Allylacetoxims in ringförmige Stickstoffverbindungen verlangen zur Erzielung positiver Resultate die Aufwendung ganz erheblicher Mengen Ausgangsmaterial.

Die ausserordentliche Beständigkeit der endständigen Doppelbindung im Allylacetone gegen reducirende Mittel und die Unbeständigkeit seines Moleküls gegen energisch wirkende Agentien, von denen vor allem die Carbonylgruppe angegriffen wird, veranlassten uns, an sein Oxim mit energischen Reducionsmitteln heranzugehen, in der Hoffnung, die vollkommen gesättigte Base (Butylmethylcarbinamin), daraus den Alkohol und danu das Keton (Butylmethylketon) zu erhalten. In der That liefert Allylacetoxim bei der Reduction mit Natrium in siedendem Amylalkohol ein bei $116-124^{\circ}$ siedendes Basengemenge, aus dem durch Fractioniren ein grosser, bei 116° siedender Antheil isolirt werden konnte. Der Analyse des Platinchloriddoppelsalzes zu Folge haben wir es hier mit der gesättigten Base $C_6H_{13}.NH_2$ zu thun:

| | | |
|-----------------------------------|---------|--------|
| $(C_6H_{11}.NH_2, HCl)_2PtCl_4$. | Ber. Pt | 32.07, |
| $(C_6H_{13}.NH_2, HCl)_2PtCl_4$. | • • | 31.86, |
| | Gef. • | 31.60, |

doch treten auch bei dieser Reaction Spaltungen im Molekül des Allylacetons in so hervorragendem Masse auf, dass an eine bequeme Darstellung der erwähnten Verbindungen auf diesem Wege nicht zu denken ist.

Condensation des Allylacetons mit Zink und Bromessigester.

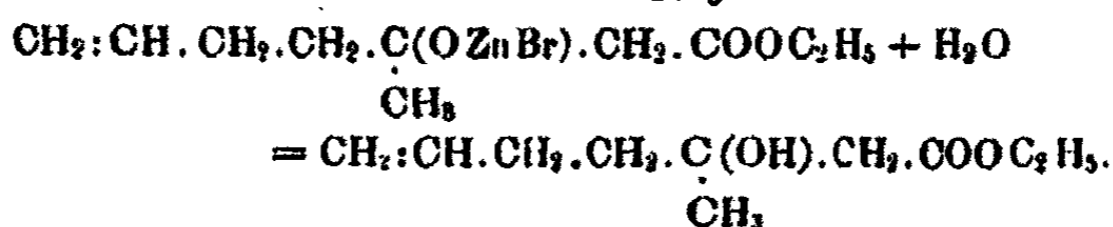
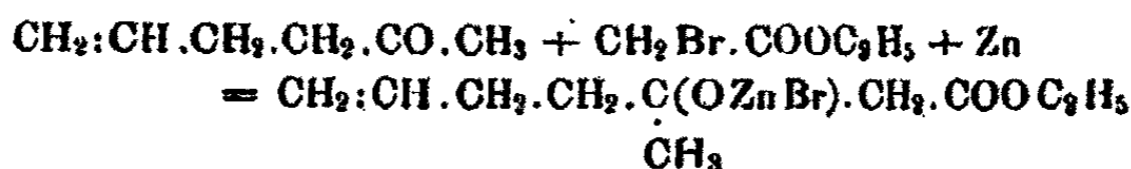
Die nahe Verwandtschaft des Allylacetons im Bau mit dem natürlichen Methylheptenon, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, liess es möglich erscheinen, die von Barbier-Bouveault, sowie von Tiemann bei letzterem Körper mit so gutem Erfolge angewandte Reaction von Reformatsky¹⁾ (Einwirkung von halogenisirten Säureestern und Zink auf Ketone und Aldehyde) auch hier durchzuführen. Der Versuch ergab das erwünschte Resultat.

Lässt man auf ein molekulares Gemisch von Allylacetone und Bromessigester Zink einwirken, welches man bei Wasserbadtemperatur

¹⁾ Diese Berichte 20, 1210.

in kleinen Portionen einträgt, so verschwindet nach einiger Zeit das Zink, und die Reaktionsmasse besteht zu einem zähflüssigen Oel. Durch Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure wird eine Oelschicht erhalten, die mit Aether aufgenommen, getrocknet und nach dem Abdunsten des Aethers fractionirt wird¹⁾.

In einer Ausbeute von 65 pCt. erhält man eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 20 mm Druck zwischen 123 und 125° siedet und ihrer Entstehung und Analyse zu Folge der Aethylester der Methyl-3-oxy-3-hepten-6-säure-1 ist, und dessen Bildung durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden kann:



0.1077 g Sbst.: 0.0910 g H₂O, 0.2540 g CO₂.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64.52, H 9.67.
Gef. » 64.32, » 9.38.

Beim Erwärmen mit alkoholisch wässriger Kalilauge wird der Ester verseift und man erhält eine flüssige Säure, die nach dem Trocknen ihrer ätherischen Lösung unter 25 mm Druck bei 175° siedet und eine wasserklare Flüssigkeit darstellt.

0.1152 g Sbst.: 0.0928 g H₂O, 0.2597 g CO₂.

C₈H₁₄O₃. Ber. C 60.76, H 8.86.
Gef. » 61.01, » 8.89.

Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich.

Mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat wird bei 5–6-stündigem Erhitzen Wasser abgespalten, wobei in geringem Umfang auch Kohlensäure-Abspaltung stattfindet. Die mit Alkali versetzte Reaktionsflüssigkeit liefert, mit Wasserdampf behandelt, ein Destillat, in welchem sich Oeltropfen von deutlichem Kohlenwasserstoffgeruch vorfinden. Die Charakterisirung des Kohlenwasserstoffes steht noch aus. Der Rückstand liefert beim Ansäuern eine ebenfalls flüssige Säure, die bei 18 mm zwischen 138 und 140° siedet und eine bewegliche, wasserklare Flüssigkeit darstellt. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Analyse:

¹⁾ Auch die Homologen des Bromessigesters reagieren, wie Versuche zeigten, ziemlich glatt mit Allylacetone, und es wird die Untersuchung nach dieser Richtung fortgesetzt.

0.1226 g Sbst.: 0.0948 g H₂O, 0.3088 g CO₂.

C₈H₁₃O₂. Ber. C 68.57, H 8.57.
Gef. » 68.69, » 7.51.

Von den Constanten wurden bestimmt:

D₁₉ = 0.9712,
n_D = 1.4604.

Aus dem in alkalischer Lösung gefällten Ammoniumsalz wurde das beständige Silbersalz hergestellt, welches ebenfalls die Zusammensetzung bestätigte.

0.0685 g Sbst.: 0.0299 g Ag.

C₈H₁₁O₂Ag. Ber. Ag 43.73. Gef. Ag 43.65.

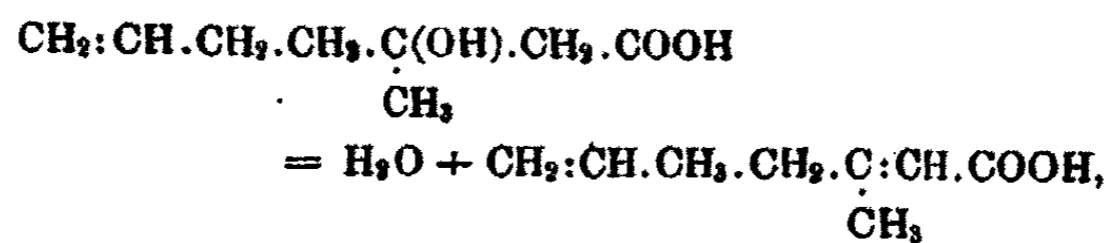
Die Constitution der Säure ergibt sich aus Folgendem:

Den Erwartungen gemäss enthält die Säure zwei Doppelbindungen. Sie addirt in Eisessiglösung 4 At. Brom. Das Tetrabromid wurde als Oel erhalten und gab bei der Analyse:

0.2125 g Sbst.: 0.3445 g AgBr.

Ber. Br 69.57. Gef. Br 69.35.

Ueber die Lage der Doppelbindungen gaben Oxydationsversuche Auskunft. Es wird hierbei genau wie beim Allylaceton Formaldehyd und Lävulinensäure gebildet. Demnach findet die Abspaltung von Wasser aus der Oxyssäure nach folgender Gleichung statt:



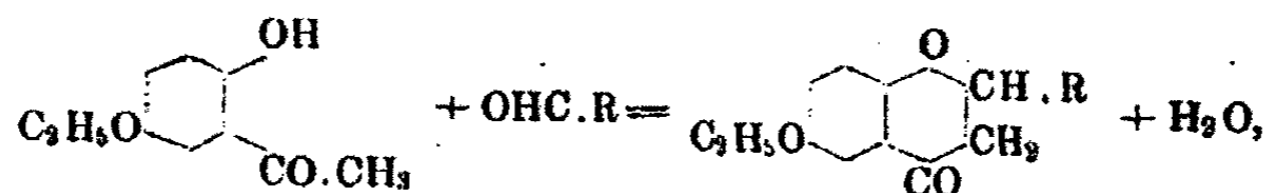
und die ungesättigte Säure ist als Methyl-3-heptadien-2.6-säure-1 zu bezeichnen.

Der naheliegende Versuch, durch die Destillation des Calciumsalzes der Säure mit Ameisensäure Calcium zum Aldehyd zu gelangen, wurde ausgeführt, muss aber mit grösseren Mengen wiederholt werden, da die Ausbeuten hierbei ziemlich schlecht sind.

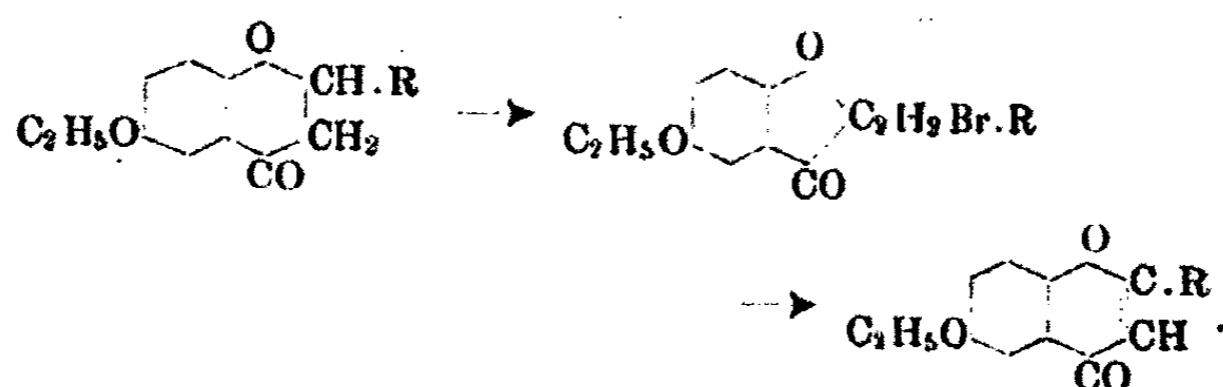
289. J. Blumstein und St. v. Kostanecki:
Ueber das 2,3'-Dioxyflavon.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Wie bereits mitgeteilt, lassen sich aromatische Aldehyde mit dem Chinacetophenonmonoäthyläther zu Flavanonderivaten paaren:

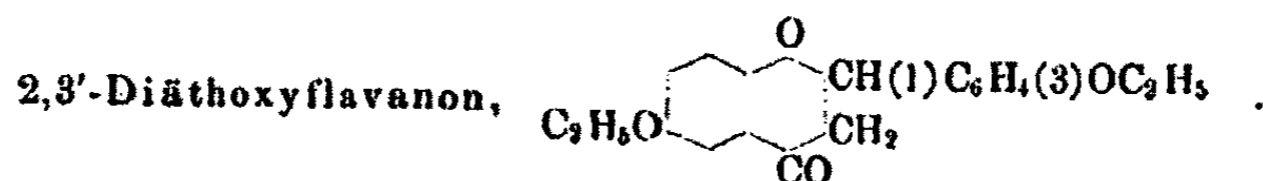


welche letzteren Verbindungen durch folgende Zwischenproducte in die entsprechenden Flavone übergeführt werden können:



Auf diesem Wege wurden die Aether des 2-Oxyflavons¹⁾, des 2,4'-Dioxyflavons²⁾ und des 2,3',4'-Trioxyflavons³⁾ dargestellt, aus welchen durch Entalkylierung die freien Oxyflavone erhalten werden.

In ganz analoger Weise gelangten wir, vom Chinacetophenonmonoäthyläther und *m*-Aethoxybenzaldehyd ausgehend, zu dem 2,3'-Dioxyflavon.



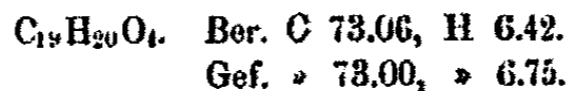
Die Paarung des *m*-Aethoxybenzaldehyds mit dem Chinacetophenonmonoäthyläther geschah unter denselben Bedingungen, wie sie früher bei der Paarung des Benzaldehyds, des Anisaldehyds und des Piperonals mit Chinacetophenonmonoäthyläther gewählt worden waren. Das anfangs orange gefärbte Reactionsproduct konnte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadeln

¹⁾ Kostanecki, Levi, Tambor, diese Berichte 32, 327.

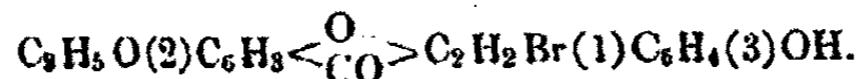
²⁾ Kostanecki, Oderfeld, diese Berichte 32, 1926.

³⁾ Kostanecki, Schmidt, diese Berichte 33, 326.

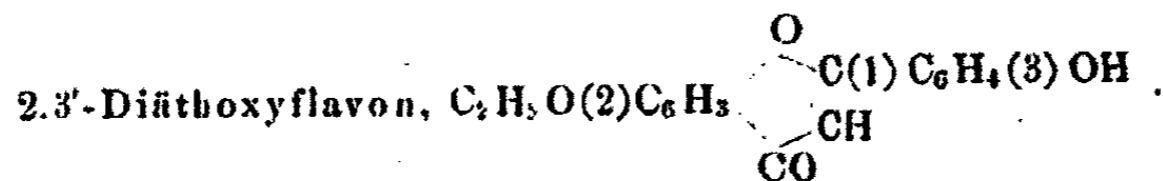
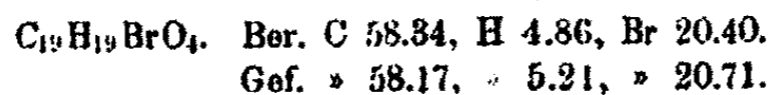
erhalten werden. Schmp. 96—97°. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle orange; die Schwefelsäurelösung erscheint intensiv gelb gefärbt. Eine verdünnte alkoholische Lösung der reinen Verbindung fluorescirt bläulich. Alkoholisches Kali nimmt sie mit rother Farbe auf.



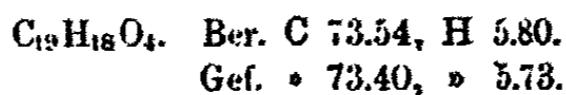
2,3'-Diäthoxybromflavanon,



Die Bromirung geschah in Schwefelkohlenstofflösung. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückgebliebene Krystallmasse krystallisirte aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 112—113°.



Versetzt man eine warme alkoholische Lösung des 2,3'-Diäthoxybromflavanons mit starker Kalilauge, so fängt alsbald die Ausscheidung von gelb gefärbten Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weiss erhalten werden können. Sie schmelzen bei 135—136° und werden von concentrirter Schwefelsäure rein gelblich gefärbt, während die Schwefelsäurelösung schwach gelb gefärbt erscheint und eine grünliche Fluorescenz zeigt.

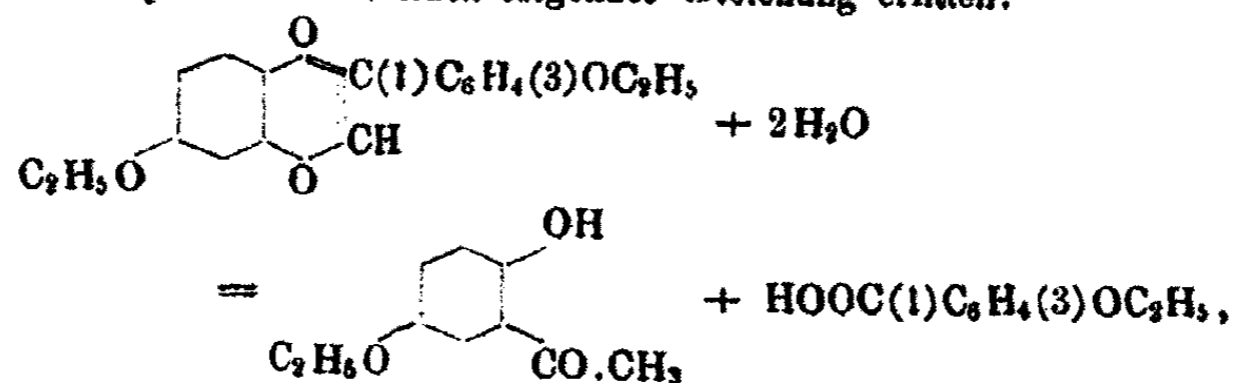


Spaltung des 2,3'-Diäthoxyflavons durch Natriumalkoholat.

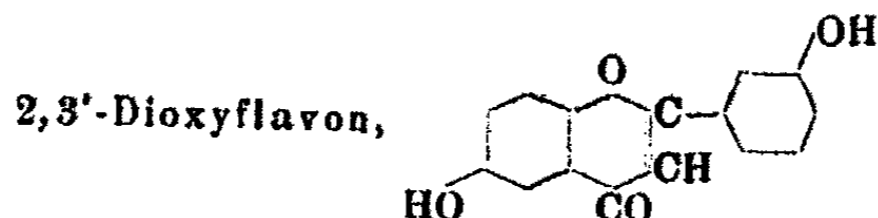
1 g 2,3'-Diäthoxyflavanon wurde mit einer alkoholischen Lösung von 2 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Der Alkohol wurde alsdann durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, die Flüssigkeit angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet.

Es ging hierbei Chinacetophenonmonoäthyläther über, während die zurückgebliebene Flüssigkeit *m*-Aethoxybenzoesäure enthielt.

Das 2,3'-Diäthoxyflavon hat somit beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in Chinacetophenonmonoäthyläther und *m*-Äthoxybenzoesäure nach folgender Gleichung erlitten:



lieferte also diejenigen Producte, welche bei einer Säurespaltung des 2,3'-Diäthoxyflavons zu erwarten waren.



Die Entalkylierung des 2,3'-Diäthoxyflavons geschah durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure. Das erhaltene 2,3'-Dioxyflavon krystallisirte aus Alkohol in kurzen, dicken, farblosen Nadelchen vom Schmp. 300°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 70.80, » 4.04.

Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rein gelb, die Lösung erscheint nur schwach gelb gefärbt und zeigt sehr schwache grünliche Fluorescenz.

In Natronlauge ist das 2,3'-Dioxyflavon mit gelber Farbe leicht löslich.

2,3'-Diacetoxyflavon, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{O}\cdot\text{COCH}_3)_2$, wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 169–170° schmelzen.

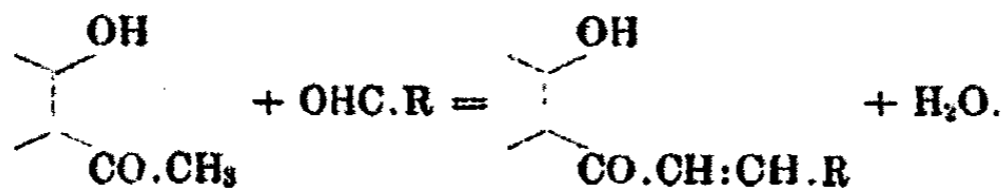
$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.24, » 4.03.

Während bei der Paarung aromatischer Aldehyde mit Chinacetophenonmonoäthyläther bei Gegenwart von alkoholischer Natronlauge Flavanone resultiren, entstehen bei Anwendung anderer *o*-Oxyacetophenone (*o*-Oxyacetophenon¹⁾, Resacetophenonmonoäthyläther²⁾, Phlor-

¹⁾ Feuerstein und Kostanecki, diese Berichte 31, 715 und 32, 315; Herstein und Kostanecki, diese Berichte 32, 318.

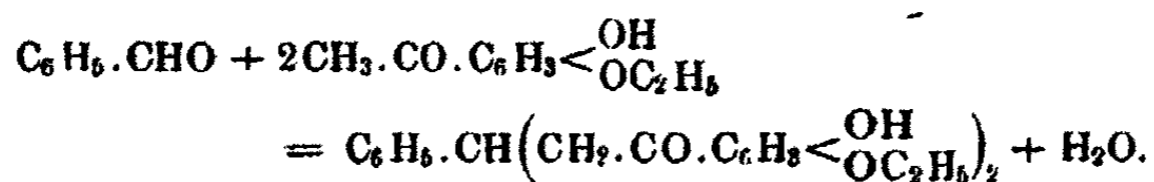
²⁾ Emilewicz und Kostanecki, diese Berichte 31, 696 und 32, 309; Kostanecki und Osius, diese Berichte 32, 321; Salis und Kostanecki, diese Berichte 32, 1030; Kostanecki und Rózycki, diese Berichte 32, 2257; Harpe und Kostanecki, diese Berichte 33, 322.

acetophenondimethyläther¹⁾⁾ nicht Flavanone, sondern Chalkone nach folgender Gleichung:

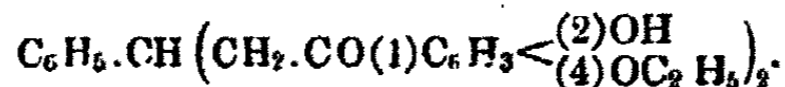


Da es nicht unmöglich erschien, dass der Resacetophenonmonoäthyläther sich unter anderen Bedingungen mit aromatischen Aldehyden zu Flavanonen paaren lassen würde, so hat Hr. F. Herstein zahlreiche Versuche angestellt, um die Copulationsbedingungen in dem gewünschten Sinne ausfindig zu machen. Es gelang ihm durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von Resacetophenonmonoäthyläther und Benzaldehyd ein neues Condensationsproduct zu erhalten, das sich jedoch bei näherer Untersuchung nicht als das gesuchte Flavanon erwies. Trotzdem nun die Arbeit Herstein's in Folge des vorzeitigen Todes dieses hoffnungsvollen, jungen Chemikers nicht zum Abschluss gelangt ist, möchten wir doch die von ihm dargestellten Verbindungen kurz beschreiben.

Das neue Condensationsproduct aus Resacetophenonmonoäthyläther und Benzaldehyd besaß die der Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_6$ entsprechende Zusammensetzung und darf wohl als ein 1.5-Diketon angesprochen werden, das aus den beiden Componenten nach folgender Gleichung entstanden ist:



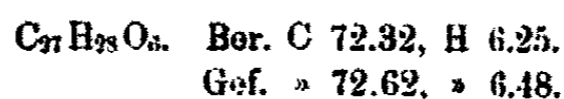
Benzal-di-Resacetophenonmonoäthyläther,



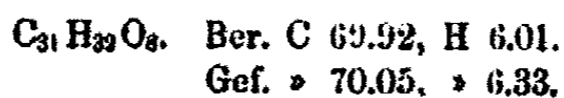
Zu seiner Darstellung wird Benzaldehyd (1 Mol.) und Resacetophenonmonoäthyläther (2 Mol.) in Alkohol gelöst und diese Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Schon während des Einleitens fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, den man, behufs vollständiger Abscheidung, nach einigem Stehen abfiltrirt und mehrmals aus Alkohol, in welchem der Körper ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält so schwach gelbe Nadeln, die bei 211° schmelzen und sich in warmer, verdünnter Natronlauge mit gelblicher Farbe lösen. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich

¹⁾⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 32, 2260.

die Krystalle gelb, die Schwefelsäurelösung erscheint schwach gelb gefärbt

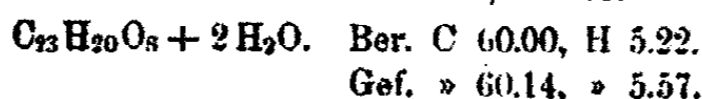
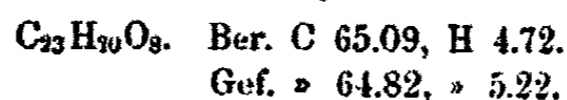
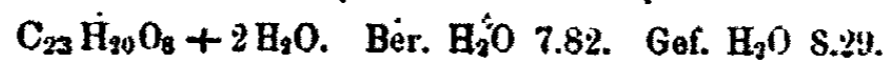


Der Benzal-di-Resacetophenonmonoäthyläther liefert beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat eine Diacetylverbindung. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen, die bei 138–139° schmelzen.



Die eben beschriebene Reaction wird wohl noch mancher Erweiterung fähig sein. Vor der Hand erschien von Interesse die Darstellung eines beizenziehenden Abkömmlinge des Benzal-diacetophenons. Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Gallacetophenon unter den angegebenen Bedingungen liess sich das Benzal-di-Gallacetophenon darstellen, von dem einige Nitrosubstitutionsproducte bereits bekannt sind. Rupe¹⁾ hat nämlich gefunden, dass unter dem Einfluss von Chlorzink sich zwei Moleküle Gallacetophenon mit 1 Mol. Nitrobenzaldehyd (Meta oder Para) condensiren lassen. Die Beschreibung dieser Verbindungen ist noch nicht erfolgt, nur giebt Rupe an, dass die entstandenen Condensationsproducte fast genau so wie das Gallacetophenon färbten.

Das Benzal-di-Gallacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}[\text{CH}_2\text{.CO.C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, zu Rosetten gruppirten Nadeln, die bei 226° schmelzen und beim Aufbewahren im Exsiccator matt werden, indem sie Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen auf 100° erleiden sie einen Gewichtsverlust, der einem Gehalt von zwei Molekülen Krystallwasser entspricht.



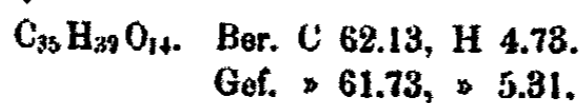
In Alkalien ist das Benzal-di-Gallacetophenon mit intensiv gelber Farbe löslich. Diese Lösungen sind beständiger als diejenigen des Gallacetophenons. Erst allmählich werden sie durch Oxydation bräunlich-gelb.

Beim Ausfärben auf gebeizter Baumwolle werden auf Thonerdebeize gelbe Färbungen erzielt, die jedoch schwach und unbedeutend sind.

¹⁾ Verhandlungen der schweiz. Naturforschenden Gesellschaft, Bern, 1898, 58.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Benzal-di-Gallaacetophenon mit gelber Farbe gelöst.

Beim Acetylirein in der üblichen Weise erhält man eine Hexaacetylverbindung, die aus Alkohol in weissen Krystallkrusten krystallisirt. Schmp. 171–172°.

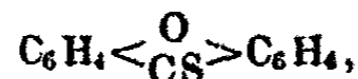


Bern, Universitätslaboratorium.

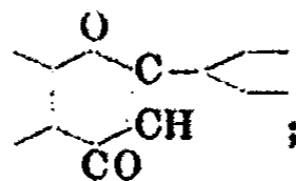
239. St. v. Kostanecki: Ueber Oxime einiger Flavanone.

(Eingegangen am 18. Mai.)

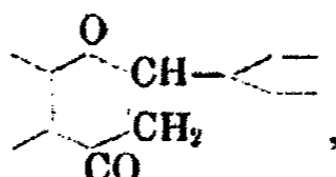
Es ist bekannt, dass das Xanthon und seine Derivate sich gegen Hydroxylamin indifferent verhalten. Ein Oxim des Xanthons wurde erst auf einem Umwege, aus dem Xanthon,



von Graebe¹⁾ vor Kurzem dargestellt. Aebulich den Xanthonen verhalten sich auch die Flavonderivate



trotz mehrerer, im hiesigen Laboratorium angestellter Versuche gelang es nicht, die Aether verschiedener Oxyflavone mit Hydroxylamin in Reaction zu bringen. Diese merkwürdige Passivität der Carbonylgruppe in dem γ -Pyronringe der letzteren Verbindungen wird aber aufgehoben, sobald der γ -Pyronring in einen Dihydro- γ -Pyronring übergeht, wie ihn die von Kostanecki, Levi und Tambor²⁾ und von Kostanecki und Oderfeld³⁾ erhaltenen Flavanone,



enthalten. Schon beim Kochen der alkoholischen Lösung der Flavanone mit salzsaurem Hydroxylamin geht die Oximbildung langsam von

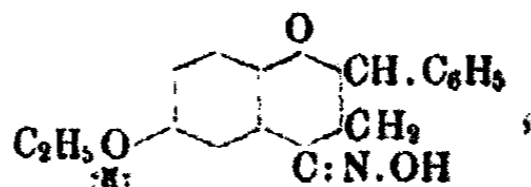
¹⁾ Diese Berichte 32, 1690.

²⁾ Diese Berichte 32, 330.

³⁾ Diese Berichte 32, 1928.

statten, setzt man zu dem Gemisch noch die molekulare Menge Natriumcarbonat hinzu, so werden bereits nach kurzem Kochen die Flavanone quantitativ in ihre Oxime übergeführt.

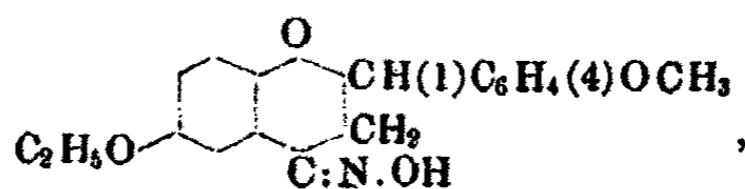
Das Oxim des 2-Aethoxyflavanons,



krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 185 — 186° schmelzen.

$C_{17}H_{17}O_3N$. Ber. C 72.18, H 6.00, N 4.94.
Gef. » 71.80, » 6.30, » 5.00.

Das Oxim des 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavanons,



bildet, aus Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt, weisse Nadeln vom Schmp. 190 — 191°.

$C_{18}H_{19}O_4N$. Ber. C 69.01, H 6.01, N 4.47.
Gef. » 69.16, » 6.43, » 4.84.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wird es in eine Acetylverbindung übergeführt, welche aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt, Schmp. 168°.

$C_{20}H_{21}O_5N$. Ber. C 67.61, H 5.92, N 3.94.
Gef. » 67.68, » 6.11, » 4.16.

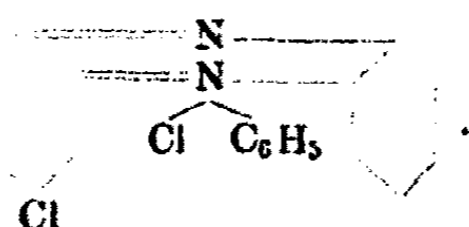
Aus dem Oxim des 2-Aethoxy-4'-Methoxyflavanons kann durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit starker Salzsäure das 2-Aethoxyflavanon regenerirt werden.

Bern. Universitäts-Laboratorium.

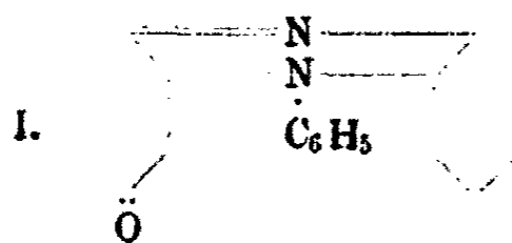
240. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Safranine und Rosinduline.

(Eingegangen am 17. Mai.)

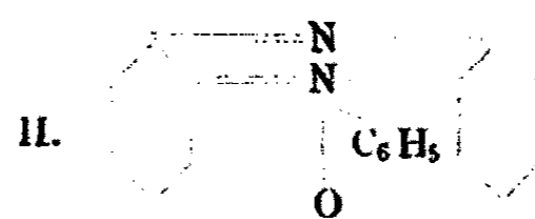
Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen bilden eine Ergänzung früherer Arbeiten auf diesem Gebiete und beziehen sich hauptsächlich auf die Constitution der Indone (Safranone, Isorosindone und Rosindone). Wie wir früher gezeigt haben¹⁾, erleiden diese Körper unter dem Einfluss von Phosphorchloriden eine derartige Veränderung, dass der Indonsauerstoff durch zwei sich ungleichartig verhaltende Chloratome ersetzt wird. Nur das eine davon wirkt salzbildend und ist leicht ionisierbar, während das andere sich im Kern befinden muss. Demnach kommt dem Aposafraninchlorid z. B. folgende Formel zu:



Diese Reaction, welche, wie auch aus dem folgenden experimentellen Theile sich des weiteren ergibt, eine durchaus allgemeine ist, war im Verein mit der Additionsfähigkeit von Halogenalkylen an die Indone, für uns die Veranlassung, neben der früher angenommenen Parachinonformel, nunmehr auch die Orthochinonanhydridformel in Betracht zu ziehen (diese Berichte 31, 1, 307).



Parachinonformel

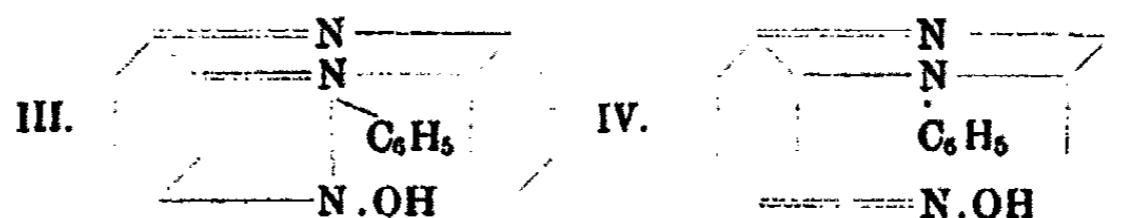


Orthochinonformel.

Jedenfalls ist man danach berechtigt, für diese Indone bei gewissen Reactionen die Phase II anzunehmen; es ist jedoch keineswegs ausgeschlossen, dass sie unter Umständen nicht auch nach Formel I reagiren könnten, welche ihrer Bildung aus *p*-Nitrosophenolen besser entspricht. Es handelt sich also darum, ob nicht manches Verhalten der Indone und selbstverständlich auch der entsprechenden Basen (Safranine, Isorosinduline und Rosinduline) durch Tautomerie eine Erklärung finden könne. Wir haben deswegen unser Augenmerk wiederholt auf die Einwirkung von Hydroxylamin gerichtet. Die zuerst untersuchte Verbindung, das Rosindon, konnten wir jedoch bisher ebensowenig,

¹⁾ Diese Berichte 31, 300.

wie Fr. Kehrman, in ein Oxim verwandeln. Dagegen waren wir überrascht, mit welcher Leichtigkeit sich gerade die einfachsten Indone (Aposafraon und Isorosindon) in Oxime verwandeln lassen, wenn man in stark alkalischer Lösung arbeitet — nach dem Recept der Bildung des Phenolphthaleinoxims. Diese Oxime sind alkalisch unlöslich, wie auch manche andere, z. B. dasjenige des Amidoacetophenons (diese Berichte 24, 2374). Wenn nun auch die Möglichkeit vorhanden ist, dass diesen Indon-Oximen eine der Orthochinonformel analoge Structur, also z. B. dem Aposafraonoxim die Formel III, zukommt, so ist doch zu bemerken, dass dies nicht gerade sehr wahrscheinlich ist. Vielmehr scheint es uns richtiger, anzunehmen, dass unter dem Einfluss des starken Alkalis diese Indone in der Parachinonform reagiren und demgemäss dem obigen Oxim die

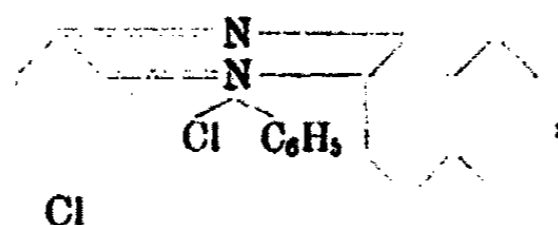


Formel IV zukommt. Es wird ja, wie auch namentlich die physikalischen Untersuchungen von A. Hantzsch¹⁾ zeigen, immer wahrscheinlicher, dass bei den meisten Farbstoffbasen dieser und anderer Gruppen verschiedene Phasen anzunehmen sind, von denen selbstverständlich die stabilsten am leichtesten erhältlich und daher bisher am besten bekannt sind.

Dass Rosindon und Isorosindon sich bei manchen Reactionen verschieden verhalten, zeigte sich auch darin, dass man aus Rosindonchlorid leicht wieder Rosindon regeneriren kann, während die entsprechende Umwandlung vom Isoderivat nur schwer gelingt, sowie darin, dass Rosindonchlorid mit Kaliumsulfhydrat glatt in Thiorosindon übergeht, während beim Isorosindonchlorid eine complexe Reaction eintritt.

Gefunden wurde ferner ein neuer Uebergang vom Isorosindon in die Rosindongruppe, welcher sich den früheren Umwandlungen (diese Berichte 31, 299) an die Seite stellt.

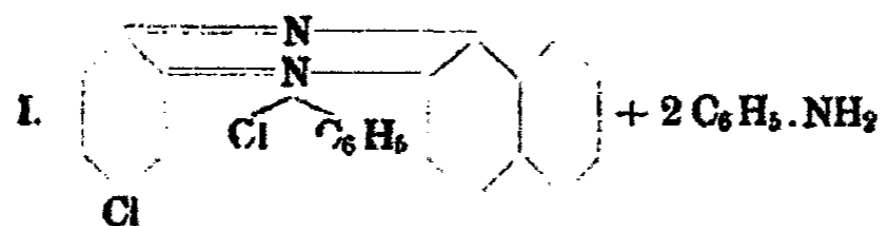
Dieser neue Uebergang bildet ferner einen hübschen Vorlesungsversuch, um die verschiedene Ionisirung in Lösungsmitteln augenfällig zu machen. Das Isorosindonchlorid,



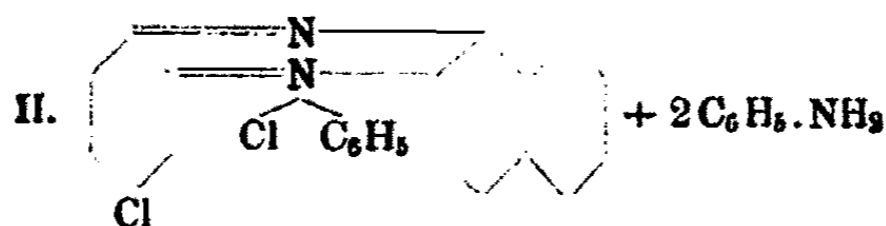
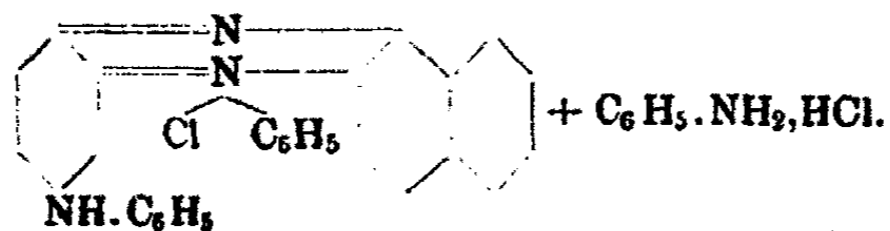
¹⁾ Diese Berichte 33, 278, 752.

gibt nämlich in concentrirter alkoholischer Lösung, wie früher gefunden wurde (diese Berichte 29, 2755), mit Anilin fast nur salzsaures Phenylisrosindulin (schöne blauviolette Lösung), indem das Kernchloratom mit dem Anilin reagirt. Wenn man dagegen das Isorosindonchlorid in wässriger Lösung, in welcher es stark dissociirt ist, mit Anilin schüttelt, so bildet sich neben salzsaurem Anilin vorwiegend die rothe Base des Chlorphenylrosindulins, die sich mit Aether ausschütteln lässt.

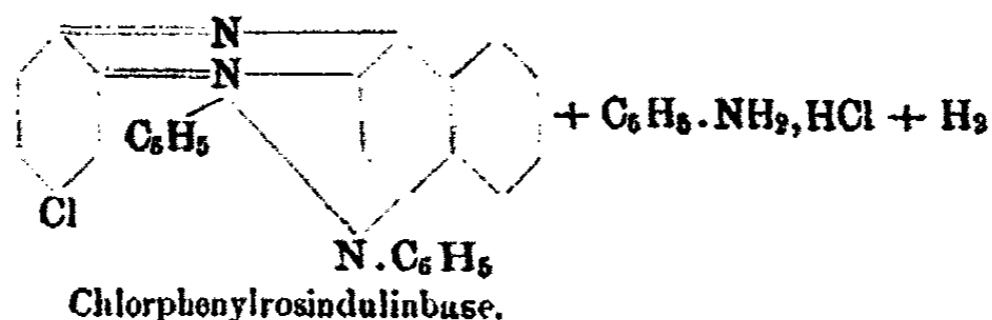
Giesst man die Lösungen auf Papier, so erhält man also im ersteren Falle einen fast blauen Fleck, im zweiten einen rothen. Die Vorgänge lassen sich demnach folgendermaassen formuliren:



geben in alkoholischer Lösung hauptsächlich



geben in wässriger Lösung



Experimenteller Theil.

I. Zur Kenntniss des Aposafranons.

(Bearbeitet von Dr. Fried. Linnemann; s. dessen Dissert. Erlangen 1899.)

Als Ausgangsmaterial diente Aposafranon, welches in bekannter Weise aus Aposafranin dargestellt war. Bisher wurde zu diesem Zweck das Aposafranin entweder als Chlorid oder Sulfat verwandt.

Besser ist es, das Aposafrafin durch Umsetzung mit Bromkalium in das bedeutend schwerer lösliche und darum leichter rein erhältliche, bromwasserstoffsaurer Salz zu verwandeln. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, grünlich schimmernden, dunkelrothen, meist drusenartig vereinigten Prismen.

$C_{18}H_{14}N_2Br$. Ber. Br 22.7. Gef. 22.3. (Substanz bei 100° getrocknet.)

Aposafrafinchlorid. Dasselbe wurde nach der früher gegebenen Vorschrift (diese Berichte 30, 1830) gewonnen. Da das Chlorid sehr leicht löslich ist, so ist es auch hier zweckmässig, durch Umsetzen mit Bromkalium das schwer lösliche Bromid (Chlorphenylphenazoniumbromid) darzustellen. Dasselbe fällt aus der mit Bromkalium versetzten wässrigen Lösung in rothen, stahlblau schillernden, derben Krystallen aus, während es aus Methylalkohol in braunrothen, glänzenden Blättchen gewonnen wurde.

$C_{18}H_{12}N_2ClBr$. Ber. Br + Cl 31.00.
Gef. » 31.14 (bei 110° getrocknet).

Platinsalz des Aposafrafinchlorids. Dasselbe bildet aus lauwärmer, wässriger oder verdünnter alkoholischer Lösung ziemlich schwer lösliche, dunkelrothbraune, bläulich schillernde Nadeln.

$C_{18}H_{12}N_2Cl_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.66. Gef. Pt 19.56.

Golddoppelsalz. Aus lauwärmer, verdünnt-alkoholischer Lösung scheidet sich dieses Salz in schwer löslichen, bläulich schimmernden, langen Nadeln ab, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

$C_{18}H_{12}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3 + H_2O$. Ber. Au 30.38.
Gef. » 30.24. (Substanz im Vacuum getrocknet.)

$C_{18}H_{12}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3$. Ber. Au 31.25. Gef. Au 31.1 (bei 110° getrocknet).

Schön krystallisirt auch das Quecksilberchloriddoppelsalz, welches sich aus der wässrigen Lösung in braungelben, farnkrautartig erscheinenden Blättchen abscheidet.

Das Jodid (Chlorphenylphenazoniumjodid) ist ein sehr schwer löslicher, meist amorpher Niederschlag, der beim Mischen von Aposafrafinchlorid in wässriger Lösung mit Jodkalium-Lösung entsteht.

Die Salze vom Chlorphenylphenazonium reagiren, wie früher mitgetheilt wurde, leicht mit Anilin, indem das früher beschriebene Phenylaposafrin gebildet wird (diese Berichte 30, 1831). In derselben Weise tritt mit anderen primären Basen leicht Reaction ein; mit Ammoniak entsteht in wässriger Lösung Aposafrafin. Die mit Methylamin, *o*-Toluidin und den Naphtylaminen entstehenden substituirten Aposafrafin — Farbstoffe, die in der Nuance zwischen roth und blaviolett variiren, — wurden nur qualitativ untersucht. Nur das leicht erhältliche, schön krystallisirende *p*-Tolylaposafrin wurde analysirt. Dasselbe wurde aus dem oben beschriebenen Chlor-

phenylphenazoniumbromid und *p*-Toluidin in molekularem Verhältniss durch kurzes Erwärmen in verdünnt-alkoholischer Lösung gewonnen. Die prächtig blauviolette Tinte schied nach und nach das bromwasserstoffsäure *p*-Tolylaposafranin in schillernden Nadeln ab. Dieselben wurden getrocknet, dann zur Entfernung von etwas Paratoluidin mit Ligroin gewaschen und schliesslich aus der warmen wässrigen Lösung durch Bromkaliumlösung abgeschieden. Man erhielt so bronceglänzende Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit blauvioletter Farbe lösen, während concentrirte Schwefelsäure die Verbindung grün aufnimmt.

Nach nochmaliger Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol wurde erhalten:

$C_{25}H_{20}N_3Br$. Ber. Br 18.0. Gef. Br 17.8. (Substanz bei 100° getrocknet.)

Versetzt man die Lösung des Salzes in verdünntem Alkohol mit Ammoniak und kocht kurze Zeit, so scheidet sich beim Erkalten die Base in dunkelvioletten, schwach bronceglänzenden Nadeln aus, welche in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Ligroin, leicht löslich sind. Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Benzol-Alkohol schmolz das Paratolylaposafranin bei 196°.

$C_{25}H_{19}N_3$. Ber. C 83.0, H 5.3, N 11.66.

Gef. » 82.6, » 5.5, » 11.17 (bei 130° getrocknet).

Von den Salzen dieser Base ist das chlorwasserstoffsäure Salz leicht löslich, das Nitrat bildet ziemlich schwer lösliche, glänzende Blättchen.

Das Platinsalz fällt aus der warmen Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes in mässig verdünntem Alkohol mit Platinchlorid alsbald in goldglänzenden, sternförmig vereinigten Blättchen aus.

$(C_{25}H_{20}N_3Cl_2)PtCl_4$. Ber. Pt 17.2. Gef. Pt 17.19 (bei 110° getrocknet).

Aposafranoxim. Aposafranon wurde in heisser alkoholischer Lösung mit concentrirter Kalilauge (etwa 3 Th. auf 1 Th. des Aposafranons) versetzt und nun warm überschüssiges Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben. Die Farbe der Lösung schlägt alsbald in Braunroth um und es scheiden sich aus der erkalteten Lösung nach und nach kleine blaugrün glänzende Spiesse in reichlicher Menge ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Oxim ist in Wasser fast unlöslich, zeigt sehr hohen Schmelzpunkt und bildet mit starken Säuren Salze. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ähnlich wie Aposafranon dichroitisch (im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden schmutzigröth). Diese Lösung wird durch Verdünnen mit Wasser zunächst orangefarbig, dann gelb. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löst sich das Oxim ziemlich leicht mit braungelber Farbe.

$C_{18}H_{13}N_3O$. Ber. C 75.26, H 4.57, N 14.68.

Gef. » 75.1, » 4.9, » 14.15 (bei 140° getrocknet).

Erwärmt man Aposafraonoxim mit alkoholischer Salzsäure, so geht es mit braunrother Farbe in Lösung, Goldchlorid scheidet hieraus das basische Golddoppelsalz in dunklen, grün glänzenden, meist warzenfarbigen Krystallen ab. Dieselben wurden mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Alkohol-Aether ausgewaschen, bei 110° getrocknet und analysirt.

$(C_{18}H_{15}N_3O)_2HAuCl_4$. Ber. Au 21.56. Gef. Au 21.25, 21.6.

Hier anknüpfend seien die Oxime von Isorosindon und *ms*-Aethylisosorosindon beschrieben, welche Hr. Dr. A. Gutbier analysirt hat.

Isorosindonoxim. Wird die fuchsinrothe Lösung des Indons in Alkohol mit Aetzkali versetzt und dann Hydroxylaminsalz zugefügt, so schlägt die Farbe bald in Braun um. Man liess etwa 2 Stdn. stehen, setzte etwas Wasser hinzu und liess über Nacht das Oxim auskrystallisiren. Dasselbe scheidet sich aus verdünntem Alkohol in grünlich schimmernden Prismen ab. Es ist in Alkali unlöslich; von den Salzen ist das salzsaure leicht in bläulichen Nadeln erhältlich. Die alkoholische Lösung des Oxims ist braun, setzt man viel Salzsäure zu, so wird sie dichroitisch (im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden bräunlich-roth). In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Oxim violetroth, beim Verdünnen zunächst grün, dann unter Abscheidung von braunen Flocken hellbraun werdend. Die Eisessiglösung ist braunroth.

$C_{22}H_{15}N_3O$. Ber. C 78.2, H 4.5, N 12.4.
Gef. » 78.1, » 5.1, » 11.9.

Das ebenso gewonnene *ms*-Aethylisosorosindonoxim zeigt ähnliche Eigenschaften. Analysirt wurde das schön in bläulich schimmernden Nadeln krystallisirende Hydrochlorat. Dasselbe wurde bei 110° getrocknet und ergab:

$C_{18}H_{15}N_3O, HCl$. Ber. Cl 10.88. Gef. Cl 11.1.

Kocht man das Isorosindonoxim mit alkoholischer Kalilauge, so wird Isorosindon regenerirt, daneben aber entsteht auch durch das alkoholische Kali etwas Oxyrosindon (Naphtosafranol), welches sich aus der rothen alkoholischen Lösung mit Essigsäure ausfallen lässt.

II. Ueber *ms-o*-Tolyliisosorosindon

(bearbeitet von Fr. Linnemann).

Zu einer Mischung von 18 g *p*-Nitrosophenol, 23 g *o*-Tolyt- β -Naphtylamin und 200 g Alkohol wurden 15 g concentrirter Salzsäure zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich unter schwachem Erwärmen gelbroth. Nach längerem Stehen war eine reichliche Menge grün schillernder Krystalle des salzsauren *ms-o*-Tolyliisosorosindons abgetrennt, die mit etwas Alkohol ausgewaschen wurden. Die in mässig

verdünntem Weingeist gelösten Krystalle schieden nach Erwärmen mit Ammoniak die Base in dunkelrothen Nadeln ab. Das Indon löst sich leicht in Alkohol mit bläulich-rother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure violet, beim Verdünnen gelb werdend, in concentrirter Salzsäure braunroth. Die Base schmilzt bei 148°. Ihr Verhalten gleicht, wie zu erwarten, vollkommen dem des Isorosindons.

$C_{23}H_{16}N_2O$. Ber. C 82.1, H 4.8, N 8.85.
Gef. » 82.04, » 4.95, » 8.22 (bei 110° getrocknet).

Das salzsaure Salz krystallisirt aus stark verdünnter Salzsäure in schönen, orangerothern Blättchen.

$C_{23}H_{16}N_2O \cdot HCl$. Ber. Cl 9.5. Gef. Cl 9.7 (bei 100° getrocknet).

Das bromwasserstoffsäure Salz, durch Umsetzen des salzsauren Salzes mit Bromkalium in wässriger Lösung gewonnen, bildet grün glänzende, körnige Krystalle.

$C_{23}H_{16}N_2O \cdot HBr$. Ber. Br 19.18. Gef. Br 19.38 (Sbst. bei 110° getrocknet).

Das Nitrat bildet, aus der warmen Lösung des Chlorhydrats in verdünntem Alkohol mit Salpeterlösung dargestellt, rosettenartig vereinigte gelbe Nadeln.

Das Goldsalz wurde in schön ausgebildeten, dunkelrothen, glänzenden Nadeln gewonnen.

$C_{23}H_{17}N_2OCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 29.16. Gef. Au 28.83 (bei 110° getrocknet).

Auch das Quecksilberchloriddoppelsalz krystallisirt gut und zwar in braunrothen Nadeln.

ms-o-Tolyliisorosindonoxim. Das Indon wurde in starker alkoholischer Kalilauge gelöst, mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und die Masse schwach erwärmt. Nach einiger Zeit wurde etwas Wasser zugesetzt, worauf sich das Oxim als grünlich schillernde, harzige Masse abschied, die nach und nach hart wurde.

Da sie schwierig krystallisirt, wurde das schön krystallisirende salzsaure Salz analysirt. Dasselbe bildet aus Alkohol-Aether cantharidenglänzende Prismen. Es löst sich in Alkohol gelbrosu, in concentrirter Schwefelsäure violet, durch Verdünnen mit Wasser grünlich-gelb werdend.

$C_{23}H_{16}N_2OCl$. Ber. Cl 9.14. Gef. Cl 9.5 (bei 110° getrocknet).

Golddoppelsalz. Dasselbe bildet aus heissem Wasser wohl ausgebildete, grün glänzende Nadeln.

$(C_{23}H_{17}N_2O)_2 \cdot HAuCl_4$. Ber. Au 18.83. Gef. Au 19.04 (bei 110° getrocknet).

Das Salz ist also auch anormal zusammengesetzt, wie das oben beschriebene Goldsalz des Aposafraonoxims. Ueberhaupt begegnet

man in der Safraningruppe nicht selten derartigen basischen Goldsalzen, die ja auch in der neueren Zeit häufiger beobachtet wurden¹⁾.

Chlor-*ms-o*-tolylnaphtophenazoniumchlorid.

Dasselbe wird genau wie Isorosindonchlorid (diese Berichte 31, 303) dargestellt und verhält sich ganz entsprechend. Aus Alkohol-Aether krystallisirt das Chlorid in gelbbraunen, bläulich schimmernden, derben Kryställchen.

$C_{23}H_{16}N_2Cl_2$. Ber. Cl 18.1. Gef. Cl 18.4 (bei 110° getrocknet).

Das Chlorid ist leicht löslich in Alkohol und in Wasser, die verdünnte, rötlich-gelbe Lösung in Alkohol zeigt schwache braungelbe Fluorescenz. Mit Basen, wie Anilin, Naphtylamin usw., reagirt es wie Isorosindonchlorid.

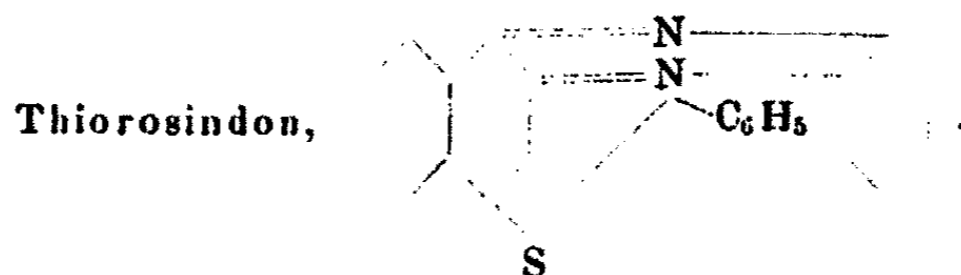
Platinsalz. Dasselbe bildet sternförmig gruppirte, orangegelbe, längliche Täfelchen, die an den Enden schwalbenschwanzartig ausgeschnitten sind (aus Wasser resp. verdünntem Alkohol krystallisirt). $(C_{23}H_{16}N_2Cl_2)_2PtCl_4$. Ber. Pt 17.4. Gef. Pt 17.2 (bei 130° getrocknet).

Goldsalz. Dasselbe bildet aus verdünntem Alkohol oder Wasser schöne, gelbbraune, goldglänzende Blättchen.

$C_{23}H_{16}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3$. Ber. Au 28.38. Gef. Au 28.3 (bei 110° getrocknet).

III. Ueber Rosindon-, *i*-Rosindon- und Naphtindon-Chloride.

(Bearbeitet von Dr. Walther Dilthey.)



Dieses geschwefelte Rosindon wurde aus Rosindonchlorid (diese Berichte 30, 1828) mittels Kaliumsulfhydrat gewonnen. 1 Thl. des Chlorids wurde in wenig absol. Alkohol gelöst und mit der 6—7-fachen Menge von alkoholischem Kaliumsulfhydrat versetzt. Die rothgelbe Lösung wird alsbald violett, später nach lebhaftem Schütteln fast blau, indem sich ein Theil des Thioproductes abscheidet. Die Masse wurde nun aufgekocht und mit viel heissem Wasser versetzt, der abgeschiedene blaue Körper gut gewaschen, getrocknet und dann aus Pyridin in metallglänzenden dunkelblauen Blättchen erhalten, dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol,

¹⁾ Gabriel und Maass, diese Berichte 32, 1271: Tafel und Fenner, diese Berichte 32, 3220.

Chloroform, Ligroin und Benzol, leichter in heissem Pyridin mit tief blauer Farbe. In concentrirter Schwefelsäure ist die Farbe grün, beim Verdünnen schmutzigblau, dann braun und gelb werdend. In concentrirter Salzsäure löst sich Thiorosindon braun, in verdünnter gelb bis grün.

$C_{22}H_{14}N_2S$. Ber. C 78.1, H 4.14, S 9.43.
Gef. » 77.8, » 5.00, » 9.65 (bei 110° getrocknet).

Das Thiorosindon ist sehr beständig, es verträgt mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure, auch durch 3-stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck wurde es nur unvollständig zersetzt. Die dabei, neben unverändertem Thiorosindon, gewonnene harzige Masse gab beim Auskochen mit Ammoniak eine rothe Lösung von salzsaurem Rosindulin, welches durch Erhitzen mit Salpeterlösung in das schwerer lösliche Nitrat umgesetzt wurde.

Die gewonnenen goldglänzenden Nadeln desselben gaben nach dem Trocknen bei $100-110^{\circ}$ folgenden Stickstoffgehalt:

$C_{22}H_{16}N_4O_3$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.2.

Die durch Erwärmen mit Alkali aus dem salpetersauren Salz abgeschiedene und mit Aether extrahirte Base zeigte den Schmelzpunkt (198°) sowie die charakteristischen Eigenschaften des Rosindulins. Die Spaltung mit concentrirter Salzsäure verläuft also so, dass das Thiorosindon Schwefelwasserstoff abspaltet und sich intermediär ein Chlorid bildet (wahrscheinlich Rosindonchlorid), welches mit dem Ammoniak Rosindulin bildet.

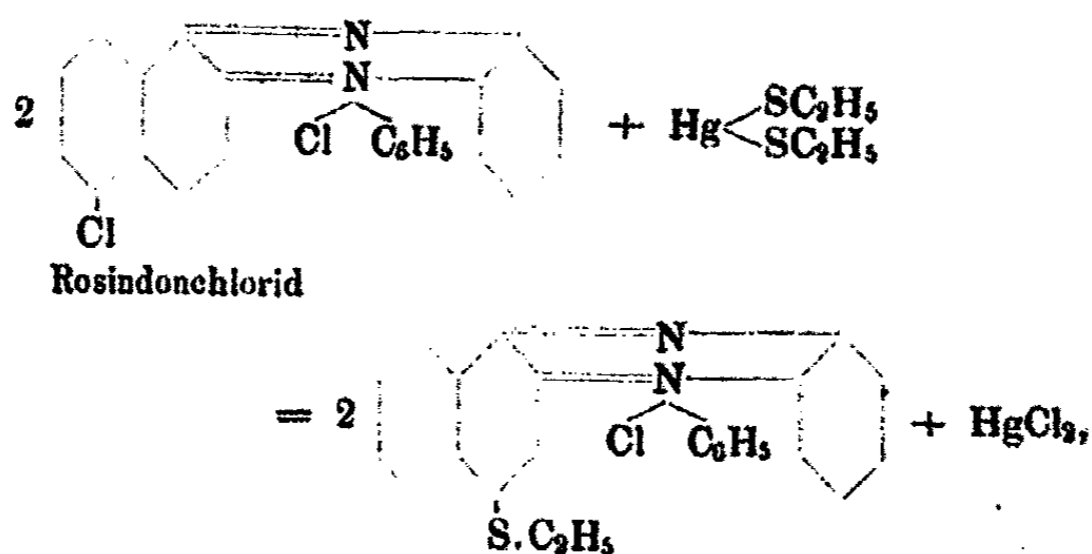
Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10). Nach 8-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Thiorosindon mit 10 Thl. verdünnter Schwefelsäure auf $170-180^{\circ}$ unter Druck war das Product vollkommen gespalten. Schon in der Röhre waren Krystalle von schwefelsaurem Rosindon abgeschieden (gelbe Blättchen). Beim Eindampfen schied sich noch mehr ab. Die Krystalle wurden mit Alkohol ausgekocht und das Rosindon mit Alkali gefällt, wobei die charakteristischen goldgelben Blättchen vom Schmp. 259° erhalten wurden.

Aethylthiophenylnaphtphenazoniumchlorid.

Dasselbe wurde in Form seines sehr schön krystallisirenden Quecksilberchloriddoppelsalzes gewonnen durch Zusammengiessen von 2 Mol. Rosindonchlorid mit 1 Mol. Quecksilbermercaptan in heisser alkoholischer Lösung. Das schwer lösliche Product wurde aus siedendem Alkohol in schönen, messingglänzenden, braunen Nadeln erhalten, welche bei 110° getrocknet wurden.

$C_{21}H_{19}N_2SHgCl_3$. Ber. Hg 29.7, S 4.71, Cl 15.8.
Gef. » 29.6, » 5.1, » 15.37.

Die Bildung dieser Substanz dürfte also so verlaufen:



wobei dann ein Mol. des Thioäthers mit dem gebildeten Quecksilberchlorid das schwer lösliche Doppelsalz giebt. Die Ausbeute an demselben ist daher auch nicht gut.

Isorosindonchlorid. Zur Darstellung dieses Chlorids aus Isorosindon, welche Berichte 81, 303 beschrieben ist, sei noch bemerkt, dass man scharf getrocknetes Isorosindon zweckmässig mit etwa 5 Theilen Phosphoroxychlorid übergiesst und dann etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid zusetzt. Die Masse wird etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad digerirt, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, dann entweder mit Aether, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, das Chlorid gefällt, oder dieses Verfahren erst nach dem Abdestilliren des meisten Oxychlorids eingeschlagen. Aus wenig absolutem Alkohol krystallisirt das Chlorid meist in grünlich schillernden, gelbrothen Nadeln oder derben Krystallen. Seine Reinheit erkennt man daran, dass seine wässrige Lösung mit Alkali nicht violett werden darf, da es in diesem Falle noch unverändertes Rosindon enthält.

Von den Salzen des Isorosindonchlorids wurden noch einige dargestellt, so das aus warmer alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid als gelber Niederschlag ausfallende Eisenchloriddoppelsalz, welches aus heissem Alkohol in schönen, gelben, fächerförmigen Nadeln gewonnen wurde, ferner das analog bereitete Quecksilberchloridsalz, welches gelbrothe, ziemlich schwer lösliche Nadeln bildet, endlich auch das in braunen Nadeln krystallisirende Rhodanat, welches aus concentrirter lauwarmer Lösung des Chlorids mit wässriger Rhodanammonium-Lösung entweder sofort oder nach einigem Reiben mit dem Glasstabe sich absetzt.

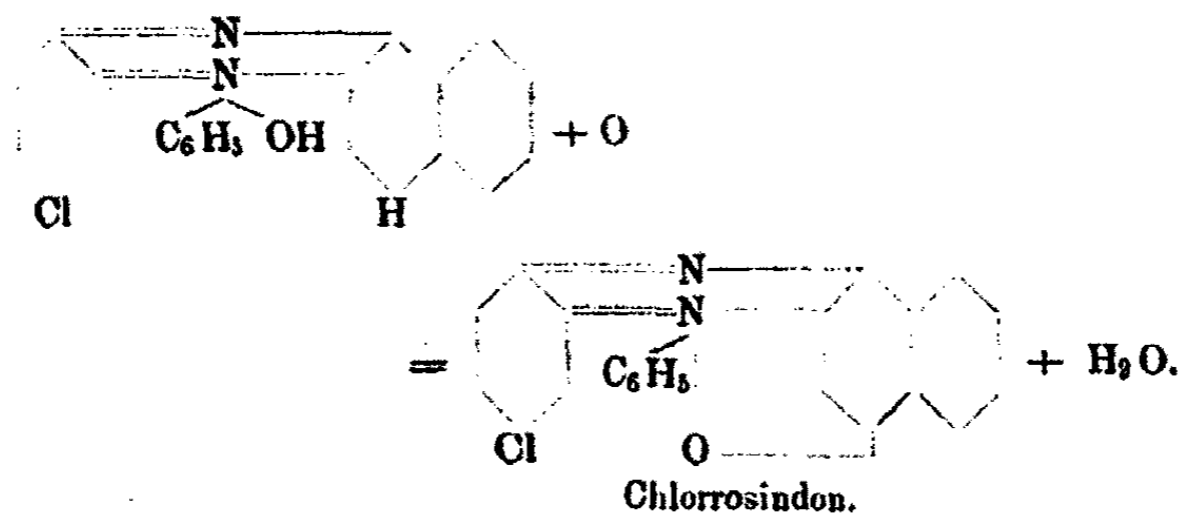
Das Rhodanat wurde bei 110° getrocknet und analysirt:

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{ClS}$. Ber. S 8.0, N 10.5.

Gef. » 8.13, » 10.24.

Während Rosindonchlorid sehr leicht wieder in Rosindon überführbar ist, zeigt das Isoderivat ein wesentlich anderes Verhalten.

Nur durch Erhitzen mit Wasser auf 200—250° unter Druck wurde ziemlich glatt Isorosindon zurückgebildet, welches in Form seines salzsauren Salzes (goldglänzende Blättchen) in der Röhre abgeschieden war. Die daraus erhaltene Base war jedoch etwas chlorhaltig und daher mit etwas Chlorrosindon verunreinigt. Dieses Letztere ist stets ein Umwandlungsproduct des Isorosindonchlorids mit Alkalien oder Natriumacetat oder alkaliisch wirkenden Salzen wie Natriumphosphat. Seine Bildung beruht darauf, dass das ionisirte Chlorid mit Hydroxylionen liefernden Substanzen intermediär die Azoniumbase bildet, welche dann theilweise durch Oxydation in Chlorrosindon übergeht, weil die Reactionsfähigkeit des Naphtalin-kerns mithilft:



Man hat somit hier einen neuen Uebergang von der Isorosindon-Gruppe zum Rosindon. Leider sind die Ausbeuten an Chlorrosindon stets sehr schlecht, da sich überwiegend harzige, unerquickliche Körper bilden.

Die wässrige Lösung des Isorosindonchlorids wurde z. B. mit überschüssigem Natriumphosphat versetzt und einige Zeit sich selber überlassen. Es schied sich ein amorpher, brauner Körper ab, der sich durch kurzes Erwärmen vermehrte und, nach längerem Stehen abfiltrirt, mit heissem Alkohol ausgekocht wurde. Durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wurden grünlich glänzende Nadelchen abgeschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unscharf bei 264° schmolzen, dagegen aus Benzol bei langsamem Verdunsten in messingglänzenden Nadeln vom Schmp. 268° gewonnen wurden. Das Indon löst sich leicht in Eisessig gelbroth, schwer in Alkohol, Aether, Ligroin, leicht in Chloroform mit gelblich-rother Farbe; es ist schwach basisch, seine Lösung in Salzsäure ist gelb, in concentrirter Schwefelsäure violettblau, beim Verdünnen durch Braun in Gelb übergehend.

$C_{22}H_{15}N_2OCl$. Ber. C 74.0, H 3.65, N 7.85, Cl 9.95.

Gef. » 74.0, » 4.4, » 7.95, » 10.45 (bei 110° getrocknet).

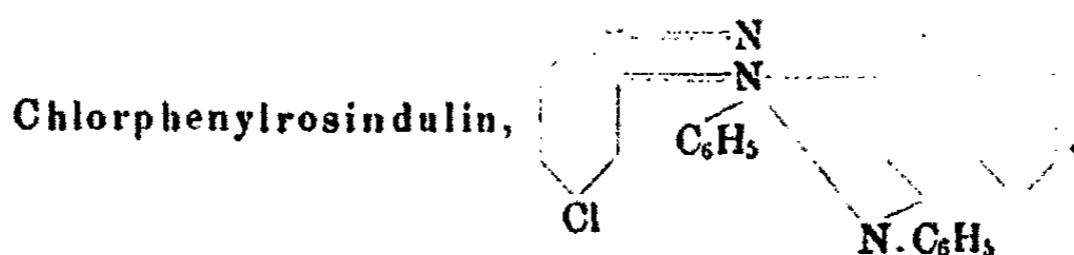
Isorosindonchlorid und Anilin. Wie in der Einleitung bemerkt, entstehen hieraus zwei verschiedene Substanzen, nämlich in alkoholischer Lösung (diese Berichte 81, 300) vorwiegend salzsaures Phenylisosindulin, in wässriger Lösung dagegen hauptsächlich rothes Chlorphenylrosindulin. Dass der Process bei Anwendung alkoholischer Lösungen nicht einheitlich verläuft, ergab sich sofort, als der früher beschriebene Versuch (l. c.) mit grösseren Mengen Material wiederholt wurde. 10 g Isorosindulinchlorid wurden in absolutem Alkohol gelöst, etwa 5 g Anilin zugegeben und das Gemisch, das sich schon in der Kälte schön violett gefärbt hatte, kurze Zeit gekocht. Nachdem die Masse erkaltet war, waren 7 g salzsaures Phenylisosindulin abgeschieden. Es wurde nun das gleiche Volum Aether zugesetzt, wodurch sich noch etwa 3 g des Salzes abschieden und die vorher blaue Lösung roth wurde. Schliesslich wurde dann durch Zugabe von 300—400 ccm Aether nach 9-tägigem Stehen etwa 1 g salzsaures Chlorphenylrosindulin in grünlich schimmernden Prismen abgeschieden.

Zur Identificirung wurde das salzsaure Phenylisosindulin in verdünntem Alkohol gelöst und durch Salpeterlösung in das Nitrat verwandelt, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lange, bronceglänzende Prismen ergab.

$C_{27}H_{20}N_4O_3$. Ber. C 73.04, H 4.35.
Gef. „ 73.06, „ 4.93 (bei 110° getrocknet).

Das in analoger Weise mit *p*-Toluidin dargestellte *p*-Tolylisosindulin bildet ebenfalls schön krystallisirende Salze; so ist auch hier das Nitrat — schöne, stahlblau glänzende Nadeln — durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Die Eigenschaften des Tolyproductes sind denen der Phenylverbindung sehr ähnlich, die Farbe ist etwas blauer. Das *p*-Tolylisosindulin krystallisirt, aus seinen Salzen mit Alkali abgeschieden, mittels Ligroin in violetten, glänzenden Täfelchen vom Schmp. 186°. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure und in Salzsäure ist fast rein blau.

$C_{29}H_{21}N_3$. Ber. N 10.22. Gef. N 10.25 (bei 110° getrocknet).



10 g Isorosindonchlorid wurden in einem Liter Wasser gelöst und nun mit 5 g Anilin geschüttelt; die kalte Lösung wurde einige Stunden stehen gelassen. Die Masse wird braunroth mit etwas Violet

vermischt¹⁾. Es wurde nun mit Aether resp. Benzol extrahirt, die Lösung mit Aetzkali getrocknet und der nach dem Verdunsten des Extractionsmittels bleibende, dunkle, harzige Rückstand mit wenig Benzol ausgekocht. Aus der Benzollösung fällte man mit Ligroin noch etwas Harz aus. Die nunmehr fuchsinrothe Lösung liess man längere Zeit kalt stehen und erhielt schöne, braunschwarze Blättchen, welche mehrere Male aus 90-procentigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wird von Benzol und Chloroform sehr leicht, von Alkohol schwerer mit rother Farbe gelöst, während sie von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure mit grüner Farbe aufgenommen wird, welche beim Verdünnen violet wird.

$C_{28}H_{18}N_3Cl$. Ber. N 9.7, Cl 8.22.

Gef. » 9.7, » 8.10 (bei 110° getrocknet).

Das Chlorphenylrosindulin ist offenbar identisch mit dem von F. Kehrman aus Anilido- β -naphthochinon und Chlorphenyl-*o*-phenylendiamin (Am. K 17850 ausg. 25. 9. 99; franz. Patent 290788) gewonnenen Farbstoff.

Das analog mittels Paratoluidin gewonnene Chlor-*p*-tolylrosindulin bildet, aus absolutem Alkohol unter Zusatz von wenig Benzol umkrystallisirt, fast schwarze Blättchen vom Schmp. 215—216°. Seine grüne Lösung in concentrirter Schwefelsäure geht beim Verdünnen mit Wasser durch Braunroth in Violetroth über und scheidet alsbald ein schwer lösliches rothes Sulfat ab.

$C_{29}H_{20}N_3Cl$. Ber. N 9.4, Cl 8.00.

Gef. » 9.3, » 8.44 (bei 110° getrocknet).

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtindon (Dinaphtoaposafranon)²⁾.

Dieses Analoge des Rosindons verhält sich gegen Phosphorpentachlorid genau wie Rosindon. Das entstehende Naphtindonchlorid gleicht in den Reactionen durchaus dem Rosindonchlorid.

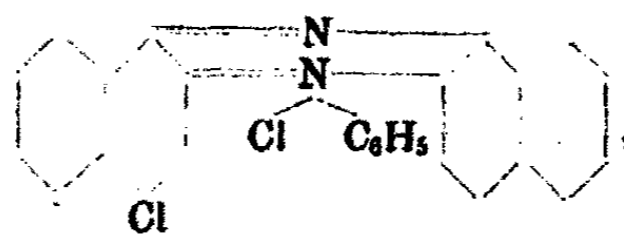
Das aus Pyridin krystallisirte, fein zerriebene Naphtindon wurde mit 12 Thln. Phosphoroxychlorid übergossen und durch Schütteln und gelindes Erwärmen in Lösung gebracht.

Zur rothgelben Lösung setzte man 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen und erhitzte bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung. Das Oxychlorid wurde nun zur Hälfte abdestillirt, dann kühlte man den Rückstand mit Eis, setzte etwas absoluten Alkohol zu und fällte mit Aether. Der gelbe Niederschlag wurde aus Alkohol-Aether umkrystallisirt und so in fächerförmigen, rothgelben, grünlich

¹⁾ Je concentrirter man arbeitet, umso mehr Violetbildung (Phenylisrosindulinchlorhydrat) tritt ein.

²⁾ Ann. d. Chem. 256, 249; dies: Berichte 31, 2487.

schillernden Nadelchen erhalten, die sich sowohl in Wasser, wie in Alkohol leicht mit gelbrother Farbe lösen. Diese stark verdünnten Lösungen zeigen gelblich-grüne Fluorescenz. Das Naphtindondichlorid,



(Chlorphenylnaphtazoniumchlorid)

löst sich in concentrirter Schwefelsäure grünblau, in concentrirter Salzsäure gelb.

$C_{26}H_{16}N_2Cl_2$. Ber. Cl 16.6. Gef. Cl 16.36.

Das Chlorid giebt meist schön krystallisirende Doppelsalze, mit $PtCl_4$, $FeCl_3$ und $HgCl_2$. Das Eisenchloriddoppelsalz bildet aus alkoholischer Lösung messingglänzende, derbe Krystalle.

Das durch Umsetzen mit Salpeter aus dem Chlorid in verdünnter, alkoholischer Lösung gewonnene Nitrat bildet grüne, glänzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol.

$C_{26}H_{16}N_3ClO_3$. Ber. N 9.26. Gef. N 9.08.

(Chlor-*ms*-phenylnaphtazoniumnitrat.)

Versetzt man dieses oder ein anderes Salz des Chlorphenylnaphtazoniums mit Basen, wie Anilin, Toluidin, Naphtylamin, so treten dieselben Erscheinungen ein, wie beim Rosindondichlorid, d. h. es bilden sich violette bis blaue Phenyl-, Toly-, Naphtyl-Naphtinduline.

Erlangen und Höchst a. M.

241. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber den Abbau der Induline der Amidoazobenzolschmelze.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Von den blauen Indulinfarbstoffen der Amidoazobenzolschmelze sind besonders zwei leicht zugänglich: das zuerst durch O. N. Witt und Thomas¹⁾ bekannt gewordene Endproduct der Reaction, das sich als äusserst schwer lösliches, salzsaures Salz in der Schmelze direct abscheidet und das wir auch aus Phenosafranin, Mauvein und Phenylmauvein²⁾ gewinnen konnten, und der leicht lösliche, blau-

¹⁾ Diese Berichte 16, 1102 und D. R.-P. No. 17340.

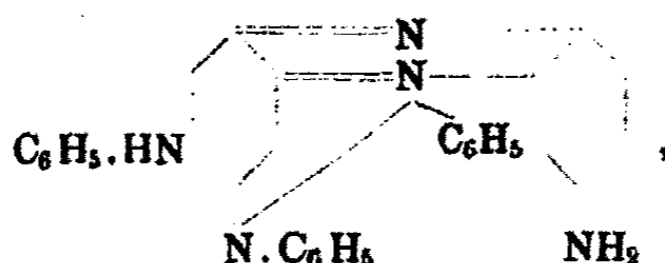
²⁾ Diese Berichte 29, 368.

violette Farbstoff, der bei kurzer Dauer der Schmelze entsteht und zuerst durch D. R.-P No. 50534 der Farbwerke Höchst bekannt geworden ist (s. auch diese Berichte 28, Ref. 221). Mit letzterem Farbstoff haben wir uns zunächst eingehend beschäftigt. Demselben wurde sowohl von seinem Entdecker Homolka als auch anfangs von uns die Formel $C_{24}H_{18}N_4$ ertheilt¹⁾.

Später²⁾ fanden wir jedoch, dass dieses Indulin die Zusammensetzung $C_{30}H_{22}N_4$ besitzen muss³⁾. Es zeigte sich nämlich, dass die Salze dieses Farbstoffs mit Wasser krystallisiren, welches erst durch längeres Trocknen bei 140° vollkommen auszutreiben ist. Ebenso waren die verschiedenen Spaltungsergebnisse des Farbstoffs mit der Formel $C_{24}H_{18}N_4$ nicht in Einklang zu bringen.

Wir haben nun durch vollständigen Abbau des Körpers diese Frage zur definitiven Entscheidung gebracht.

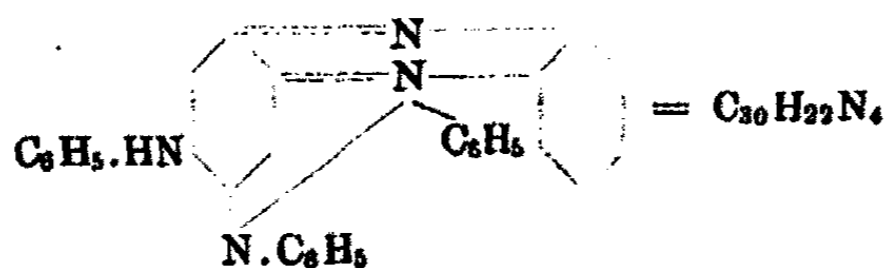
Der Körper besitzt die Formel:



ist also als Anilidomauvein resp. als Anilidophenylphenosafranin zu betrachten.

Dies ergibt sich aus Folgendem:

I. Durch salpetrige Säure entsteht eine Diazoverbindung, welche mit Alkohol gekocht Anilidophenylaposafranin liefert (l. c.).



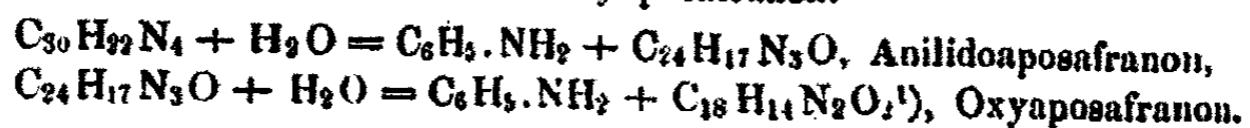
Dasselbe Product entsteht, wie wir früher gezeigt haben, aus Aposafranin beim Behandeln mit Anilin und salzsaurem Anilin, wobei zunächst Anilidoaposafranin sich bildet, welches bei höherer Temperatur phenylirt wird. Das Anilidophenylaposafranin lässt

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 255; 286, 195.

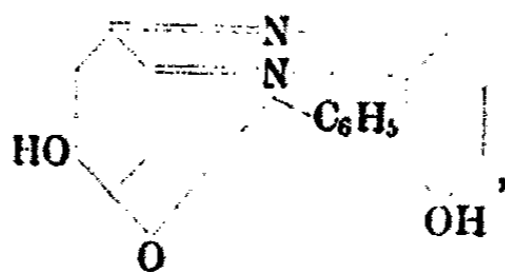
²⁾ Diese Berichte 28, 2288; 29, 368.

³⁾ Ein Indulin von derselben Zusammensetzung wurde früher von O. N. Witt und E. Thomas (Soc. 48, 116) beschrieben; dasselbe entspricht aber eher unserem $C_{26}H_{27}N_6$, da das salzsaure Salz sich in Alkohol mit rein blauer Farbe lösen soll.

sich ferner spalten (diese Berichte 29, 368; Ann. d. Chem. 266, 259) in Anilidoaposafranon und in Oxyaposafranon.



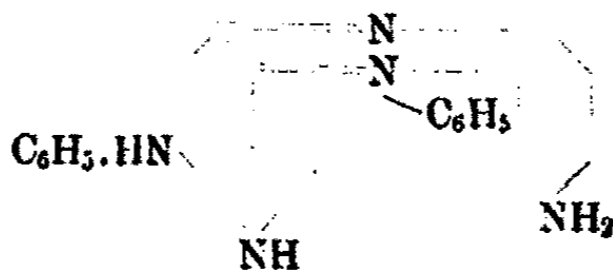
II. Das Indulin, $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_4$, giebt, mit verdünnter Schwefelsäure auf $230\text{--}250^\circ$ erhitzt, als Spaltungsproduct Dioxyaposafranon:



welches (diese Berichte 29, 369) als Monooxyaposafranone erkannt wurde.

Das Aposafranone besitzt aber symmetrische Structur.

III. Aus dem Indulin $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_4$ wird durch Behandeln mit Ammoniak und Salmiak Anilidophenosafranin (diese Berichte 31, 2486) erhalten. Letzteres, dem die Formel



zukommt, spaltet mit salpetriger Säure und Alkohol Amid ab und geht in Anilidoaposafranin über — also in dasselbe Product, welches auch aus Aposafranin mit Anilin entsteht und welches die Anilidogruppe in der Ortho-Stellung haben muss, da es sich durch Oxydation des Orthoamidodiphenylamins bildet (s. diese Berichte 29, 1602).

IV. Das Anilidoaposafranin lässt sich mittels Zinkstaubs und Essigsäure in Aposafranin und Anilin verwandeln.

Damit ist aber das in der Amidonazobenzolschmelze entstehende Indulin $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_4$ durch alle möglichen Zwischenglieder bis zum Aposafranin abgebaut.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2287 und Ann. d. Chem. 266, 254. Bei der Spaltung des Anilidophenylaposafranins entsteht als Zwischenproduct noch ein dritter Körper, dem wir der Analyse gemäss die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ertheilt haben (Ann. d. Chem. 266, 251). Die gefundenen Zahlen stimmen auch nicht gar schlecht auf $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$, sodass der Körper, dessen Constitution noch unklar ist, mit Anilidoaposafranin isomer sein könnte. Vielleicht hat indessen die Substanz eine complexere Zusammensetzung. Jedenfalls muss sie noch eingehender untersucht werden.

Experimentelles.

Zunächst haben wir noch einige Salze des Indulins $C_{30}H_{23}N_5$ analysirt. Dieselben geben nur dann richtige Werthe, wenn man hoch trocknet. So fanden wir früher (diese Berichte 29, 368) für das Nitrat und Chlorhydrat für vacuumtrockne Substanzen die Zusammensetzung $C_{30}H_{23}N_5 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$, resp. $C_{30}H_{23}N_5 \cdot HNO_3 + H_2O$. Die Analysen des Nitrats sind bereits mitgetheilt.

Chlorhydrat. Dasselbe wurde durch Auflösen von 5 g reiner Base in 100 ccm Alkohol und 5 ccm Eisessig und Fällen der kochenden Lösung mit conc. Salzsäure gewonnen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet es grün schimmernde, kleine Nadeln. Zur Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

$C_{30}H_{24}N_5Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 72.2, H 5.0, N 14.04, Cl 7.1.
Gef. » 72.0, » 5.3, » 14.1, » 7.3.

$C_{30}H_{24}N_5Cl$. Ber. C 73.5, H 4.9, N 14.3, Cl 7.25.
Gef. » 73.9, » 5.07, » 14.6, » 7.3 (bei 140° getrocknet).

Bromhydrat. Ebenso gewonnen wie das salzsaure Salz, bildet es aus 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt, schöne, meist zusammengesetzte, dunkelbronceglänzende, spiessige Krystalle. Es ist in Alkohol mit blavioletter Farbe ziemlich leicht löslich, wird aber aus dieser Lösung durch Bromwasserstoff leicht wieder ausgefällt.

$C_{30}H_{24}N_5Br$. Ber. Br 14.9. Gef. Br 15.2 (bei 140° getrocknet).

Jodhydrat. Dasselbe wird durch Umsatz des salzsauren Salzes in 50-procentiger alkoholischer Lösung mit Jodkaliumlösung in grün-schimmernden, mikroskopischen Nadelchen abgeschieden, die sich zu einem dunkelblauen Pulver verreiben lassen.

$C_{30}H_{24}N_5J$. Ber. J 21.8. Gef. J 21.5 (bei 140° getrocknet).

Das Sulfat bildet, aus heissem Alkohol krystallisirt, schöne, messingglänzende, flachprismatische Kryställchen. Es wurde ebenfalls bei 140° getrocknet.

$(C_{30}H_{23}N_5)_2H_2SO_4$. Ber. S 3.18. Gef. S 3.08, 3.49.

Das Indulin $C_{30}H_{23}N_5$ bildet auch ein schön krystallisirendes Pikrat, wenn man beide Componenten in molekularen Verhältnissen in heisser alkoholischer Lösung zusammenbringt. Man gewinnt so schöne, kupferbronceglänzende Blättchen.

Die Gold- und Platin-Salze des Farbstoffs gaben neuerdings bei der Analyse trotz vielfacher Versuche stets schwankende Werthe, sodass die früher mitgetheilte Analyse des Goldsalzes¹⁾ nichts beweist. Was aber die früher ausgeführten Stickstoffbestimmungen des Acetyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 257.

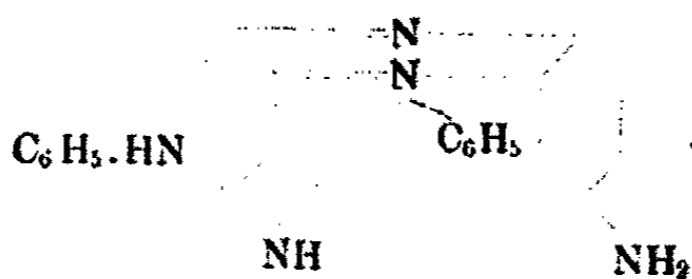
derivats, sowie der Benzyliden- und Oxybenzyliden-Verbindungen¹⁾ an-
 betrifft, so stimmen diese Werthe auch für die neue Formel:

Acetylverbindung, $C_{32}H_{24}N_5O$. Ber. N 13.4. Gef. N 14.0.

Benzylidenverbindung, $C_{37}H_{27}N_5$. Ber. N 12.9. Gef. N 12.85.

Oxybenzylidenverbindung, $C_{37}H_{27}N_5O$. Ber. N 12.5. Gef. N 12.4.

Anilidophenosafranin, $C_{24}H_{19}N_5 =$



Je 2 g Indulin $C_{30}H_{23}N_5$ wurden mit 30–40 ccm alkoholischem Am-
 moniak und 2 g Salmiak 15 Stunden unter Druck auf 130–140° erhitzt.
 Nach dem Erkalten war in den Röhren noch unverändertes Ausgangs-
 material vorhanden, während in der rothvioletten Lösung das stark
 basische Anilidophenosafranin als salzsaures Salz gelöst blieb. Aus
 dieser Lösung fällt man zweckmässig nach dem Verjagen des über-
 schüssigen Ammoniaks durch vorsichtigen Zusatz von heisser ver-
 dünnter Schwefelsäure das leicht krystallisirende neutrale Sulfat,
 welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 50-procentigem Al-
 kohol in schönen, messingglänzenden Säulchen gewonnen wurde.

Dasselbe ist sowohl in Wasser wie auch in absolutem Alkohol
 schwer löslich, leichter in verdünntem Alkohol, sehr leicht auf Zu-
 satz von Schwefelsäure, dabei das leicht lösliche saure Sulfat bildend.
 Letzteres wurde aus der concentrirten alkoholischen Lösung als
 dunkelblaues, krystallinisches Pulver gewonnen.

Das neutrale Sulfat gab folgende Werthe:

$(C_{24}H_{19}N_5)_2H_2SO_4$. Ber. C 67.6, H 4.7, N 16.4, S 3.7.

Gef. » 67.1, » 5.3, » 15.89, » 4.0 (bei 120° getrocknet).

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol
 und zwar mit violetter Farbe. Es bildet, aus wenig absolutem
 Alkohol umkrystallisirt, metallisch glänzende, violette Nadelchen.

$C_{24}H_{19}N_5.HCl$. Ber. Cl 8.5. Gef. Cl 8.7.

Platin- und Gold-Salz sind schwer lösliche, tiefdunkle, fast schwarze
 Niederschläge.

Base $C_{24}H_{19}N_5$. Zur Darstellung derselben wurden 2 g des
 neutralen Sulfats mit 50 ccm Alkohol unter Zusatz von etwas ver-
 dünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht und heiss mit alkoholischem

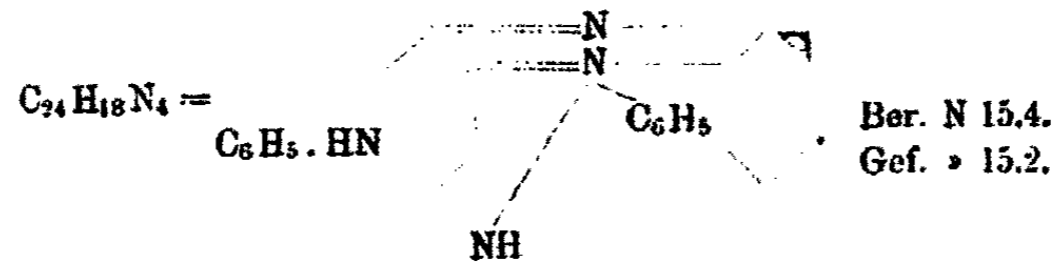
¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 199 und 201.

Kali versetzt. Zur braungelben Lösung fügte man nun das doppelte Volumen Wasser, wonach sich alsbald die Base in grünlich schimmernden Nadelchen absetzte. Sie löst sich in Aether, Benzol und Alkohol mit braungelber Farbe und zieht in diesen Lösungen begierig Kohlensäure an. Aus wenig heissem Benzol wurde sie in meist Würzchen bildenden, grünlich glänzenden Nadeln gewonnen, welche Krystallbenzol enthalten und bei ca. 180° unter totaler Zersetzung schmelzen. Sehr schön krystallisirte die Base aus Pyridin, wobei sie in prächtigen cantharidengrünen Prismen anschoss, welche den Schmp. 158° (unter Zersetzung) zeigten. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure blauviolett.

$C_{24}H_{12}N_4$. Ber. C 76.4, H 5.0, N 18.6.
Gef. » 76.0, » 5.3, » 18.2 (bei 110° getrocknet).

Anilidoaposafranin aus obigem Farbstoff.

Je 4 g des krystallisirten Sulfats wurden in 200 g 96-procentigem Alkohol unter Zusatz von 8 g 10-procentiger Schwefelsäure gelöst und zu der mit Eis gekühlten, rothvioletten Tinte 0.8 g Natriumnitrit gesetzt. Die Farbe wird nach und nach roth, dann braunroth. Kocht man nun auf, so erhält man eine braungelbe Lösung, die man noch heiss mit sehr verdünnter Natronlauge versetzt, worauf beim Erkalten sich ein grünlich schimmernder Niederschlag absetzt. Derselbe wurde entweder wie früher¹⁾ aus Alkohol oder aus Pyridin umkrystallisirt. Die Substanz zeigte den Schmp. $203-204^{\circ}$ und alle die dem früher beschriebenen Anilidoaposafranin zukommenden Eigenschaften. In concentrirter Schwefelsäure löste sie sich rothviolett, in Eisessig rosafarben, in Aether braungelb.



Erlangen und Höchst a/M.

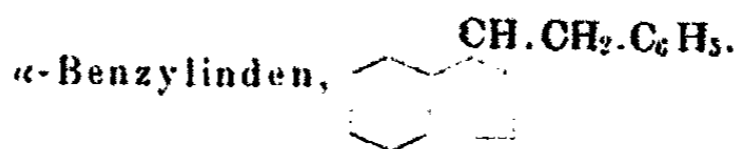
¹⁾ Diese Berichte 29, 1602.

242. W. Marckwald: Ueber die Alkyllung des Indens.

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin; vorgetr. i. d. Sitzung.]

Bereits vor fünf Jahren habe ich¹⁾ auf die acidificirende Wirkung der Aethylenbindung hingewiesen und im Besonderen die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der im Inden enthaltenen Methylengruppe dadurch experimentell bestätigt, dass sich dieser Kohlenwasserstoff mit Benzaldehyd mit Leichtigkeit condensiren liess. In neuerer Zeit ist die acidificirende Wirkung der Aethylenbindung durch Henrich²⁾ auch an den β - γ -ungesättigten Säuren nachgewiesen worden, und Thiele³⁾ und W. Wislicenus⁴⁾ haben zu dieser Frage gleichfalls werthvolles experimentelles Material beigebracht, indem diese Autoren nicht nur neue »Ketonreactionen« auf das Inden anwandten, sondern auch das Fluoren und das Cyclopentadien, deren Constitution ein dem Inden analoges Verhalten erwarten liess, in den Kreis ihrer Untersuchungen zogen.

Schon in meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich einen, damals erfolglosen, Versuch erwähnt, das Inden durch die Einwirkung von Natriumalkoholat und Halogenalkylen zu alkyliren. Die theoretisch, wie praktisch gleich bedeutungsvollen Untersuchungen von J. U. Nef⁵⁾ über die Alkyllung der Ketone machten es nun wahrscheinlich, dass die Alkyllung des Indens ganz analog den von Nef durchgeführten Synthesen durch die Einwirkung der Halogenalkyle auf Inden bei Gegenwart von festem Aetzkali gelingen würde. Das ist in der That der Fall.



Diese Verbindung, der Kohlenwasserstoff, welcher dem früher von mir beschriebenen Alkohol zu Grunde liegt, entsteht, wenn etwa gleiche Gewichtstheile Inden⁶⁾ und Benzylchlorid mit dem anderthalbfachen Gewicht gepulverten Aetzkalis sechs Stunden lang auf 160° erhitzt werden. Das Reactionsproduct wird zur Lösung des Alkalis mit Wasser versetzt, mit Aether aufgenommen und nach Abdampfen desselben im Vacuum fractionirt. Nach einem Vorlauf, der das unangegriffene Inden enthält, geht bei einem Druck von 15 mm das Benzylinden bei 230–235° als ein höchst zähflüssiges, gelbes Oel über, welches bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1501. ²⁾ Diese Berichte 31, 2103; 32, 668.

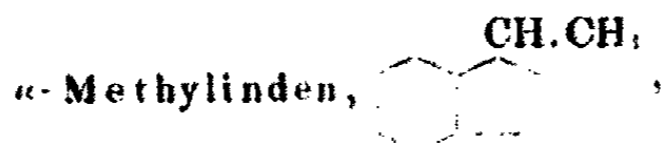
³⁾ Diese Berichte 33, 666 und 850. ⁴⁾ Diese Berichte 33, 771.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 310, 316.

⁶⁾ Es wurde 90-procentiges Inden angewandt, welches mir die Entdecker des Indens in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellten.

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 93.2, H 6.8.
Gef. » 92.9, » 6.7.

Ganz ähnlich erhält man das



beim Erhitzen von Inden mit je dem anderthalbfachen Gewicht Jodmethyl und Aetzkali. Das Reactionsproduct wird in diesem Falle unter gewöhnlichem Druck fractionirt. Begreiflicherweise ist das Gemisch der Kohlenwasserstoffe in diesem Falle nur schwierig zu trennen. Das Rohproduct beginnt bei 174°, dem Siedepunkte des Indens, überzugehen, und die Siedetemperatur steigt langsam bis 200° an. Durch vielfaches Fractioniren wurde schliesslich ein beträchtlicher Theil einer bei 197—200° siedenden, farblosen Flüssigkeit erhalten, welche, im Gegensatz zum Inden, leichter als Wasser ist. Zu einer genauen specifischen Gewichtsbestimmung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

$C_{10}H_{10}$. Ber. C 92.5, H 7.7.
Gef. » 92.0, » 7.6.

Ein Tropfen des Kohlenwasserstoffs, mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen, giebt eine tief bordeauxrothe Lösung von schwach grüner Fluorescenz, welche beim allmählichen Verdünnen mit Wasser einen anfangs rothgefärbten, dann weissen, amorphen Niederschlag abscheidet. Die Färbung der Lösung unterscheidet das «-Methylinden charakteristisch vom Inden und von dem bekannten γ-Methylinden¹⁾. Die Pikrinsäureverbindung des «-Methylindens ist sehr ephemer und konnte bisher nicht scharf schmelzend erhalten werden.

Zum Schluss bleibe nicht unerwähnt, dass die vorstehend mitgetheilten Versuche lediglich angestellt worden sind, um eine Lücke in meinen älteren Untersuchungen über die Reactionsfähigkeit des Indens auszufüllen, und dass ein Uebergreif in das von J. U. Nef so erfolgreich betretene Arbeitsgebiet mir durchaus fern liegt.

Meine Versuche bezweckten auch nicht, die besten Reactionsbedingungen für die Gewinnung der alkylirten Indene festzustellen. Dazu würden einerseits ziemlich grosse Mengen des werthvollen Ausgangsmaterials, und andererseits ein weitergehendes Studium der Nef'schen Reaction erforderlich sein. Auf Versuche zur Darstellung dialkylirter Indene wurde daher ebenfalls verzichtet.

¹⁾ Vergl. v. Miller, Rohde, diese Berichte 23, 1882.

243. A. Bach: Ueber höhere Wasserstoffsperoxyde.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Bei meinen vor drei Jahren veröffentlichten Versuchen über die langsame Oxydation des Wasserstoffs in statu nascendi aus Palladiumhydrür¹⁾, machte ich die Beobachtung, dass die vom Palladium abgegossenen Oxydationsproducte rascher als Wasserstoffsperoxydlösungen, die dieselbe Menge activen Sauerstoff enthielten, Indigolösung oxydirten. Diese Beobachtung führte mich zu der Vermuthung, dass bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs ein höheres Wasserstoffsperoxyd, und zwar das Wasserstofftetroxyd H_2O_4 , welches dem schon lange bekannten Kaliumtetroxyd entsprechen würde, entstehe.

Um die Frage der Existenz höherer Wasserstoffsperoxyde experimentell zu beantworten, stellte ich in der letzten Zeit Untersuchungen an, und im Folgenden erlaube ich mir, über die dabei erhaltenen Ergebnisse, welche, meiner Ansicht nach, die Existenz des Tetroxyds H_2O_4 bestätigen, zu berichten.

Die Bildung eines Wasserstofftrioxyds H_2O_3 wurde schon von Berthelot²⁾ vermuthet. Als er bei niedriger Temperatur Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumpermanganatlösung titrirte, beobachtete er, dass die Permanganatlösung sich entfärbte, ohne dass sich Sauerstoff entwickelte. Als aber die Temperatur über eine gewisse Grenze stieg, wurde rasch Sauerstoff in Freiheit gesetzt. Berthelot erklärt diese Erscheinung durch die Annahme, dass bei der Einwirkung von Permanganat auf Wasserstoffdioxyd ein intermediäres, nur bei niedriger Temperatur beständiges Product H_2O_3 entstehe.

Neuerdings erhielt Brühl³⁾ durch Destillation im luftverdünnten Raume einer 50-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung, welche durch Extraction mit Aether des käuflichen Wasserstoffsperoxyds und Abdestilliren des Aethers im luftverdünnten Raume dargestellt war, eine syropöse Substanz, welche er als ein höheres Wasserstoffsperoxyd ansah. Während wasserfreies Wasserstoffdioxyd nicht explosiv ist, explodirte die erhaltene Substanz heftig bei Berührung mit einem nicht umgeschmolzenen Glasstabe⁴⁾.

Dies sind meines Wissens die einzigen in der Literatur befindlichen Angaben über die Existenz höherer Wasserstoffsperoxyde.

¹⁾ A. Bach, Du rôle des peroxydes dans les phénomènes d'oxydation lente. Comptes rendus 1897, 951; Moniteur Scientifique 1897, 479.

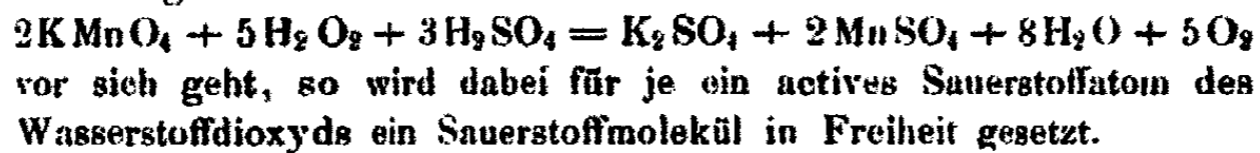
²⁾ Annales de Chim. et de Phys. 1880, 146.

³⁾ Diese Berichte 28, 2847. ?

⁴⁾ Nach Nef (Ann. d. Chem. 298, 274 und Chem. Centralblatt 1898, 318) soll Brühl Acetylsperoxyd in den Händen gehabt haben.

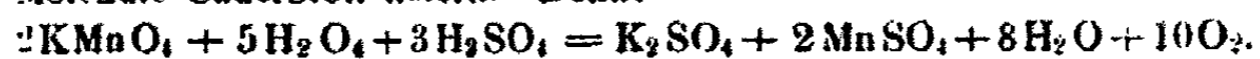
I. Untersuchungsmethode und Apparat.

Gleichzeitiges Titrieren mit Permanganatlösung und Messen des in Freiheit gesetzten Sauerstoffs stellt ein zum Nachweis höherer Wasserstoffsperoxyde geeignetes Verfahren dar. Da die Reaction zwischen Permanganatlösung und Wasserstoffsperoxyd nach der Gleichung:



vor sich geht, so wird dabei für je ein actives Sauerstoffatom des Wasserstoffdioxyds ein Sauerstoffmolekül in Freiheit gesetzt.

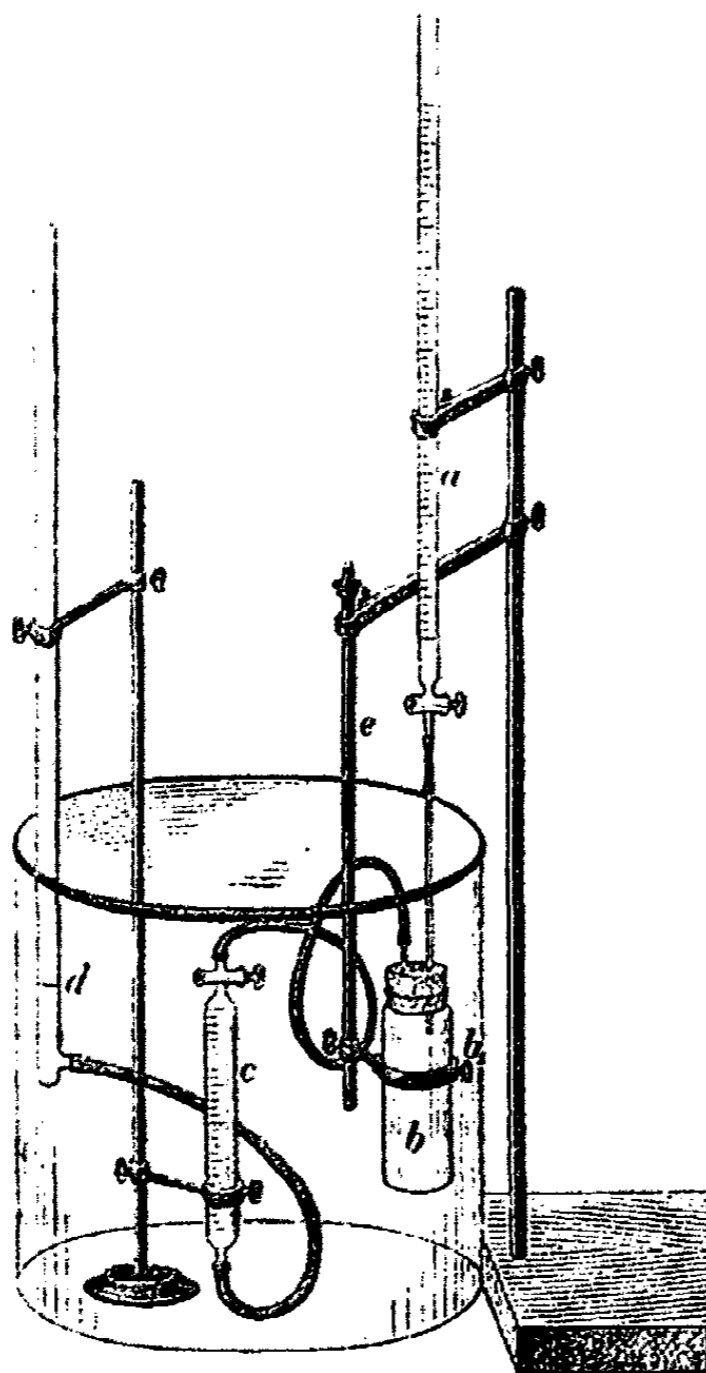
Wasserstofftetroxyd H_2O_4 , welches, wie Ozon, nur ein actives Sauerstoffatom enthalten kann ($\text{H}_2\text{O}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}$), sollte ebensoviel Permanganat wie Wasserstoffdioxyd reduciren. Beim Titrieren mit Permanganat sollte es aber für je ein actives Sauerstoffatom nicht ein Molekül, wie Wasserstoffdioxyd, sondern zwei Moleküle Sauerstoff liefern. Denn:



Enthält also eine Flüssigkeit Wasserstofftetroxyd neben Wasserstoffdioxyd, so sollte die beim Titrieren mit Permanganat erhaltene Sauerstoffmenge grösser sein, als die nach dem Verhältniss $2\text{KMnO}_4 : 5\text{H}_2\text{O}_2$ berechnete.

Diesem Princip gemäss wurde nebenstehender Apparat, welcher gleichzeitiges Titrieren der Superoxyde und Messen des entwickelten Sauerstoffs gestattet, zusammengestellt.

Die zu analysirende Superoxydlösung wird in das etwa 35 ccm fassende, mit doppelt durchbohrtem Kautschukpfropf versehene Zersetzungsgefäss *b* eingetragen, dasselbe mit dem Pfropf sorgfältig verschlossen und in der Klemme *b*₁ befestigt. Das Zersetzungsgefäss ist einerseits mit der Burette *a*,



andererseits mit dem Messrohr *c* verbunden. Messrohr *c* und Niveaurohr *d* sind mit Wasser beschickt. Durch Heben bzw. Senken des Niveaurohrs wird das Niveau eingestellt und wenn es constant bleibt, wird aus der Burette Permanganatlösung tropfenweise herabfliessen gelassen. Durch Hin- und Her-Bewegen des Messingstabes *e* wird das Zersetzungsgefäss gut geschüttelt. Nach Eintritt einer bleibenden Rosafärbung wird noch während 5—8 Minuten geschüttelt, das Niveau nochmals eingestellt und die Volumvermehrung abgelesen. Unter Abzug des Volums der zugesetzten Permanganatlösung und Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes wird die Volumvermehrung als feuchter Sauerstoff betrachtet und auf trocknes Gas bei 0° und 760 mm umgerechnet.

Um Temperaturschwankungen zu vermeiden, wurden Zersetzungsgefäss nebst Messapparat in einen grossen, mit Wasser gefüllten Glascylinder eingestellt. Sämtliche Versuche wurden in einem nicht geheizten Zimmer mit ziemlich constanter Temperatur ausgeführt. Die Temperatur des Wassers im Glascylinder blieb stundenlang constant, und da das Volum des Zersetzungsgefässes relativ gering war, so wurde der von Temperaturschwankungen herrührende Fehler fast aufgehoben.

Um genau vergleichbare Resultate zu erzielen, wurde für sämtliche Versuche eine einheitliche Versuchsdauer von 10 Minuten angenommen, d. h. 10 Minuten nach dem Beginn des Titirens wurde das eingestellte Niveau als definitiv betrachtet und die Volumvermehrung abgelesen.

II. Käufliches Wasserstoffsperoxyd.

Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, wurden mehrere Versuchsreihen mit käuflichem Wasserstoffsperoxyd angestellt. Sämtliche Versuche ergaben gute, aber stets etwas niedrige Resultate. Die beobachtete Sauerstoffentwicklung erreichte in keinem einzigen Falle die berechnete Menge. Der Versuchsfehler gestaltete sich also zu Ungunsten der von mir vertretenen Hypothese.

Beispielsweise sei hier die Versuchsreihe, welche die maximale Sauerstoffmenge ergab, angeführt.

10 ccm einer 2.76-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung wurden mit normaler Schwefelsäure zu 100 ccm verdünnt und davon wurden je 4 ccm mit Kaliumpermanganatlösung im oben beschriebenen Apparate titirt.

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

| | Angewendete Superoxyd- lösung | Verbrauchte Permanganat- lösung | Temperatur | Barometer- stand | Entwickelter Sauerstoff |
|-----|-------------------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------|----------------------------|
| 1. | 4 ccm | 6.3 ccm | 7° | 720 mm | 7.9 ccm |
| 2. | " | 6.2 " | " | " | 7.8 " |
| 3. | " | 7.0 " | " | " | 8.4 " 1) |
| 4. | " | 6.2 " | " | " | 7.8 " |
| 5. | " | 6.2 " | " | " | 7.8 " |
| 6. | " | 6.3 " | " | " | 7.7 " |
| 7. | " | 6.3 " | " | " | 7.7 " |
| 8. | " | 6.3 " | " | " | 7.9 " |
| 9. | " | 6.2 " | " | " | 7.8 " |
| 10. | " | 6.3 " | " | " | 7.7 " |
| | | Mittel 6.31 ccm | | | 7.92 ccm |

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . 1.12 ccm (corr.).
Berechnet für das Verhältniss $2\text{KMnO}_4:5\text{H}_2\text{O}_2$ 1.14 "

Damit ist festgestellt, dass der Apparat ganz brauchbare Resultate liefern kann.

III. Oxydationsproducte des Wasserstoffs in statu nascendi.

Wie oben in der Einleitung erwähnt, beobachtete ich, dass die Oxydationsproducte des Wasserstoffs aus Palladiumhydrür rascher als Wasserstoffsuperoxydlösungen, die dieselbe Menge Permanganatlösung reducirten. Indigolösungen oxydirten, was die Bildung eines Wasserstofftetroxyds vermuthen liess²⁾. Die neuerdings angestellten Versuche wurden folgendermaassen ausgeführt:

1) In diesem Versuche war anscheinend mehr als 4 ccm Superoxydlösung zur Verwendung gekommen.

2) In einer vortrefflich bearbeiteten Monographie: »Ueber langsame Verbrennung« (Samml. chem. und chem.-techn. Vortr. III, 11–12, S. 385) bespricht Bodländer u. A. meine Theorie der langsamen Oxydation (primäre Bildung von Superoxyden durch Aufnahme von Gruppen .O.O., im Gegensatz zu der Traube'schen Theorie der Oxydation durch Hydroxyle des Wassers und der indirecten Wasserstoffsuperoxydbildung durch Anlagerung von Sauerstoff an den in Freiheit gesetzten Wasserstoff). Meiner Vermuthung der Wasserstofftetroxydbildung bei der langsamen Oxydation des Wasserstoffs aus Palladiumhydrür stellt Bodländer die Traube'sche Anschauung entgegen, nach welcher die energischere Wirkung der Oxydationsproducte des Wasserstoffs im Verhältniss zum Wasserstoffsuperoxyd auf die Anwesenheit von Palladiumtheilchen, die als Katalysatoren wirken, zurückzuführen sei. Diese Anschauung wurde schon von Hoppe-Seyler endgültig widerlegt. Ich habe die Hoppe-Seyler'schen Versuche wiederholt und kann sie nur bestätigen.

Zwei Probirrohren wurden mit je 15 ccm einer 0.52 g Wasserstoffsuperoxyd im Liter enthaltenden Superoxydlösung und mit je 1 ccm 0.1-procentiger

Etwa 11 g Palladiumschwamm wurden mit reinem Wasserstoff beladen, in ein enges und hohes Probirrohr eingetragen, mit 15 ccm Normalschwefelsäure übergossen und mit einem reinen Luftstrom, der durch ein zur Capillare ausgezogenes Rohr eintrat, behandelt. Die vom Palladium abgegossene saure Flüssigkeit wurde im Apparat mit Permanganatlösung titirt, das Palladium wiederum mit 15 ccm Normalschwefelsäure übergossen und mit Luft behandelt. Die Dauer der Luftbehandlung variierte zwischen 1 und 12 Stunden.

Obgleich die in dieser Weise erhaltenen Resultate positiv ausfielen, so waren doch die gebildeten Superoxydmengen so gering, dass die Versuche nicht als beweisend anzusehen sind. Zwei Versuchsreihen sollen indessen — nicht als Beweis für die von mir vertretene Hypothese, sondern als quantitative, die langsame Oxydation des Wasserstoffs in statu nascendi aus Palladiumhydrür betreffende Daten — hier angegeben werden.

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

| | Dauer der Luftbehandlung | Verbrauchte Permanganatlösung | Temperatur | Barometerstand | Entwickelter Sauerstoff |
|----|--------------------------|-------------------------------|------------|----------------|-------------------------|
| 1. | 3 Stdn. | 0.5 ccm | 7° | 725 | 0.7 ccm |
| 2. | 2 „ | 0.5 „ | „ | „ | 0.8 „ |
| 3. | 1 Std. | 0.7 „ | „ | „ | 0.8 „ |
| 4. | 1 „ | 0.7 „ | „ | „ | 0.9 „ |
| 5. | 1 „ | 0.4 „ | „ | „ | 0.4 „ |
| 6. | 12 Stdn. (ü. Nacht) | 0.0 „ | 6° | 722 | 0.0 „ |

Indigolösung beschickt, und in einer derselben wurde ein wasserstoffreies (ausgeglühtes) Palladiumblech eingestellt. Die Entfärbung beider Lösungen ging ziemlich gleich und regelmässig vor sich und war in beiden Fällen gleichzeitig vollendet. Versuche mit 0.032 g und 0.016 g Wasserstoffsuperoxyd enthaltenden Lösungen ergaben ein ähnliches Resultat. — Palladium wirkt zwar katalytisch auf Wasserstoffsuperoxyd, aber unter Entbindung von Sauerstoffmolekülen und nicht von Sauerstoffatomen.

Bodländer schliesst seinen Satz mit folgender Bemerkung: »Immerhin ist die Existenz einer Verbindung H_2O_4 . . . nicht unmöglich. Sie ist nur durch die Versuche von Bach noch nicht bewiesen« (S. 475). Ich habe überhaupt nur eine Vermuthung ausgesprochen. S. 491 meiner im »Moniteur Scientifique« veröffentlichten (l. c.) und von Bodländer citirten (S. 473 der Monographie) Abhandlung heisst es: »Certes, comme le dédoublement de l'oxygène par l'hydrogène naissant, la formation du tétr oxyde d'hydrogène n'est qu'une hypothèse. Mais elle a sur celle de Hoppe-Seyler l'avantage de s'appuyer sur des analogies très sérieuses et de répondre à des faits qu'aucune autre hypothèse ne saurait expliquer.«

Wenn man von den zwei letzten Versuchen absieht, so ergibt sich als Mittel pro ccm verbrauchte Permanganatlösung eine Sauerstoffmenge von 1.19 ccm (corr.). Berechnet 1.14 ccm.

In einer anderen Versuchsreihe wurde der Luftstrom während je 1 Stunde durchgesaugt. Die erhaltenen Resultate waren viel regelmässiger:

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

| | Dauer der Luftbehandlung | Verbrauchte Permanganatlösung | Temperatur | Barometerstand | Entwickelter Sauerstoff |
|----|--------------------------|-------------------------------|------------|----------------|-------------------------|
| 1. | 1 Std. | 0.7 ccm | 8° | 722 | 0.9 ccm |
| 2. | 1 » | 0.7 » | » | » | 0.9 » |
| 3. | 1 » | 0.7 » | » | » | 0.8 » |
| 4. | 1 » | 0.6 » | » | » | 1.0 » |
| 5. | 1 » | 0.6 » | » | » | 1.0 » |
| 6. | 1 » | 0.7 » | » | » | 0.9 » |
| 7. | 1 » | 0.7 » | » | » | 0.9 » |
| 8. | 1 » | 0.7 » | » | » | 0.8 » |
| | | Mittel 0.67 ccm | | | 0.90 ccm |

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . 1.22 ccm (corr.).
Berechnet für $2\text{KMnO}_4:5\text{H}_2\text{O}_2$ 1.14 »

Vielleicht könnte man bei Anwendung grösserer Mengen Palladium zu befriedigenderen Resultaten kommen.

IV. Wasserstoffsperoxyd aus Kaliumtetroxyd.

Ist Wasserstofftetroxyd existenzfähig, so dürfte es aus Kaliumtetroxyd unter Umsetzung mit Säuren entstehen:



Zur Darstellung des Kaliumtetroxyds wurde frisch abgeschnittenes Kalium im silbernen Schiffchen, das in ein Analysenrohr eingeschoben war, erwärmt und zuerst mit einem trocknen und kohlenstofffreien Luftstrom und dann mit einem Sauerstoffstrom behandelt. Die erhaltene orangegelbe, krystallinische Masse wurde in gut verschliessbaren, trocknen Gefässen aufbewahrt.

Etwa 13 g Kaliumtetroxydlösung wurden in 50 ccm im Kältemisch stark abgekühlter Normalschwefelsäure portionenweise so eingetragen, dass die Temperatur der Lösung nie über 7° stieg. Je 5 ccm dieser Lösung wurden in der oben beschriebenen Weise mit Permanganatlösung titirt und der abgegebene Sauerstoff gemessen.

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

| | Angewendete Superoxyd- lösung | Verbrauchte Permanganat- lösung | Temperatur | Barometer- stand | Entwickelter Sauerstoff |
|----|-------------------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------|----------------------------|
| 1. | 5 ccm | 7.0 ccm | 8° | 720 mm | 10.8 ccm |
| 2. | » | 7.2 » | » | » | 11.4 » |
| 3. | » | 7.1 » | » | » | 11.3 » |
| 4. | » | 7.0 » | » | » | 11.0 » |
| 5. | » | 7.0 » | » | » | 11.2 » |
| 6. | » | 7.1 » | » | » | 10.9 » |
| 7. | » | 7.0 » | » | » | 11.0 » |
| 8. | » | 7.0 » | » | » | 10.6 » |
| | | Mittel 7.05 ccm | | | 11.02 ccm |

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . 1.43 ccm (corr).
Berechnet für $2 \text{KMnO}_4 : 5 \text{H}_2\text{O}_2$ 1.14 »

Eine andere, in derselben Weise angestellte Versuchsreihe ergab pro ccm Permanganatlösung 1.47 ccm (corr.) Sauerstoff anstatt der berechneten 1.14 ccm.

Trotz guter Abkühlung bei der Bereitung der Superoxydlösung aus Kaliumtetroxyd war die erhaltene Sauerstoffentwicklung viel geringer als erwartet. Dieses erklärt sich vielleicht in folgender Weise:

1. Das Kaliumtetroxyd enthält stets gewisse Mengen Kaliumoxydul bzw. metallisches Kalium, die bei der Auflösung zerstörend auf das gebildete Superoxyd wirken; 2) es lösen sich vom Schiffchen schwarze Silbertheilchen, die die Superoxydlösung katalytisch zersetzen; 3) findet schon bei der Abpipettirung der Superoxydlösung eine merkbare Zersetzung statt.

Erstere zwei Uebelstände konnten nicht beseitigt werden. Letzteres dagegen wurde vermieden, indem das Zersetzungsgefäß direct mit kleinen Mengen Normalschwefelsäure beschickt und Kaliumtetroxyd unter Abkühlung im Kältegemisch eingetragen wurde. Die in dieser Weise erhaltenen Resultate waren etwas besser.

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

| Verbrauchte Permanganatlösung | Temperatur | Barometerstand | Entwickelter Sauerstoff |
|----------------------------------|------------|----------------|----------------------------|
| 8.1 ccm | 7° | 728 mm | 14.3 ccm |
| 8.2 » | » | » | 5.2 » |
| 5.4 » | » | » | 8.6 » |
| 7.2 » | » | » | 10.8 » |
| 10.5 » | » | » | 16.8 » |
| Mittel 6.68 ccm | | | 11.14 ccm |

Sauerstoffmenge pro ccm Permanganatlösung . . 1.53 ccm (corr.).
Berechnet für $2 \text{KMnO}_4 : 5 \text{H}_2\text{O}_2$ 1.14 »

V. Wasserstoffsperoxyd aus Natriumdioxyd.

Bei der Analogie zwischen Natrium und Kalium lag die Vermuthung nahe, dass höhere Natriumsperoxyde existiren und im käuflichen Natriumdioxyd enthalten sein möchten. Bei Umsetzung mit Säuren sollte das höhere Metallsperoxyd ein höheres Wasserstoffsperoxyd liefern.

Etwa 5 g gut verschlossen gehaltenes, wenn auch nicht frisch bereitetes Natriumdioxyd wurden unter Abkühlung im Kältegemisch in 100 ccm Normalschwefelsäure aufgelöst und von der sauren Lösung verschiedene Mengen zur Analyse verwendet. 4 Versuchsreihen ergaben stets mehr Sauerstoff, als für das Verhältniss $2\text{KMnO}_4 : 5\text{H}_2\text{O}_2$ berechnet wurde.

Als Beispiel sei hier die folgende Versuchsreihe angegeben:

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.0007326 g O.

| | Angewendete Superoxyd- lösung | Verbrauchte Permanganat- lösung | Temperatur | Barometer- stand | Entwickelter Sauerstoff |
|----|-------------------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------|----------------------------|
| 1. | 1.5 ccm | 6.5 ccm | 6° | 724 mm | 9.1 ccm |
| 2. | » | 6.7 » | » | » | 8.9 » |
| 3. | » | 6.6 » | » | » | 9.0 » |
| 4. | » | 6.6 » | » | » | 8.6 » |
| 5. | » | 6.5 » | » | » | 8.3 » |
| 6. | » | 6.6 » | » | » | 8.4 » |
| | Mittel | 6.58 ccm | | | 8.71 ccm |

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . 1.20 ccm (corr.).
Berechnet für $2\text{KMnO}_4 : 5\text{H}_2\text{O}_2$ 1.02 »

Von den übrigen Versuchsreihen ergaben zwei etwas niedrigere, und eine ein höheres Resultat.

VI. Die »Caro'sche Säure«.

Bekanntlich wurde von Caro¹⁾ ein neues Oxydationsmittel, das er durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat bereitete, entdeckt. Baeyer²⁾ fand neuerdings, dass dasselbe Oxydationsmittel auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Wasserstoffsperoxyd erhalten werden kann. Er betrachtet das neue Product als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasserstoffsperoxyd und bezeichnet es vorläufig als die »Caro'sche Säure«.

Da das neue Oxydationsmittel sich auch in verdünntem Zustande anders als Wasserstoffsperoxyd in verdünnter schwefelsaurer Lösung verhält, so lag die Möglichkeit vor, dass die »Caro'sche Säure« eine Verbindung von Schwefelsäure mit einem höheren Wasserstoffsper-

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 245.

²⁾ Diese Berichte 33, 124.

oxyd, und zwar mit Wasserstofftetroxyd sei. Letzteres könnte unter dem wasserentziehenden Einflusse der Schwefelsäure aus Wasserstoffdioxid entstehen:



Wäre dem so, so dürfte ein der »Caro'schen Säure« analoges Product auch durch Einwirkung anderer wasserentziehender Mittel auf Wasserstoffsperoxyd sich bilden. Es zeigte sich in der That, dass bei Behandlung von gut abgekühltem Wasserstoffsperoxyd mit trockenem Chlorwasserstoffgas, eine Verbindung, die mit Aceton einen krystallinischen Niederschlag von Acetonsperoxyd lieferte, entstand. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Wasserstoffsperoxyd unter Abkühlung. Die Reaction scheint aber hier viel langsamer zu sein.

Es schien daher angezeigt, die »Caro'sche Säure« der Analyse im oben beschriebenen Apparate zu unterwerfen.

Der Kürze wegen sollen nur die Versuche mit Präparaten, die die besten Resultate lieferten, angegeben werden. Die in diesen Versuchen angewendete »Caro'sche Säure« wurde bereitet, indem 15 ccm einer 2.69-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung im Kältgemische abgekühlt und mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure ($d = 1.84$) tropfenweise und so langsam, dass die Temperatur der Flüssigkeit nie über 0° stieg, versetzt wurden. Zur Analyse kamen je 2 ccm der in dieser Weise erhaltenen Lösung.

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm \equiv 0.0007326 g O.

| | Angewendete Superoxyd- lösung | Verbrauchte Permanganat- lösung | Temperatur | Barometer- stand | Entwickelter Sauerstoff |
|-----|-------------------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------|----------------------------|
| 1. | 2 ccm | 3.2 ccm | 6° | 725 mm | 6.8 ccm |
| 2. | » | 3.2 » | » | » | 6.6 » |
| 3. | » | 3.4 » | » | » | 6.4 » |
| 4. | » | 3.3 » | » | » | 6.1 » |
| 5. | » | 3.3 » | » | » | 5.9 » |
| 6. | » | 3.3 » | » | » | 5.7 » |
| 7. | » | 3.4 » | » | » | 6.0 » |
| 8. | » | 3.4 » | » | » | 6.0 » |
| 9. | » | 3.4 » | » | » | 6.0 » |
| 10. | » | 3.3 » | » | » | 5.9 » |
| | Mittel | 3.32 ccm | | | 6.14 ccm |

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . 1.69 ccm (corr.).
Berechnet für $2\text{KMnO}_4:5\text{H}_2\text{O}_2$ 1.02 »

Ein anderes, in derselben Weise dargestelltes Präparat der »Caro'schen Säure« ergab, mit einer verschiedenen Permanganatlösung titirt, die folgenden Resultate:

Titer der Permanganatlösung: 1 ccm = 0.000821 g O.

| | Angewandte Superoxyd- lösung | Verbrauchte Permanganat- lösung | Temperatur | Barometer- stand | Entwickelter Sauerstoff |
|----|------------------------------------|---------------------------------------|------------|---------------------|----------------------------|
| 1. | 2 ccm | 3.1 ccm | 6° | 726 mm | 6.3 ccm |
| 2. | » | 3.1 » | » | » | 6.3 » |
| 3. | » | 3.1 » | » | » | 6.1 » |
| 4. | » | 3.2 » | » | » | 6.3 » |
| 5. | » | 3.1 » | » | » | 6.1 » |
| 6. | » | 3.2 » | » | » | 6.4 » |
| | | Mittel 3.16 ccm | | | 6.25 ccm |

Sauerstoffmenge pro ccm verbrauchte Permanganatlösung . 1.84 ccm (corr.)
Berechnet für $2\text{KMnO}_4:5\text{H}_2\text{O}_2$ 1.14 »

VII. Schlussfolgerung.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen geht hervor, dass es Wasserstoffperoxydlösungen giebt, die, mit Permanganatlösung titirt, mehr Sauerstoff, als für das Verhältniss $2\text{KMnO}_4:5\text{H}_2\text{O}_2$ erforderlich ist, abgeben. Nehmen wir die Sauerstoffentwicklung aus Wasserstoffdioxyd gleich 1 an, so ergeben die untersuchten Producte folgende Sauerstoffmengen:

| Wasserstoff- dioxyd | Oxydationsproducte des Wasserstoffs in statu nascendi | Wasserstoff- superoxyd aus Natriumdioxyd | Wasserstoff- superoxyd aus Kaliumtetroxyd | »Caro'sche Säure« |
|------------------------|---|--|---|----------------------|
| 1 | 1.07 | 1.17 | 1.28 | 1.65 |

Diese Ergebnisse können nur in der Weise gedeutet werden, dass die betreffenden Superoxydlösungen höhere Wasserstoffsperoxyde enthielten. Von Letzterem kommen hier das Berthelot'sche Wasserstofftrioxyd H_2O_3 und das von mir vermuthete Wasserstofftetroxyd H_2O_4 in Betracht.

Es ist leicht zu ersehen, dass in den meisten von mir untersuchten Fällen nicht das Trioxyd, sondern das Tetroxyd vorlag. Nur in der Wasserstoffsperoxydlösung aus Natriumdioxyd kann Wasserstofftrioxyd — etwa von der Umsetzung eines Natriumtrioxyds herührend — vorhanden gewesen sein. Was die Wasserstoffsperoxydlösung aus Kaliumtetroxyd betrifft, so ist es a priori höchst unwahrscheinlich, dass durch Umsetzung von K_2O_4 mit Schwefelsäure H_2O_3 und nicht H_2O_4 entstehe. In der »Caro'schen Säure« könnte das active Princip schon deswegen nur Wasserstofftetroxyd sein (wenn es überhaupt ein höheres Wasserstoffsperoxyd ist), weil dem Wasserstofftrioxyd kein Oxydationsvermögen zukommen sollte.

Im Verhältniss zum Wasser, enthält Wasserstofftrioxyd zwei überschüssige, mit einander verbundene Sauerstoffatome, die es leicht als Sauerstoffmolekül abgeben sollte¹⁾. Die »Caro'sche Säure« ist aber, wenn auch ein mässiges, doch ein gut ausgeprägtes, oxydirendes Eigenschaften besitzendes Agens. Es oxydirt nämlich Anilin zu Nitrosobenzol und Jodbenzol zu Jodobenzol²⁾.

Durch meine Versuche scheint also nachgewiesen, dass Wasserstofftetroxyd existiren kann. Die Reihe der Sauerstoffverbindungen des Wasserstoffs wird daher aus folgenden Gliedern bestehen:



Dazu sollte noch das Wasserstoffoxydul H_2O , das Analogon des Natrium-, Kalium- und Silber-Oxydula kommen. Ist die Brühl'sche Hypothese der Tetravalenz des Sauerstoffs richtig, so dürfte Wasser Wasserstoff addiren können. Ein geeignetes Mittel, um diese Addition zu bewirken, schien mir das Palladiumhydrür zu sein. Aber alle Bemühungen, die Bildung eines Wasserstoffoxyduls nachzuweisen, waren erfolglos. Nur einmal gelang es mir, durch längeres Aufbewahren von Palladiumhydrür in reinem, ausgekochtem Wasser unter Luftabschluss, eine Flüssigkeit zu erhalten, die mit ammoniakalischem Silberoxyd eine carminrothe Färbung gab, was auf die Bildung von

¹⁾ Eine merkwürdige Analogie mit dem Wasserstofftrioxyd bietet eine Verbindung, die im Lebensproceß des thierischen Organismus eine höchst wichtige Rolle spielt: das Oxyhämoglobin. Bekanntlich enthält Oxyhämoglobin Sauerstoff, nicht in einfach absorbirtem, sondern in »schwach gebundenem« Zustande. Wie schwach diese Verbindung auch sein mag, ist sie doch eine chemische Verbindung, und da Oxyhämoglobin aus Hämoglobin bei langsamer Oxydation entsteht, so dürfte Ersteres, den heutigen Anschauungen nach, ein Superoxyd sein oder bei seiner Entstehung Sauerstoff activiren. Keine dieser Voraussetzungen ist aber hier zutreffend. Weder wird Sauerstoff bei der Entstehung des Oxyhämoglobins activirt, noch ist dasselbe ein Superoxyd im gewöhnlichen Sinne des Wortes: es enthält keinen activen Sauerstoff und, wie es schon Hoppe-Seyler nachgewiesen hat, übertrifft sein Oxydationsvermögen nicht einmal das des molekularen Sauerstoffs. Dieser Widerspruch wird jedoch völlig aufgehoben, sobald man annimmt, dass das Oxyhämoglobin ein dem Wasserstofftrioxyd analoges Superoxyd $\text{R}_1\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{R}_1$ oder $\text{R}_1\text{O}\langle\text{O}\rangle\text{O}$ sei. Als solches soll es leicht Sauerstoffmoleküle abgeben und keine oxydirende Wirkung ausüben.

Die physiologische Zweckmässigkeit einer solchen Anordnung ist ohne weitere Auseinandersetzungen klar. Dann wäre das Oxyhämoglobin ein activen Sauerstoff enthaltendes Superoxyd, so könnte es nie in die Tiefe der Gewebe, wo der Hauptsache nach, die Oxydationsproceße stattfinden, die nöthige Sauerstoffmenge zuführen.

²⁾ Eug. Bamberger, diese Berichte 33. 533.

Silberoxydul, bezw. colloïdalem Silber zu deuten schien¹⁾. Bei mehrfacher Wiederholung des Versuches blieb aber die Farben-Erscheinung stets aus.

Ein besserer Erfolg könnte vielleicht durch Anwendung ganz grosser Mengen Palladiumhydrür erzielt werden.

Genf, Privatlaboratorium.

244. Julius Stieglitz und R. H. McKee: Ueber Methylisoharnstoff.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Nach der Bereitung einer grösseren Menge des chlorwasserstoffsauren Salzes des Methylisoharnstoffs (vergl. unsere erste Mittheilung, diese Berichte 33, 807), ist die Isolirung des freien Methylisoharnstoffs uns alsbald gelungen.

Zu dem früheren Bericht über die Bildung des Salzes möge hinzugefügt werden, dass wir zur Darstellung des Salzes in grösseren Quantitäten das Cyanamid und nicht dessen Silbersalz verwenden. Die Zeit zur vollständigen Umwandlung des Cyanamids in den Harnstoffäther lässt sich sehr abkürzen durch die Anwendung von weniger Chlorwasserstoffsäure. Beispielsweise wurden 10.5 g wasserfreies Cyanamid (1 Mol.) in 200 g Methylalkohol (25 Mol.) gelöst und 8.7 g trockne Chlorwasserstoffsäure (1.08 Mol.) eingeleitet. Nach zweitägigem Stehen liess sich kein Cyanamid in der Lösung mehr nachweisen. Die Hauptmenge des Alkohols wurde bei niederem Druck durch Erwärmen auf 40° abdestillirt und das Gemenge dann im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali zur Trockne gebracht. Die Ausbeute an Methylisoharnstoffchlorhydrat war fast quantitativ.

Methylisoharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH}$.

3.2 g Methylisoharnstoffchlorhydrat wurden in einem Kölbchen mit $\frac{1}{2}$ ccm Wasser und etwa 20 ccm alkoholfreiem Aether gemischt und auf -10° abgekühlt. In die Mischung wurde gepulvertes Aetzkali in kleinen Mengen, aber im Ganzen in grossem Ueberschuss (etwa 20 Aeq.-Gew.) eingetragen. Die ätherische Lösung wurde abgegossen und der Kolbeninhalt noch zwei bis drei Mal mit Aether ausgezogen.

¹⁾ Mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Wasser wirkt auf ammoniakalisches Silberoxyd nicht ein.

Die vereinigten Auszüge wurden kurze Zeit mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann durch Destillation vom grössten Theil des Aethers befreit. Die so erhaltene concentrirte Aetherlösung gab, auf -15° abgekühlt und durch Kratzen mit einem Glasstab zur Krystallisation gebracht, eine fast quantitative Ausbeute an freiem Methylisoharnstoff. Die Base wurde bei Winterkälte abfiltrirt und möglichst schnell auf Thontellern in den Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali gebracht. Hat man reines Hydrochlorid angewendet, so ist der erhaltene Methylisoharnstoff bereits rein. Ist nicht ganz reines Salz zur Verwendung gekommen, so lässt sich die freie Base durch Destillation unter vermindertem Druck leicht rein erhalten. In einem Anschütz'schen Destillirkolben erhitzt, destillirte der Harnstoffäther bei 9 mm Druck bei 82° ohne Zersetzung und erstarrte sofort in der in Eiswasser liegenden Vorlage.

0.2430 g Sbst.: 0.2875 g CO_2 , 0.1793 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 32.37, H 8.17.

Gef. » 32.27, » 8.28.

Methylisoharnstoff bildet eine weisse, krystallisirte, halbdurchscheinende Masse und schmilzt bei $44-45^{\circ}$. Der Siedepunkt wurde bei 82° unter 9 mm Druck und bei 83° unter 11 mm Druck bestimmt. Der Isoharnstoff ist eine sehr starke Base, welche begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft anzieht und ein Molekül Säure zur Neutralisation verlangt (S. 811 der ersten Mittheilung). Unter Anwendung von Methylorange wurden folgende maassanalytische Resultate für die destillirte Base erhalten:

0.1410 g Sbst. brauchten 18.865 cem n_{10} -Salzsäure. Ber. 19.02.

0.1488 » » » 19.94 » » » 20.07.

0.0996 » »¹⁾ » 13.86 » » » 13.43.

Der freie Aethylisoharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, (Schmp.²⁾ 42° , Sdp. $95-96^{\circ}$, 15 mm Druck) und seine Salze sowie verschiedene Derivate und Reactionen der beiden Harnstoffäther sind bereits untersucht worden. An diesem Ort begnügen wir uns damit, noch hinzu-

¹⁾ Um die Aufnahme von Wasser und Kohlensäure möglichst zu vermeiden, wurde diesmal die Base, in einer abgewogenen Menge Säure gelöst, zur Wägung gebracht.

²⁾ Die Harnstoffäther können als Aminourethane betrachtet werden, und in der That zeigt die folgende Tabelle entsprechende Unterschiede zwischen den Methyl- und Aethyl-Derivaten beider Reihen:

Methylurethan, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$, Schmp. 52° , Sdp. 177° .

Aethylurethan, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CC}_2\text{H}_5$, Schmp. $49-50^{\circ}$, Sdp. 180° (Würtz), 184° (Clösz).

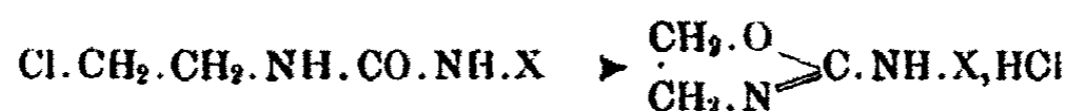
Methylisoharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OCH}_3$, Schmp. $44-45^{\circ}$, Sdp. 83° (11 mm).

Aethylisoharnstoff, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, Schmp. 42° , Sdp. 89° (10.5 mm); $95-96^{\circ}$ (15 mm).

zufügen, dass Methylisoharnstoff ganz entsprechend unseren Erwartungen auch beim Erhitzen mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure (wenig mehr als 1 Mol.-Gew.) im Einschlussrohr auf 100° reichlich Methylchlorid liefert, sich also nach der Gleichung



zersetzt¹⁾. Nach 3¼-stündigem Erhitzen wurde Methylchlorid in Menge erhalten, ein Theil der Base blieb aber noch unzersetzt, und nach weiterem dreistündigem Erhitzen wurde Methylchlorid wieder in ansehnlicher Menge erhalten. Diese für die Isoharnstoffe so charakteristische Zersetzung mit wässriger Salzsäure wird deshalb erwähnt, weil sie eine sehr einfache Erklärung giebt für Beobachtungen, welche Gabriel²⁾ und neuerdings Menne³⁾ gemacht haben, bei der Darstellung von Ringpseudoharnstoffen nach Gabriel's interessanter Methode, durch Erhitzen von Allylharnstoffen mit Salzsäure im Einschlussrohr. Hr. Menne sagt, »bemerkenswerth ist, dass hierbei der intermediäre, halogenisirte Harnstoff in fast allen Fällen isolirt werden konnte«. Die Reaction



ist nach dem eben besprochenen Verhalten der Isoharnstoffe voraussichtlich eine umkehrbare Reaction und dieses trägt zur Isolirung des chlorirten Harnstoffs bei.

In Anschluss an die Besprechung dieser Zersetzung der Isoharnstoffe durch Erhitzen mit Säuren, unter Alkyilirung der Letzteren, möge erwähnt sein, dass solche Harnstoffäther jedenfalls als unbeachtete Zwischenproducte bei manchen in der Literatur beschriebenen Reactionen gebildet worden sein müssen: beispielsweise bei der Aethylirung von Salicylsäure durch Erhitzen mit Alkohol und Cyanamid⁴⁾.

Die Untersuchungen über die Isoharnstoffe, ihre Bildungsweisen und ihr Verhalten, werden fortgesetzt.

Chicago, den 1. April 1900.

¹⁾ Vergl. Stieglitz, Ann. Chem. Journ. 21, 105.

²⁾ Diese Berichte 28, 2937.

³⁾ Diese Berichte 33, 655.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 21, 138.

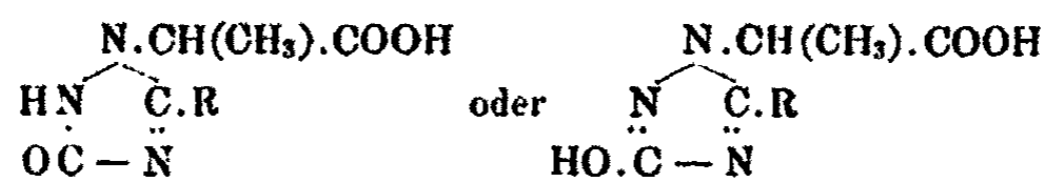
245. J. R. Bailey und S. F. Acree: Ueber 3-Oxy-5-alkyl-triazol-1-propionsäuren.

(Eingegangen am 2. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Durch die Arbeiten Thiele's und seiner Schüler¹⁾ sind wir mit einigen Repräsentanten der Semicarbazino-Fettsäuren bekannt geworden; da aber diese Substanzen noch wenig untersucht sind, war es uns wahrscheinlich, dass deren eingehenderes Studium zu interessanten Resultaten führen würde. Mit gütiger Erlaubnis des Hrn. Prof. Thiele wurde deshalb im hiesigen Laboratorium die Bearbeitung der Semicarbazinofettsäuren nach verschiedenen Richtungen hin unternommen und auch die Synthese neuer Glieder dieser Körperklasse durchgeführt.

In dieser Mittheilung werden einige Acylderivate der Semicarbazinopropionsäure nebst den Triazolen beschrieben, welche aus denselben durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser erhältlich sind. Wir betrachten unsere Arbeit zwar noch nicht als abgeschlossen, sehen uns aber veranlasst, schon jetzt die in dieser Richtung erzielten Resultate zu veröffentlichen, um uns die ungestörte Fortsetzung unserer Studien zu sichern.

Nach Arbeiten von Bladin²⁾, Thiele und Manchot³⁾, Freund⁴⁾ und besonders von Widman⁵⁾ hielten wir es für höchst wahrscheinlich, dass der Wasserstoff am α -Stickstoffatom der Semicarbazinopropionsäure durch Acylreste ersetzbar sein würde unter Bildung von Substanzen der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{R}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$, und dass Letztere durch Abspaltung von Wasser in Triazole vom Typus



übergehen würden. Die von Widman für das Phenylsemicarbazid ausgearbeitete Methode zur Gewinnung von Acylderivaten und Triazolen haben auch wir mit einer nur geringfügigen Abänderung erfolgreich verwenden können. In einem Fall, nämlich bei der Acetylsemicarbazinopropionsäure, erfolgte die Condensation zum Triazol leichter als mit dem entsprechenden Acetylphenylsemicarbazidderivat; denn während wir die 3-Oxy-5-methyl-triazol-1-propionsäure ohne Schwierigkeit aus dem Acetylsemicarbazinopropionsäureäthylester, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{COCH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, darstellen konnten,

¹⁾ Ann. d. Chem. 283, 13; 290, 1; 303, 75.

²⁾ Diese Berichte 21, 3063; 25, 174.

³⁾ Ann. d. Chem. 303, 33.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2483.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 2612; 29, 1946; 31, 379.

geling es Widman¹⁾ nicht, aus dem Acetylphenylsemicarbazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{COCH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ein Triazol zu erhalten. Andererseits jedoch war es uns unmöglich, nach der von Widman für die Darstellung des 1-Phenyl-3 oxytriazols gegebenen Vorschrift²⁾ durch Behandeln des Semicarbazinopropionsäureesters mit Ameisensäure die 3-Oxy-triazol-1-propionsäure zu bereiten. Desgleichen blieben alle Versuche erfolglos, das Hydroxyl in der Stellung 3 der Triazole zu ersetzen.

Mit Ausnahme des Esters, sind die Derivate der Semicarbazinopropionsäure unlöslich oder wenigstens schwer löslich in anderen Lösungsmitteln als Wasser und Alkohol, und deshalb ist der Ester am besten zur Darstellung der Acylderivate geeignet. Die bei der Bereitung der Acylverbindungen aus den Estern und der Triazole aus den Acylverbindungen erzielten Ausbeuten waren in allen Fällen gute, häufig sogar quantitative.

Man kann die Acylderivate auch aus dem Nitril der Semicarbazinopropionsäure herstellen und dieselben direct in die Triazole umwandeln, aber die oben erwähnte Unlöslichkeit des Nitrils und seine Tendenz, Blausäure abzuspalten, verkleinern die Ausbeuten sehr bedeutend.

Die Acylderivate der Semicarbazinopropionsäure wurden dargestellt durch Behandeln von Semicarbazinopropionsäure-Ester oder -Nitril mit der molekularen Menge Säurechlorid in Benzol-, Chloroform- oder Essigester-Lösung, gewöhnlich unter Zusatz von Pottasche oder Natriumbicarbonat, um die entstehende Salzsäure zu binden. Heisse, concentrirte Säuren spalten den Acylrest aus diesen Verbindungen heraus und liefern die freien Semicarbazinosäuren, bzw. Zersetzungsproducte derselben³⁾. Die Ester lösen sich leicht in Alkalien, und werden hierbei schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen, in Triazole übergeführt. Natriumcarbonat bewirkt eine einfache Verseifung der Estergruppe unter Bildung der freien Semicarbazinosäuren. Letztere können deshalb Interesse beanspruchen, weil sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten und in naher Beziehung zu racemischen Verbindungen stehen, welche erst kürzlich von Emil Fischer in die activen Componenten gespalten worden sind⁴⁾.

Die 3-Oxy-5-alkyl-triazol-1-propionsäuren sind zweibasische Säuren, denn sie erfordern bei der Titration zwei Aequivalente Natronlauge; sie bilden ein- und zwei-basische Salze und Monoacylderivate. Mit Salzsäure werden wenig beständige Additionsproducte erhalten. Mit Diazomethan geben diese Triazolcarbonsäuren Methoxytriazol-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1916.

²⁾ Diese Berichte 26, 2613.

³⁾ Ann. d. Chem. 303, 81 und 85.

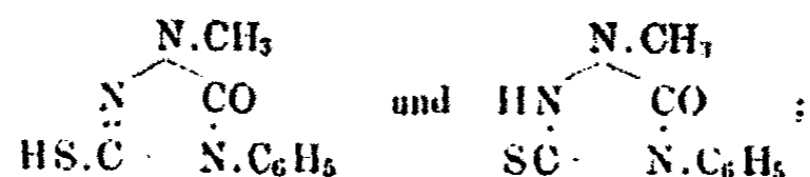
⁴⁾ Diese Berichte 32, 2451 und 3638.

carbonsäuremethylester. Nach dem Verfahren von E. Fischer sind die Säuren mittels 3-procentiger alkoholischer Salzsäure leicht esterifizierbar; die so gewonnenen Ester erwiesen sich durch Titration als einbasisch; sie geben einbasische Salze und Monoacylderivate.

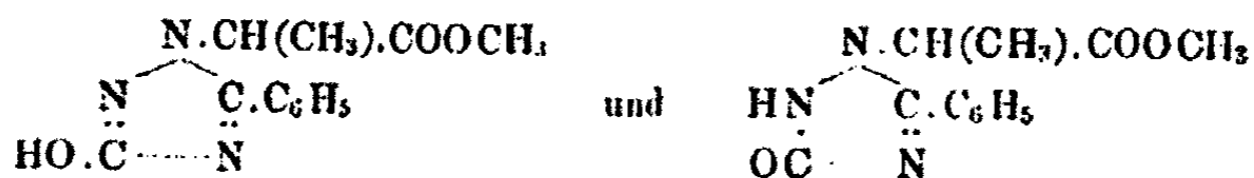
Die Färbung, welche Eisenchlorid mit diesen Triazolderivaten erzeugt, ist von verschiedener Intensität, was wahrscheinlich auf einen verschiedenen relativen Gehalt des Materials an Enol- und Keto-Formen hindeutet. Diese Annahme wird durch das Verhalten des 3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäuremethylesters beim Erhitzen sehr wahrscheinlich gemacht. Diese Substanz giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung. Erhitzt man langsam, so schmilzt sie bei 171°; taucht man das Röhrchen jedoch in ein auf 157° angewärmtes Bad, so verflüssigt sich der Ester, um sofort wieder zu erstarren und erst bei 171° von Neuem zu schmelzen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol verflüssigt sich die höher schmelzende Verbindung bei 173–174° und giebt mit Eisenchlorid nur eine geringe Färbung.

Das Aussehen der Krystalle des bei 157° und des bei 174° schmelzenden Esters ist ein völlig verschiedenes. Wird der bei 174° schmelzende Körper kurze Zeit mit Wasser gekocht, so erniedrigt sich sein Schmelzpunkt auf 163–165°, während die Intensität der Eisenchlorid-Reaction zunimmt — ein Anzeichen, dass eine partielle Umwandlung der Keto- in die Enol-Form stattgefunden hat.

Nach den Untersuchungen von Betti¹⁾ und speciell von Marckwald²⁾ über Keto-Enol-Desmotropie bei Verbindungen, welche den Complex .NH.CO enthalten, ist es höchst wahrscheinlich, dass der niedrig schmelzende Körper die Enolform, der hoch schmelzende die Ketoform und der bei 163–165° schmelzende eine Keto-Enol-Mischform in wenigstens annähernd reinem Zustand darstellt. Marckwald giebt zur Erklärung der von ihm in dem citirten Fall beobachteten Isomerie die Formeln:



die Isomerie unserer Verbindungen wäre dementsprechend durch die Formeln:



auszudrücken.

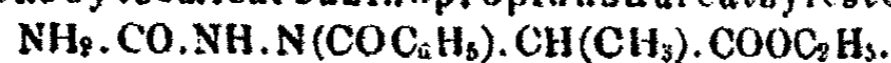
¹⁾ Diese Berichte 32, 1995.

²⁾ Diese Berichte 29, 2920.

In experimentellen Theil dieser Arbeit sind noch weitere Ester beschrieben, bei welchen die Intensität der Eisenchloridreaction sich nach dem Schmelzen ändert; zwar verhinderte bisher die geringe Ausbeute die Isolirung der betreffenden tautomeren Formen, doch sollen die Versuche in dieser Richtung noch fortgesetzt werden.

Experimenteller Theil¹⁾).

Benzoylsemicarbazinopropionsäureäthylester.



Diese Substanz scheidet sich in quantitativer Ausbeute ab, wenn man molekulare Mengen Semicarbazinopropionsäureester, Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat in Benzollösung kocht. Haarförmige, fächerartig vereinigte Nadeln aus Alkohol, die bei 177° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester und Aceton, wenig löslich in heissem Wasser, nicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin.

0.2540 g Sbst.: 0.5187 g CO₂, 0.1434 g H₂O. — 0.1517 g Sbst.: 20.4 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₃H₁₇O₄N₃. Ber. C 55.91, H 6.09, N 15.05.

Gef. » 55.69, » 6.27, » 15.28.

¹⁾ Das bei der Ausführung dieser Arbeit benutzte salzsaure Semicarbazid wurde nach dem Verfahren von Thiele und Heuser (Ann. d. Chem. 288, 211) durch Reduction von Nitroharnstoff (Thiele und Lachmann, Ann. d. Chem. 288, 281) dargestellt.

Es wurde gefunden, dass der aus Harn dargestellte salpetersaure Harnstoff nach einmaligem Krystallisiren aus Wasser zur Darstellung von Nitroharnstoff genügend rein war. Der so dargestellte Nitroharnstoff fällt immer in Form eines gelben, feinkrystallinischen und deshalb für die weitere Verarbeitung sehr geeigneten Pulvers aus, während dasselbe Product, aus technischem Harnstoff dargestellt, sehr langsam trocknet und dabei häufig äusserst schwer lösliche, dicke Klumpen bildet. Der aus Harn dargestellte Nitroharnstoff ist stets von gelber Färbung, aber diese Färbung verschwindet bei der Reduction zu Semicarbazid. Die Ausbeute ist ungefähr gleich derjenigen, die bei der Anwendung technischen Harnstoffs erzielt wird.

²⁾ Die folgende kleine Modification des Verfahrens von Thiele und Stange (Ann. d. Chem. 283, 20) zur Spaltung von Semicarbazonen, erwies sich beim Acetonsemicarbazon (Ann. d. Chem. 288, 13), dem Zwischenproduct bei der Darstellung des salzsauren Semicarbazins aus Nitroharnstoff, als vorthellhaft: das Acetonsemicarbazon wird in soviel rauchender Salzsäure eingetragen, als zur Bildung des Chlorhydrats aus dem entstehenden Semicarbazid gerade erforderlich ist. Nachdem alsbald Lösung erfolgt ist, werden Wasser und Aceton im Vacuum bei 60° abdestillirt, das Semicarbazidchlorhydrat abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen. Auf diesem Wege erhält man leicht eine Ausbeute von 75 pCt. der Theorie, und das Product ist fast chemisch rein.

Bailey.

Silbersalz. Zu der mit Silbernitrat versetzten ammoniakalischen Lösung des Benzoylderivates fügt man Essigsäure, so lange noch ein Niederschlag gefällt wird. Das Salz liess sich nicht umkrystallisieren; es wurde deshalb für die Analyse nur mit Wasser gewaschen und dann getrocknet.

0.1929 g Sbst.: 0.0879 g Ag.

$C_{13}H_{15}O_4N_3Ag_2$. Ber. Ag 43.81. Gef. Ag 45.57.

Benzoyl-semicarbazino-propionsäure,
 $NH_2.CO.NH.N(COC_6H_5).CH(CH_3).COOH$.

Die Säure wird in Form ihres Natriumsalzes gewonnen, wenn man den Ester mit wässriger Natriumbicarbonatlösung bis eben zum Sieden erhitzt und dann eindampft. Aus dem Rückstand kann das Salz durch Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, extrahirt und dann aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt werden. Die aus der concentrirten wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure abgeschiedene Säure krystallisirt aus Wasser oder Essigester in sehr kurzen, mikroskopischen Nadeln, die unter Zersetzung bei 186° schmelzen.

0.1820 g Sbst.: 0.3495 g CO_2 , 0.0868 g H_2O . — 0.1790 g Sbst.: 26.5 ccm N (17° , 753 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N_3$. Ber. C 52.59, H 5.18, N 16.73.

Gef. „ 52.37, „ 5.29, „ 17.02.

Natriumsalz. Das wie oben beschrieben erhaltene und gereinigte Salz ist sehr hygroskopisch; oberhalb 200° zersetzt es sich völlig, ohne zu schmelzen. Wurde bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0.2185 g Sbst.: 0.0574 g Na_2SO_4 .

$C_{11}H_{13}O_4N_3Na$. Ber. Na 8.42. Gef. Na 8.51.

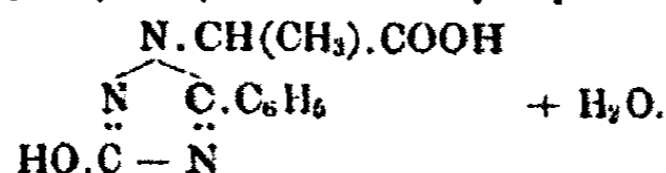
Benzoyl-semicarbazino-propionsäurenitril,
 $NH_2.CO.NH.N(COC_6H_5).CH(CH_3).CN$.

Diese Substanz wurde, wie auch das entsprechende Acetylderivat, in der Hoffnung dargestellt, aus den Nitrilen statt aus den Säureestern Triazole bequem darstellen zu können. Wenn es uns auch gelang, Acylderivate aus den Nitrilen zu erhalten, so muss das Verfahren doch als ungeeignet erscheinen, weil schon hier die Aubeute gering ist. — Zur Gewinnung der Benzoylverbindung blieb das mit Benzoylchlorid gut durchfeuchtete Nitril 12 Stdn. stehen und wurde dann noch 1 Std. in siedendem Wasser erhitzt. Der Ueberschuss des Säurechlorids wurde aus dem braungefärbten Reactionsproduct mittels Aether und die Salzsäure mittels Wasser entfernt. Zur Analyse wurde die Substanz aus Wasser und hierauf aus Essigester umkrystallisirt. Schmelzpunkt ungefähr 185° unter Zersetzung.

0.2637 g Sbst.: 0.5501 g CO₂, 0.1242 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 28 ccm N (11.5°, 760 mm).

C₁₁H₁₂O₃N₄. Ber. C 56.90, H 5.17, N 24.14.
Gef. » 56.89, » 5.23, » 24.25.

3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäure,



Diese Säure entsteht, wenn eines der weiter oben beschriebenen Derivate der Benzoylsemicarbazinopropionsäure mit dem Siebenfachen seines Gewichtes 10-proc. Kalilauge 30 Minuten auf 50° erwärmt wird. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure fällt das Triazol aus, welches leicht durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden kann. Die aus dem Ester der Benzoylsemicarbazinopropionsäure erzielten Ausbeuten sind quantitativ. Die Substanz ist unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Alkohols; 1 Th. löst sich in etwa 1300–1400 Th. kaltem Wasser. Mit Eisenchlorid entsteht eine weinrothe Färbung. Beim Erhitzen spaltet die Säure bei 105–110° 1 Mol. Krystallwasser ab, beginnt sich gegen 225° zu röthen und schmilzt unter Zersetzung zu einer tiefrothen Flüssigkeit bei 239–240°.

0.2172 g Sbst.: 0.4180 g CO₂, 0.1062 g H₂O. — 0.1341 g Sbst.: 19.7 ccm N (17°, 748 mm).

C₁₁H₁₁O₃N₃ + H₂O. Ber. C 52.59, H 5.18, N 16.73.
Gef. » 52.48, » 5.44, » 16.77.

0.3646 g Sbst. verloren bei 4-stündigem Erhitzen auf 100° 0.0271 g.

Ber. H₂O 7.17. Gef. H₂O 7.43.

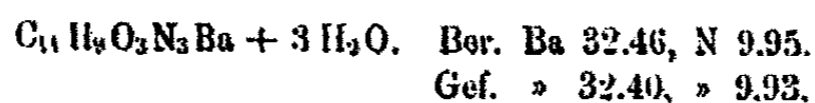
Das aus absolutem Alkohol unkrystallisirte Product gab folgende Zahlen:

0.1656 g Sbst.: 26.5 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1192 g Sbst. (mit Phenolphthaleïn als Indicator titirt) brauchten 4.8 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH.

C₁₁H₁₁O₃N₃. Ber. N 18.03, $\frac{1}{5}$ -NaOH (= 2 Mol.) 4.75.
Gef. » 18.11, » » » 4.80

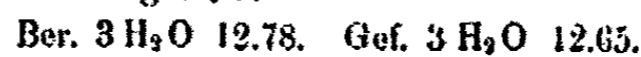
Baryumsalz. Erhitzt man das Triazol in Wasser mit Baryumcarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, filtrirt das überschüssige Baryumcarbonat ab, dampft die Lösung auf ein kleines Volumen ein und vermischt mit Alkohol, so erhält man ein schon in wenig Wasser lösliches Salz. In dieser Lösung nimmt das Salz anscheinend Wasser auf, denn nach kurzer Zeit krystallisiren flächenreiche, zu strahlenförmigen Büscheln vereinigte Prismen aus. Die wässrige Lösung giebt mit Silber-, Zink-, Kupfer- und Blei-Salzen unlösliche Niederschläge.

0.2504 g Sbst.: 0.1380 g BaSO₄. — 0.2779 g Sbst.: 24.1 ccm N (16.5°, 747 mm).



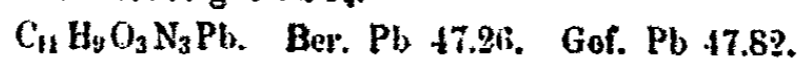
Die Analysensubstanz war über Schwefelsäure im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet worden. Die Entwässerung wurde bei 110° angenommen.

0.4552 g Sbst.: 0.0576 g H₂O.



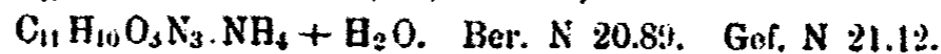
Das Bleisalz wurde aus der wässrigen Lösung des Baryumsalzes durch Bleiacetat gefällt und mit Wasser gewaschen.

0.2210 g Sbst.: 0.1542 g PbSO₄.



In Ammoniak löst sich die Säure unter Wärmeentwicklung, und nach kurzem Stehen scheidet die Lösung, falls sie nicht gar zu verdünnt ist, das Ammoniumsalz ab. Aus warmem 95-procentigem Alkohol wird das Salz durch Aether in haarförmigen, hygroskopischen Nadeln gefällt, die unter Zersetzung bei 177° schmelzen. Bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung wird alles Ammoniak ausgetrieben und die freie Säure abgeschieden.

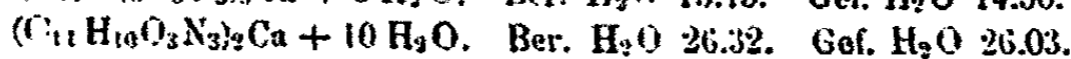
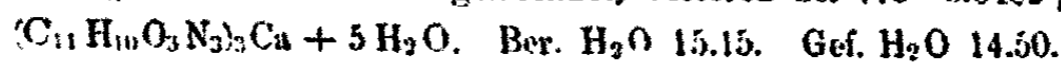
0.1304 g Sbst.: 25.1 ccm N (25°, 748 mm).



Das Calciumsalz wird analog wie das Baryumsalz durch Kochen der freien Säure mit Calciumcarbonat erhalten. Während aber die Triazolsäure sich gegen Baryumcarbonat wie eine zweibasische Säure verhält, reagiert sie hier merkwürdigerweise als einbasisch. Das Calciumsalz krystallisiert aus Wasser in glänzenden Büscheln langer, dünner, mikroskopischer Nadeln, die beim Aufbewahren über Schwefelsäure im Vacuum die Hälfte ihres Krystallwassers verlieren.

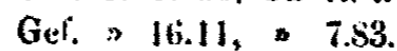
0.1572 g Sbst. (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) verloren bei 110° 0.0228 g.

0.1852 g Sbst. (an der Luft getrocknet) verloren bei 110° 0.0482 g.



0.1344 g Sbst.: (bei 110° getrocknet) 19.3 ccm N (15°, 742 mm).

0.1370 g Sbst.: (bei 110° getrocknet) 0.0365 g CaSO₄.



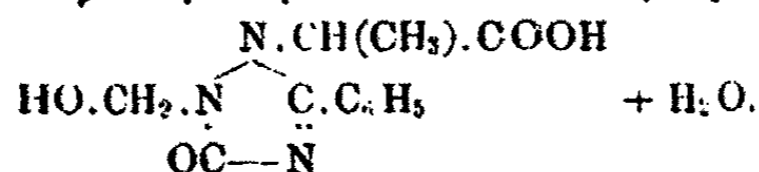
Chlorhydrat. Löst man die Säure in der geringst möglichen Menge heisser concentrirter Salzsäure, so bildet sich ein Salz der Formel C₁₁H₁₃O₃N₃.HCl, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit in dünnen Nadeln abscheidet. Es schmilzt bei 102° unter Entwicklung von Salzsäure. Dieses Salz ist in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre stabil und kann aus concentrirter wässriger oder alkoholischer Salz-

säure unverändert umkrystallisirt werden; durch Wasser wird es jedoch sofort zerlegt unter Rückbildung der Säure $C_{11}H_{11}O_3N_3 + H_2O$. Zur Bestimmung des Chlors wurde die Substanz mit Natrium-Methylat wenige Minuten in Alkohol erhitzt und die Lösung dann mit Silbernitrat titirt.

0.1436 g Sbst.: 5.25 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

$C_{11}H_{11}O_3N_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 13.17. Gef. Cl 12.98.

2-Oxymethyl-5-phenyl-3-triazolon-1-propionsäure,



Die 3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäure löst sich leicht in heisser 40-procentiger Formaldehydlösung, und nach Verlauf mehrerer Stunden geseht der Gefässinhalt zu einem Brei mikroskopischer, kurzer, dünner, prismatischer Platten. Die Substanz zeigt den gleichen Schmelzpunkt (242°) wie die ursprüngliche Säure, weil der Formaldehyd beim Erhitzen abgespalten wird.

Die Constitution der Verbindung ist vermuthlich analog derjenigen der Formaldehydadditionsproducte in der Purin-Gruppe¹⁾.

0.2255 g Sbst.: 0.4245 g CO₂, 0.1108 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 20.4 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N_3 + H_2O$. Ber. C 51.24, H 5.34, N 14.95.

Gef. » 51.34, » 5.48, » 15.09.

3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäureäthylester,



Dieser Ester wurde, wie auch die im Folgenden beschriebenen, nach der Methode von E. Fischer durch 6-stündiges Kochen der betreffenden Triazolsäure mit dem 15-fachen ihres Gewichtes 3-procentiger alkoholischer Salzsäure dargestellt. Für die Abscheidung des Esters wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Natriumcarbonat genau neutralisirt. Der hierbei sich ausscheidende Ester ist leicht löslich in heissem Alkohol und Essigester, weniger löslich in heissem Benzol, schwierig löslich in Wasser und unlöslich in Aether. Er schmilzt unzersetzt bei 171—173°, ist aber selbst im Vacuum nicht destillirbar. Von verdünnten Alkalien, sowie von Baryumcarbonat wird er leicht verseift. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwache Rothfärbung; einmal geschmolzener Ester zeigt diese Reaction nur in weit geringerem Maasse.

¹⁾ Diese Berichte 30, 250 und 257.

0.3267 g Sbst.: 0.7147 g CO₂, 0.1685 g H₂O. — 0.2077 g Sbst.: 30.3 ccm N (23°, 750 mm). — 0.2154 g Sbst. (gelöst in 10 ccm kaltem Alkohol) neutralisirten 4.06 ccm $\frac{1}{5}$ -NaOH (Indicator: Phenolphthalein).

C₁₃H₁₃O₃N₃. Ber. C 59.77, H 5.75, N 16.09, $\frac{1}{5}$ -NaOH (= 1 Mol.) 4.13.
Gef. » 59.66, » 5.73, » 16.22, » (= 1 ») 4.06.

Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde der Ester mit überschüssigem Natriumbicarbonat und einer kleinen Quantität Wasser erhitzt, bis Lösung erfolgt war, und dann das überschüssige Natriumbicarbonat durch Zufügung einer grossen Menge Alkohol gefällt. Die filtrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und aus der erhaltenen Lösung das Natriumsalz durch Aether gefällt. Da das Salz sehr hygroskopisch ist, wurde es schnell abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe Salz bildet sich unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff, wenn metallisches Natrium in eine Chloroformlösung des Esters eingetragen wird. Die wässrige Lösung des Salzes liefert beim Ansäuern den Ester unverändert vom Schmp. 169—171° zurück. Lässt man die wässrige Lösung des Natriumsalzes einige Tage stehen, so fällt auf Zusatz von Säuren ein Gemisch von Triazol-Ester und -Säure aus.

0.2730 g Sbst.: 9.84 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ (Indicator: Methylorange).

C₁₃H₁₄O₃N₃Na. Ber. Na 8.12. Gef. Na 8.29.

Das Silbersalz wird durch Zufügung von etwas weniger als der berechneten Menge Silbernitrat zur concentrirten wässrigen Lösung des Natriumsalzes gefällt; nach dem Auswaschen mit heissem Wasser ist es analysenrein. So dargestellt, besitzt es eine lichtgelbe Farbe; im Sonnenlicht färbt es sich roth, im diffusen Licht ändert es seine Färbung nicht so schnell. Es ist unlöslich in Wasser, aber etwas löslich in heissem Alkohol. In Alkohol mit Jodäthyl erhitzt, liefert es sofort eine gelbe Fällung an Jodsilber. Es schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 198° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

In concentrirter Salpetersäure gelöst, erforderten 0.3 g Sbst. 8.31 ccm $\frac{1}{10}$ -Rhodanammonium.

C₁₃H₁₄O₃N₃Ag. Ber. Ag 29.35. Gef. Ag 29.91.

Acetyl- und Benzoyl-Derivat des 3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäureäthylesters.

Werden äquivalente Mengen Ester, Acetyl-, bezw. Benzoyl-Chlorid und Natriumcarbonat in Chloroform zusammengebracht, so beginnt schon in der Kälte eine Entwicklung von Kohlendioxyd.

Acetylverbindung, C₁₃H₁₄O₂N₃(O.COCH₃). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien; wird am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 79° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1822 g Sbst.: 22.4 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{15}H_{17}O_4N_3$. Ber. N 13.86. Gef. N 14.09.

Benzoylverbindung, $C_{15}H_{14}O_2N_3(O.CO C_6H_5)$. Schmilzt bei 78—79° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1591 g Sbst.: 16.3 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{20}H_{19}O_4N_3$. Ber. N 11.51. Gef. N 11.88.

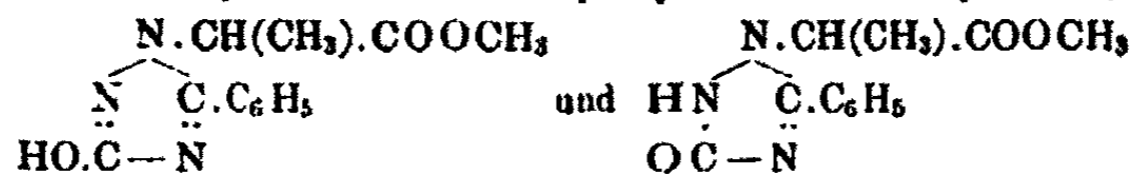
3-Methoxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäureäthylester,
 $(CH_3O)(C_6H_5)C_2N_3.CH(CH_3).COOC_2H_5$.

Wird das oben beschriebene Natriumsalz des Esters mit Jodmethyl erhitzt, so bildet sich eine Flüssigkeit, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte; beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt sie Chlormethyl und liefert eine kleine Quantität eines festen Körpers, die zur Untersuchung nicht ausreichte. Die erstere Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit dem Einwirkungsproduct des Diazomethans auf den einfachen Ester. Letzterer löst sich in ätherischem Diazomethan unter Entwicklung von Stickstoff, und beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt ein Oel, welches nicht erstarrte und nicht destillirt werden konnte; beim Erhitzen mit Salzsäure spaltete es ebenfalls Chlormethyl ab. Beim Lösen in 50-procentiger Kalilauge wird der Ester anscheinend verseift, denn es entsteht ein Kaliumsalz, das beim Behandeln mit Säuren eine krystallinische Säure vom Schmp. 165° giebt, während sich Chlormethyl entwickelt, das durch die Flammenfärbung nachgewiesen wurde. Der feste Körper wurde nicht näher untersucht, doch ist er, aller Wahrscheinlichkeit nach, die 3-Methoxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäure.

0.1334 g Sbst.: 18.2 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{14}H_{17}O_3N_3$. Ber. N 15.27. Gef. N 15.44.

3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäuremethylester und
5-Phenyl-3-triazolon-1-propionsäuremethylester,



Dieser Ester wird ähnlich wie der obige Aethylester dargestellt und kann durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Langsam erhitzt, schmilzt er bei 171° nach vorübergehendem Erweichen; wird er aber in ein heißes Schwefelsäurebad eingetaucht, so verflüssigt er sich bei 157°, erstarrt jedoch schnell wieder, um dann bei 170—171° von Neuem zu schmelzen.

Die α - oder Enol-Form liegt in dem zuerst erhaltenen Ester vor, der mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung giebt. Kurze, dünne Nadeln aus Wasser; leicht löslich in Chloroform,

Aceton, Essigester und Benzol, weniger löslich in Alkohol und heissem Wasser.

Die β - oder Keto-Form entsteht durch Erhitzen der α -Modification auf 171° . Das dreimal aus Alkohol umkrystallisirte Präparat schmilzt bei 173 – 174° ; seidenglänzende, büschelförmig angeordnete, dünne Nadeln, die von den Krystallen der Enol-Form gänzlich verschieden sind und sich mit Eisenchlorid fast gar nicht färben. Kocht man diese Keto-Form kurze Zeit mit Wasser, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt allmählich auf 163 – 165° , während die Intensität der Eisenchloridreaction zunimmt. In letzterer Substanz liegt mithin eine Keto-Enol-Mischform vor.

0.2592 g Sbst.: 0.5533 g CO_2 , 0.1223 g H_2O . — 0.1587 g Sbst.: 24.4 ccm N (21.5° , 748 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 58.30, H 5.26, N 17.00.
Gef. » 58.22, » 5.24, » 17.18.

3-Oxy-5-phenyl-triazol-1-propionsäureamid,
 $(\text{HO})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$.

Die Ester der Oxyphenyltriazolpropionsäure lösen sich leicht in alkoholischem Ammoniak und sind nach 12-tägigem Stehen dieser Lösungen vollständig in das Amid umgewandelt. Das Letztere entsteht auch, wenn man das Benzoylderivat des Semicarbazinpropionsäureesters, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{CO}\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, mit wässrigem Ammoniak 12 Tage stehen lässt. Die Substanz ist sehr wenig löslich in Wasser und noch schwieriger löslich in Alkohol; sie krystallisirt in langen, dünnen Nadeln, welche sich bei 240° zu röthen beginnen und unter heftiger Gasentwicklung bei 274° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen.

0.2188 g Sbst.: 0.4542 g CO_2 , 0.1016 g H_2O . — 0.1810 g Sbst.: 36.8 ccm N (10° , 756 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 56.90, H 5.17, N 24.14.
Gef. » 56.61, » 5.16, » 24.22.

Cinnamoyl-semicarbazino-propionsäureäthylester,
 $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Essigester; schwer löslich in heissem Wasser; beginnt bei 170° zu erweichen und schmilzt bei 178 – 179° zu einer gelblichen Flüssigkeit.

0.1089 g Sbst.: 0.2347 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.1243 g Sbst.: 14.3 ccm N (12° , 761 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 59.02, H 6.23, N 13.77.
Gef. » 58.78, » 6.35, » 13.68.

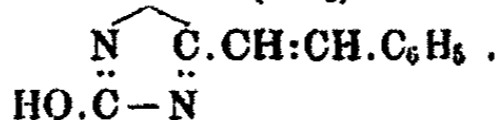
Cinnamoyl-semicarbazino-propionsäurenitril,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$.

Dieser Körper ist darstellbar durch 4-stündiges Erhitzen von Semicarbazinopropionsäurenitril mit Zimmtsäurechlorid in Essigester; er wird gereinigt durch Lösen in sehr viel heissem Alkohol und Fällen mit Wasser. Schmp. 233° unter Aufschäumen.

0.1068 g Sbst.: 21.8 ccm N (25° , 727 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. N 21.70. Gef. N 21.75.

3-Oxy-5-styryl-triazol-1-propionsäure,
 $\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$



Diese Substanz wird durch 30 Minuten langes Digeriren eines der beiden eben beschriebenen Acylderivate mit 10-procentiger Kalilauge und darauf folgendes Ansäuern mit Salzsäure erhalten. Glänzende Büschel kurzer, dünner Nadeln aus Alkohol, die sich mit Eisenchlorid tief roth färben und unter Zersetzung bei $242-243^\circ$ schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. Oxydirt man mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei -15° , so tritt eine constante Gasentwicklung ein, doch liess sich als einziges Reactionsproduct nur Benzoësäure (Schmp. 120°) isoliren.

0.2117 g Sbst.: 0.4660 g CO_2 , 0.0972 g H_2O . — 0.0951 g Sbst.: 13.9 ccm N (21° , 743 mm). — 0.1324 g Sbst.: 6 ccm $\frac{1}{6}\text{-NaOH}$ (Indicator: Phenolphthaleïn).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 60.23, H 5.02, N 16.21, $\frac{1}{6}\text{-NaOH}$ 6.13 (= 2 Mol.).
 Gef. » 60.04, » 5.10, » 16.26, » 6.00.

Das Acetylderivat, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)$, wird erhalten durch 6-stündiges Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid auf 100° und Eingiessen der Mischung in Wasser. Durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt, schmilzt die Substanz bei 168° unter Zersetzung.

0.1031 g Sbst.: 12.9 ccm N (19° , 743 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. N 13.95. Gef. N 14.05.

Das Chlorhydrat wird in derben Prismen durch Lösen der Triazolsäure in alkoholischer Salzsäure, Zufügen von concentrirter wässriger Salzsäure und Verdunstenlassen der Flüssigkeit über Schwefelsäure und entwässert Soda gewonnen. Spaltet sehr leicht Salzsäure ab.

0.1590 g Sbst.: 5.33 ccm $\frac{1}{10}\text{-AgNO}_3$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 12.05. Gef. Cl 11.90.

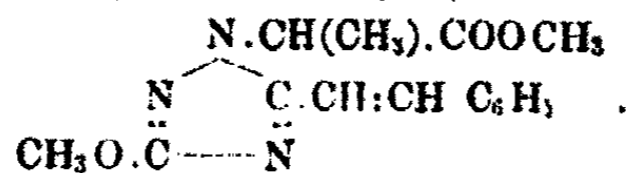
Das Ammoniumsalz wird in Gestalt sehr dünner Blättchen durch Zufügen von Alkohol und Aether zur Lösung der Säure in einer kleinen Quantität höchst concentrirten Ammoniaks erhalten.

Es ist sehr hygroskopisch, giebt bei 135° Ammoniak ab und zersetzt sich völlig bei etwa 200°.

0.6810 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{13}H_{19}O_3N_3(NH_4)$. Ber. N 20.29. Gef. N 20.35.

3-Methoxy-5-styryl-triazol-1-propionsäuremethylester,

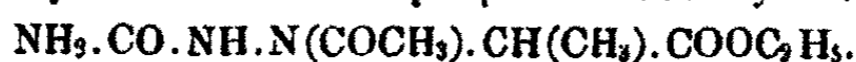


Die 3-Oxy-5-styryl-triazol-1-propionsäure wird von ätherischer Diazomethanlösung leicht aufgenommen. Beim Verdampfen des Aethers hinterließ ein gelbes zähflüssiges Oel, das selbst bei mehrwöchigem Stehen in der Winterkälte nicht erstarrte. Beim Kochen mit Salzsäure entwickelte die Substanz Chlormethyl, während sich ein fester, chlorhaltiger, bei 204° unzersetzter schmelzender Körper abschied. Eine gleichfalls chlorhaltige, jedoch bei 121° unzersetzter schmelzende Verbindung entsteht bei der Einwirkung concentrirter Salzsäure in der Kälte.

0.1120 g Sbst.: 14.8 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{15}H_{17}O_3N_3$. Ber. N 14.58. Gef. N 14.66.

Acetylsemicarbazino-propionsäureäthylester,



Wurde ähnlich wie das Benzoylderivat in Benzollösung dargestellt. Beginnt bei 139° zu erweichen; schmilzt bei 141°. Löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Aether und Ligroin.

0.2451 g Sbst.: 0.3972 g CO_2 , 0.1537 g H_2O . — 0.1382 g Sbst.: 22.8 ccm N (14°, 757 mm).

$C_8H_{15}O_4N_3$. Ber. C 44.24, H 6.91, N 19.35.

Gef. » 44.20, » 6.97, » 19.33.

Acetylsemicarbazino-propionsäurenitril,

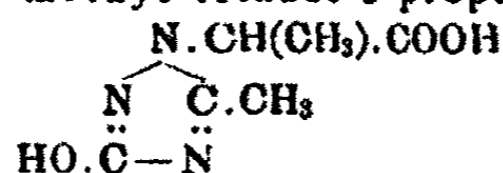


Diese Verbindung wird erhalten durch Erhitzen des Nitrils in Essigester mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid unter Zusatz von Kaliumcarbonat zur Neutralisation der bei der Reaction entstehenden Salzsäure. Der Körper beginnt schon unterhalb 160° zu erweichen und schmilzt bei 164° unter Gasentwicklung; er ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Essigester.

0.1254 g Sbst.: 37.8 ccm N (26°, 748 mm).

$C_8H_{10}O_2N_4$. Ber. N 32.94. Gef. N 32.91.

3-Oxy-5-methyl-triazol-1-propionsäure,



Kocht man den eben beschriebenen Ester oder das Nitril $\frac{1}{2}$ Stunde mit dem Zehnfachen ihres Gewichtes 10-procentiger Kalilauge, so fällt auf Zusatz von Salzsäure zur erhaltenen Lösung das in kaltem Wasser nur wenig (1: etwa 450 Th.), in Alkohol ganz unlösliche Triazolderivat aus. Dasselbe beginnt bei 260° sich zu bräunen, ist bei 275° schwarz geworden und zersetzt sich völlig bei 292° .

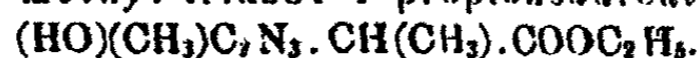
Während diese Säure in Wasser so wenig löslich ist, werden ihre Ester von Wasser sehr leicht aufgenommen; ferner hat sich ergeben, dass bei den 3-Oxy-5-alkyl-triazol-1-propionsäuren die Löslichkeit in Wasser mit dem Grösserwerden des Alkyls rasch zunimmt; das Isobutylderivat z. B. ist schon als spielend leicht löslich in Wasser zu bezeichnen.

0.1522 g Sbst.: 0.2344 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1064 g Sbst.: 22.2 ccm N (11.5° , 753 mm).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 42.11, H 5.26, N 24.56.

Gef. » 42.00, » 5.48, » 24.59.

3-Oxy-5-methyl-triazol-1-propionsäureäthylester,



Wurde ähnlich wie der entsprechende Ester der phenylirten Verbindung dargestellt. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, nur wenig in Aether und garnicht in Ligroin. Aus Benzol oder Essigester krystallisirt der Ester in langen, dünnen, mikroskopischen Prismen ohne Endflächen. Bei 129° beginnt er zu erweichen und schmilzt bei 132° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.2313 g Sbst.: 0.4087 g CO_2 , 0.1346 g H_2O . — 0.1624 g Sbst.: 30.2 ccm N (16.5° , 750 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 48.24, H 6.53, N 21.11.

Gef. » 48.19, » 6.47, » 21.33.

Der entsprechende Methylester, $(\text{HO})(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOCH}_3$, zeigt je nach der Art der Reinigung verschiedene Schmelzpunkte. Aus der Essigesterlösung durch Ligroin gefällt, schmilzt er bei $154-155^\circ$. Krystallisirt man dieses Product aus Essigester um, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt auf $150-151^\circ$, während die Eisenchloridreaction weit intensiver wird. Die gleiche Umwandlung vollzieht sich beim Schmelzen der ersteren Verbindung, denn die wieder erstarrte Schmelze derselben verflüssigte sich bereits bei $150-151^\circ$.

0.2253 g Sbst.: 0.3755 g CO₂, 0.1229 g H₂O. — 0.1060 g Sbst.: 22.1 ccm N (24°, 748 mm).

C₇H₁₁O₃N₃. Ber. C 45.41, H 5.95, N 22.70.
Gef. » 45.45, » 6.06, » 22.99.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol nach der McCoy'schen Modification¹⁾ der Methode von Landsberger ergab Folgendes:

k = 1150. 0.983 g Sbst. in 19.19 g Alkohol: $d = 0.338^\circ$.
0.983 g » » 38.07 g » $d = 0.198^\circ$.
0.983 g » » 34.54 g » $d = 0.190^\circ$.

C₇H₁₁O₃N₃. Ber. Mol.-Gew. 185. Gef. Mol.-Gew. 174.3, 172.7, 172.2.

Das 3-Oxy-5-methyl-triazol-1-propionsäureamid, (HO)(CH₃)C₂N₃.CH(CH₃).CO.NH₂, wird durch 8-tägiges Stehenlassen des Esters in alkoholischem Ammoniak erhalten. Fügt man zur wässrigen Lösung 5 Vol. Alkohol, so scheidet es sich in kurzen, dünnen Prismen aus, die unter Zersetzung bei 252° schmelzen.

0.2255 g Sbst.: 0.3496 g CO₂, 0.1202 g H₂O. — 0.1206 g Sbst.: 36.3 ccm N (27°, 752 mm).

C₈H₁₀O₃N₄. Ber. C 42.35, H 5.88, N 32.94.
Gef. » 42.28, » 5.92, » 32.86.

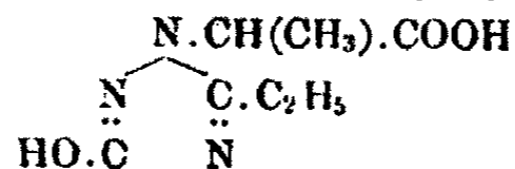
Propionylsemicarbazino-propionsäureäthylester,
NH₂.CO.NH.N(CO.C₂H₅).CH(CH₃).COOC₂H₅.

Schmilzt, aus Aceton umkrystallisirt, bei 156° zu einer klaren Flüssigkeit; in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0.1206 g Sbst.: 0.2058 g CO₂, 0.0817 g H₂O. — 0.1269 g Sbst.: 19.6 ccm N (10.5°, 756 mm).

C₉H₁₇O₄N₃. Ber. C 46.75, H 7.36, N 18.18.
Gef. » 46.54, » 7.53, » 18.36.

3-Oxy-5-äthyl-triazol-1-propionsäure,



Dieses Triazol wird am besten durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen des Propionylsemicarbazino-propionsäureäthylesters mit dem gleichen Gewicht Baryumhydroxyd in wässriger Lösung dargestellt. Nach dem Ausfällen des Baryums als Sulfat dampft man die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein, worauf sich das Triazol in dünnen Nadeln ausscheidet. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und sehr leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schwärzt es sich bei 240° und zersetzt sich bei 258° unter heftiger Gasentwicklung.

¹⁾ Am. chem. Journ. 23, 353.

0.1253 g Sbst.: 0.2084 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1109 g Sbst.: 21.6 ccm N (13°, 752 mm).

C₇H₁₁O₃N₃. Ber. C 45.41, H 5.95, N 22.70.
Gef. » 45.36, » 5.95, » 22.77.

n-Butyrylsemicarbazino-propionsäureäthylester,
NH₂.CO.NH.N(CO.C₃H₇).CH(CH₃).COOC₂H₅.

Schmilzt, aus Wasser und hierauf aus Benzol umkrystallisiert, bei 148° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1218 g Sbst.: 0.2168 g CO₂, 0.0853 g H₂O. — 0.1397 g Sbst.: 21.6 ccm N (17°, 747 mm).

C₁₀H₁₉O₄N₃. Ber. C 48.98, H 7.75, N 17.14.
Gef. » 48.74, » 7.81, » 17.63.

3-Oxy-5-*n*-propyl-triazol-1-propionsäure,
N.CH(CH₃).COOH



Wurde ähnlich wie die entsprechende Aethylverbindung dargestellt; krystallisiert in kurzen Nadeln, die in Alkohol ziemlich schwierig, in Wasser jedoch leicht löslich sind. Rasch erhitzt, beginnt die Substanz, sich bei 240° zu bräunen und zersetzt sich bei 249° vollständig unter heftiger Gasentwicklung.

0.1630 g Sbst.: 0.2868 g CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 27.4 ccm N (19°, 746 mm).

C₈H₁₃O₃N₃. Ber. C 48.24, H 6.58, N 21.11.
Gef. » 47.99, » 6.50, » 21.18.

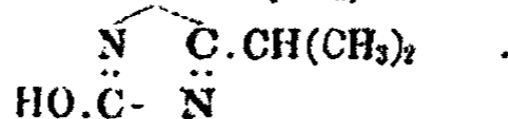
i-Butyrylsemicarbazino-propionsäureäthylester,
NH₂.CO.NH.N(CO.C₃H₇).CH(CH₃).COOC₂H₅.

Schmilzt, aus Essigester umkrystallisiert, bei 182° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.2860 g Sbst.: 0.5117 g CO₂, 0.2025 g H₂O. — 0.2046 g Sbst.: 31.2 ccm N (18°, 755 mm).

C₁₀H₁₉O₄N₃. Ber. C 48.98, H 7.75, N 17.14.
Gef. » 48.80, » 7.87, » 17.50.

3-Oxy-5-*i*-propyl-triazol-1-propionsäure,
N.CH(CH₃).COOH



Scheidet sich aus Wasser in kurzen, dünnen, mikroskopischen Nadeln ab, die, rasch erhitzt, bei ungefähr 240° unter heftiger Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0.2185 g Sbst.: 0.8885 g CO₂, 0.1290 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 22.7 ccm N (18.5°, 754 mm).

C₈H₁₃O₃N₃. Ber. C 48.24, H 6.53, N 21.11.
Gef. » 47.87, » 6.56, » 21.16.

i-Valerylsemicarbazino-propionsäureäthylester,
NH₂.CO.NH.N(CO.C₄H₉).CH(CH₃).COOC₂H₅.

Wird durch Krystallisation aus Wasser in mikroskopischen, kurzen, dünnen Prismen erhalten. Schmilzt bei 174° zu einer klaren Flüssigkeit; ist leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Essigester und Wasser, fast unlöslich in Benzol.

0.2608 g Sbst.: 0.4878 g CO₂, 0.1922 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 24.1 ccm N (15.5°, 752 mm).

C₁₁H₂₁O₄N₃. Ber. C 50.97, H 8.11, N 16.22.
Gef. » 51.01, » 8.19, » 16.39.

3-Oxy-5-*i*-butyl-triazol-1-propionsäure,
N.CH(CH₃).COOH



Dieses Triazol wurde durch Behandeln des eben beschriebenen Acylderivats mit Barytwasser auf dem gewöhnlichen Wege erhalten. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser und ziemlich löslich in Alkohol. Aus Essigester umkrystallisirt, bildet es kurze, dünne Nadeln, die bei etwa 211° unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen.

0.2595 g Sbst.: 0.4793 g CO₂, 0.1617 g H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 19.2 ccm N (17°, 748 mm).

C₉H₁₅O₃N₃. Ber. C 50.70, H 7.01, N 19.72.
Gef. » 50.37, » 6.92, » 19.93.

Chloracetylsemicarbazino-propionsäureäthylester,
NH₂.CO.NH.N(CO.CH₂.Cl).CH(CH₃).COOC₂H₅.

Schmilzt bei 135° zu einer klaren Flüssigkeit. Es gelang uns nicht, diesen und die folgenden beiden Ester durch Behandeln mit Kalium- oder Baryum-Hydroxyd in ein Triazolderivat überzuführen.

0.1130 g Sbst.: 15.2 ccm N (10°, 755 mm).

C₈H₁₄O₄N₃Cl. Ber. N 15.90. Gef. N 16.00.

Benzolsulfosemicarbazino-propionsäureäthylester,
NH₂.CO.NH.N(SO₂.C₆H₅).CH(CH₃).COOC₂H₅.

Krystallisirt aus Alkohol in charakteristischen, langen, schmalen Prismen ohne Endflächen, die bei 151° schmelzen.

0.1619 g Sbst.: 18.9 ccm N (16.5°, 748 mm).

C₁₂H₁₇O₅N₃S. Ber. N 13.33. Gef. N 13.36.

Carboxäthylsemicarbazino-propionsäureäthylester,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Schmilzt bei 148° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1931 g Sbst.: 0.3065 g CO_2 , 0.1202 g H_2O . — 0.1648 g Sbst.: 24.5 ccm N (16° , 750 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 43.72, H 6.88, N 17.00.
 Gef. » 43.29, » 6.92, » 17.10.

3-Amino-5-biazolon-1-propionsäureäthylester,
 $\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$



Zur Darstellung dieser Verbindung werden Semicarbazino-propionsäureäthylester, Phosgen und Natriumbicarbonat so lange in Benzollösung erhitzt, als noch Kohlendioxyd entweicht. Der nach dem Verdampfen des Benzols erhaltene Rückstand krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen Nadeln, die bei 57° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Erhitzt man weiter, so beginnt die Substanz bei 195° unter geringer Gelbfärbung zu sieden. Die Constitution dieses Körpers, welcher einen intensiv bitteren Geschmack besitzt, ist wahrscheinlich analog derjenigen der Reactionsproducte aus Phenylsemicarbazid und Phosgen¹⁾.

0.1664 g Sbst.: 0.2560 g CO_2 , 0.0846 g H_2O . — 0.1402 g Sbst.: 25.4 ccm N (16.5° , 755 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 41.79, H 5.47, N 20.90.
 Gef. » 41.95, » 5.65, » 20.93.

3-Amino-5-thiobiazolon-1-propionsäureäthylester,
 $\text{N} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$



Analog der voranstehenden Verbindung dargestellt. Krystallisirt aus 25-procentigem Alkohol in asbestähnlichen, federartig vereinigten Nadeln, die anscheinend unzersetzt bei 117.5° schmelzen. Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aether und heissem Benzol, jedoch schwer löslich in Wasser.

0.1625 g Sbst.: 26.9 ccm N (12.5° , 757 mm). — 0.2814 g Sbst.: 0.3052 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$. Ber. N 19.86, S 14.75.
 Gef. » 19.53, » 14.90.

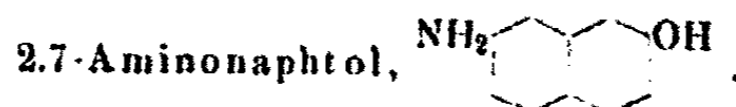
Austin (Texas).

¹⁾ Diese Berichte 23, 2821.

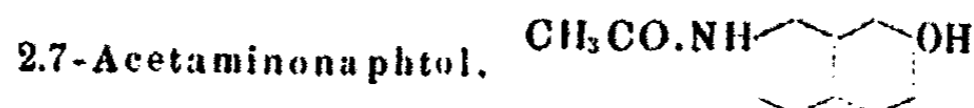
246. F. Kehrmann und H. Wolff: Ueber 7-Acetamino- β -naphthochinon.

(Kinegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Wir haben diesen Körper, welcher zu synthetischen Versuchen in der Gruppe der Iso-Rosinduline dienen sollte, ausgehend vom 2.7-Aminonaphthol, mittelst nachstehend beschriebener Umwandlungen erhalten und durch Darstellung einiger Derivate näher charakterisirt.

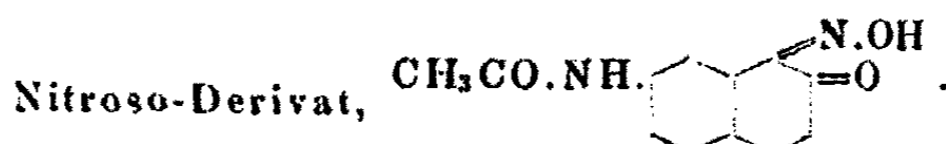


Dieses als Ausgangsmaterial dienende Amino- β -naphthol haben wir theils selbst aus 2.7-Dioxy-naphthalin durch Behandeln mit Ammoniak unter Druck dargestellt, theils verdanken wir dasselbe der Liberalität der Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin und der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Wir möchten an dieser Stelle nicht verfehlen, beiden Fabriken für ihr freundliches Entgegenkommen unseren besten Dank zu sagen.



Circa 10 g Aminonaphthol wurden als feines Pulver mit etwas entwässertem Natriumacetat in einen trocknen Kolben gebracht und unter Schütteln mit soviel Essigsäureanhydrid auf einmal vermischt, dass ein dünner Brei resultirt. Unter spontaner, durch Kühlen zu mässiger Reaction geht zunächst Alles in Lösung; jedoch gleich darauf erstarrt die Flüssigkeit zu einem steifen Krystallbrei des Monoacetyl-derivates, welches nach dem Erkalten abgesaugt und durch Waschen mit kaltem Aether von der Mutterlauge befreit wird. Das so erhaltene Product war zu weiterer Verarbeitung genügend rein. Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, glänzenden Blättchen, welche bei 220° schmelzen. Auch aus siedendem Wasser kann man es umkrystallisiren. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

$C_{12}H_{11}NO_2$. Ber. N 6.96. Gef. N 6.77.



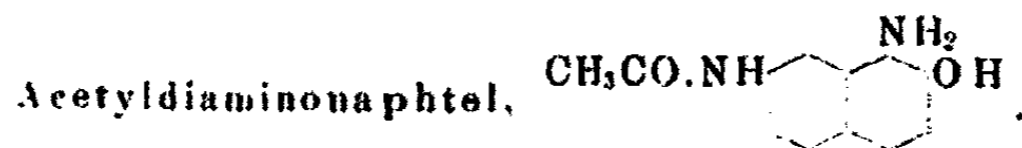
In einem geräumigen Kolben wurden 5 g Acetaminonaphthol mit 600 ccm Wasser und der zur Auflösung nöthigen Quantität Natronlauge vermischt. Sobald Alles in Lösung gegangen ist, setzt man 1½ Mol.-Gew. Natriumnitrit hinzu und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an.

Nach $\frac{1}{4}$ Stunde macht man von Neuem alkaliach, schüttelt, bis Alles in Lösung gegangen ist und säuert wiederum an. Nach einigen Minuten wiederholt man das Verfahren noch ein drittes Mal. Man erhält so schliesslich einen gelbbraunen, sandig krystallinischen Niederschlag des Nitrosokörpers, welcher nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser direct weiter verarbeitet wird. Zum Zweck der Analyse wurde ein Theil aus siedendem Benzol umkrystallisirt, aus welchem Lösungsmittel das reine Oxim in Gestalt gelbrother, glänzender Blätter erhalten wird. In siedendem Wasser, in Alkohol und Essigsäure ist es ziemlich leicht löslich. Englische Schwefelsäure löst mit orangeroth, verdünnte Lauge mit grünlich-gelber Farbe. Aus letzterer Lösung fällen verdünnte Säuren eine dunkelrothe krystallinische Modification des Oxims, welche langsam schon beim Stehen in der Kälte, rasch beim Aufkochen in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver übergeht. Wahrscheinlich handelt es sich hier um einen neuen Fall der bei Nitrosophenolen bereits wiederholt beobachteten Desmotropie¹⁾. Bei ca. 220° zersetzt sich das Oxim, ohne zu schmelzen.

Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{17}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 62.61, H 4.35, N 12.17.

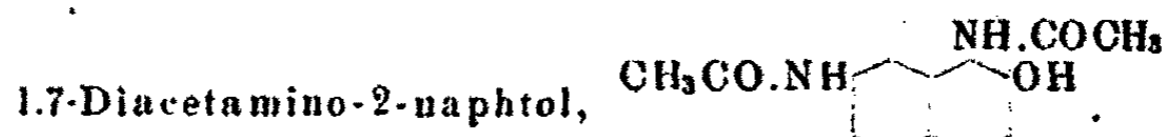
Gef. » 62.67, » 4.56, » 12.17.



Das noch feuchte Rohproduct des Oxims wird mit wenig Wasser verrieben und mit einer kalten concentrirten Auflösung der $1\frac{1}{2}$ -fachen theoretischen Menge Zinnchlorür in 20-procentiger Salzsäure unter Kühlen vermischt. Unter deutlicher Wärmeentwicklung verwandelt sich das Oxim in einen Brei mikroskopischer Nadelchen eines Zinndoppelsalzes des Reductionsproductes. Sobald die Masse eine gleichbleibende, weissgraue Farbe angenommen hat, setzt man unter Abkühlung etwa die Hälfte des vorhandenen Volumens an concentrirter Salzsäure hinzu, saugt ab, wäscht etwas mit 20-procentiger Salzsäure und löst den Rückstand sofort in der gerade ausreichenden Menge heissen Wassers, wobei geringe Mengen dunkler Verunreinigungen zurückbleiben. Ohne diese abzufiltriren, fällt man mit Schwefelwasserstoff das in der Lösung befindliche Zinn, filtrirt vom Schwefelzinn und entfernt durch Hindurchsaugen von Luft den gelösten Schwefelwasserstoff aus dem Filtrat. Dasselbe enthält nun das allerdings noch nicht ganz vom Zinn befreite Chlorhydrat des obigen Monoacetyldiaminonaphthols und wird in dieser Form weiter verarbeitet, ohne dass es nöthig ist, das Salz zu isoliren.

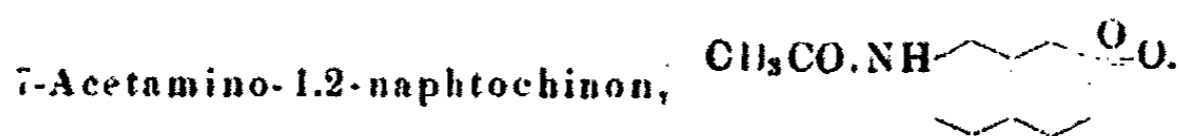
¹⁾ Diese Berichte 29, 1415; 31, 2417.

Die von dem Reductionsproduct des rohen Oxims abgesaugte, zinnhaltige Mutterlauge enthält ziemlich viel durch Verseifung entstandenes Diaminonaphthol in Form seines Chlorhydrats. Dasselbe krystallisirt nach entsprechender Concentration in Gestalt concentrisch gruppirter, farbloser Nadeln, welche nach dem Absaugen, Waschen mit Salzsäure und Trocknen zwecks Analyse in das Diacetylderivat übergeführt wurden.



Durch Erwärmen des Chlorhydrats mit der nöthigen Menge Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid und Zersetzen der Reaktionsmasse mit Wasser erhält man einen nadelig krystallinischen Niederschlag des Triacetyl-Derivates, welches durch Auflösen in kalter, verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in das Diacetaminonaphthol übergeht. Dieses ist in kaltem Wasser wenig, ziemlich gut dagegen in siedendem und ferner in Alkohol und Essigsäure löslich und krystallisirt in bei 236° schmelzenden, farblosen, kurzen Nadelchen, welche zur Analyse bei 120° getrocknet wurden.

$C_{14}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 65.12, H 5.43, N 10.85.
Gef. » 65.26, » 5.45, » 10.92.



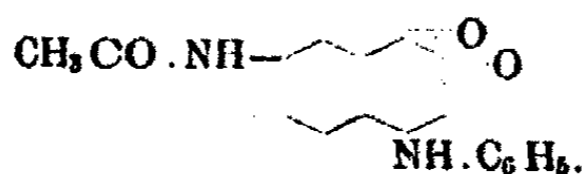
Die in dem vorhergehenden Abschnitt erwähnte, vom Schwefelwasserstoff befreite, wässrige Lösung des Monoacetyldiaminonaphthols wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure und dann sofort auf einmal mit schwach überschüssiger, kalter, wässriger Bichromat-Lösung versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich momentan blutroth und scheidet gleich darauf einen sehr feinkrystallinischen, dunkelchocoladefarbenen Niederschlag des Chinons ab, welcher das sämmtliche, noch in der Lösung befindliche, durch Schwefelwasserstoff nicht fällbare Zinn mit niederreisst. Zur Entfernung des Letzteren erwärmt man den abgesaugten und mit Wasser gewaschenen, noch feuchten Niederschlag mit der zur Lösung des Chinons gerade ausreichenden Menge Alkohol zum Sieden und filtrirt heiss vom zurückbleibenden Zinnhydrat ab. Aus dem Filtrat krystallisirt das Chinon in glänzenden, centimeterlangen, fast schwarzen Nadeln, welche durch Zerreiben ein dunkelrothes Pulver geben und sich in heissem Wasser etwas, leichter in Alkohol und Eisessig mit blutrother Farbe auflösen. Die Krystalle schmelzen unscharf unter Zersetzung bei ca. 224°; sie wurden zur Analyse fein gepulvert und bei 100° getrocknet.

$C_{12}H_8NO_2$. Ber. C 66.97, H 4.18, N 6.51.
Gef. » 66.91, » 4.58, » 6.59.

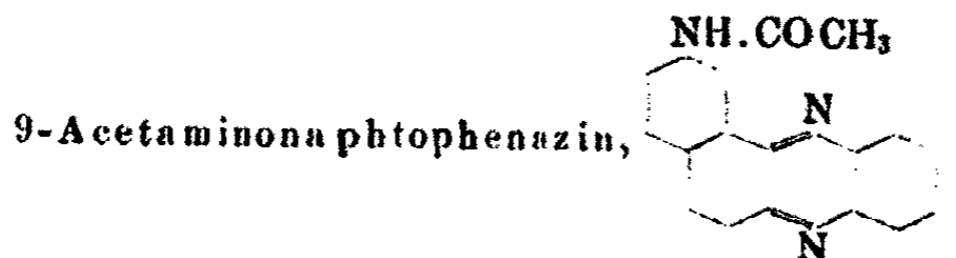
Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in Gelbbraun übergeht. Hierbei erleidet das Chinon eine noch nicht studirte Veränderung.

Von dem früher ¹⁾ beschriebenen isomeren 6-Acetamino- β -naphthochinon unterscheidet sich das neue besonders durch seine dunkelrothe Farbe, während jenes ziegelroth gefärbt ist. Von den beiden übrigen bekannten Isomeren ist das 4-Acetamino-Derivat ²⁾ ebenfalls ziegelroth, während das 3-Acetamino-Derivat ³⁾ dunkelroth, aber noch etwas weniger gelbfärbig ist, wie das heute beschriebene. Es sind demnach von den 6 theoretisch möglichen Isomeren 4 bekannt.

7-Acetamino-4-Anilino- β -naphthochinon,



Wie das β -Naphthochinon selbst, tauscht auch das vorstehend beschriebene Derivat desselben bei der Einwirkung von Amin-Basen mit grosser Leichtigkeit das in 4 befindliche Wasserstoffatom gegen Aminreste aus. Von den so in beliebiger Anzahl darstellbaren Producten ist das Anilin-Derivat etwas näher studirt und analysirt worden. Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Anilin zu einer heissen alkoholischen Chinon-Lösung in Gestalt braunrother, mikroskopischer Krystalle nach einigen Augenblicken ab. Es ist in Wasser nicht, etwas in siedendem Alkohol und in Eisessig löslich. Natronlauge löst leicht mit gelbbrauner Farbe, und Kohlensäure fällt das Anilid in Gestalt chocoladenbrauner Flocken. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet. Es schmilzt bei ca. 280° unter Zersetzung



Zur Darstellung dieses Azins wurde fein gepulvertes Chinon in wenig Alkohol suspendirt, einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure und hierauf eine concentrirte wässrige Lösung von Orthophenylen-diaminchlorhydrat (1 Molekül auf 1 Molekül Chinon) hinzugefügt. Nach 24 Stunden hatte sich das Chinon in ein hellgelbes Krystallpulver verwandelt, welches abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und

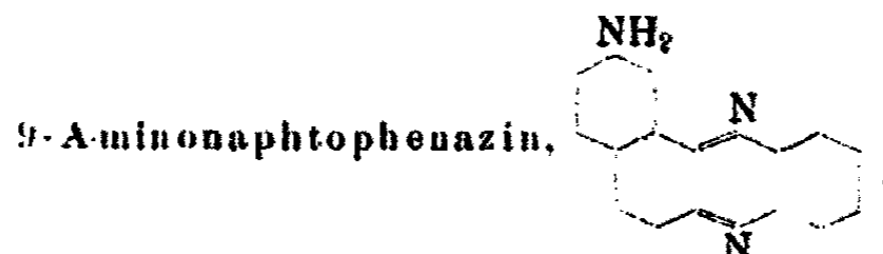
¹⁾ Diese Berichte 31, 2414.

²⁾ Diese Berichte 27, 3342.

³⁾ Diese Berichte 31, 2406.

dann aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurde. So wurden gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Essigsäure und Benzol mit gelber Farbe lösliche Nadelchen erhalten, welche bei 288° schmolzen. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwache grünliche Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in Orangeroth übergeht. Zur Analyse wurde das Product bei 110° getrocknet.

$C_{19}H_{13}N_3O$. Ber. C 75.26, H 4.53, N 14.63.
Gef. » 75.36, » 4.75, » 14.60.



Durch Verseifen geht das Acetyl-Derivat in das fünfte der 10 theoretisch möglichen Monoamino-naphtphenazine, von denen bisher 4 dargestellt waren, über. Zu dem Zweck löst man es in wenig concentrirter Schwefelsäure und fügt tropfenweise unter Umschütteln Wasser zu. Die anfangs blutrothe Lösung wird langsam gelblich-roth. Man erwärmt nun auf dem Wasserbade und fährt mit dem Wasserzusatz fort, bis die Flüssigkeit intensiv gelb geworden ist. Man verdünnt jetzt stark mit Wasser und macht mit Ammoniak alkalisch, wobei die zunächst olivengrün gewordene Lösung schliesslich das freie Azin in Gestalt ziegelrother Flocken ausscheidet. Dieselben krystallisirten nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser aus Alkohol in glänzenden, rothbraunen Nadelchen vom Schmp. 232°, welche sich nicht in Wasser, wenig in Benzol, etwas besser in Alkohol mit gelbrother Farbe lösen. Die benzolische Lösung fluorescirt schwach grünlich. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blutrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in Citronengelb übergeht.

Zur Analyse wurde der Körper bei 110° getrocknet.

$C_{16}H_{11}N_3$. Ber. C 78.37, H 4.49, N 17.14.
Gef. » 78.42, » 4.75, » 17.03.

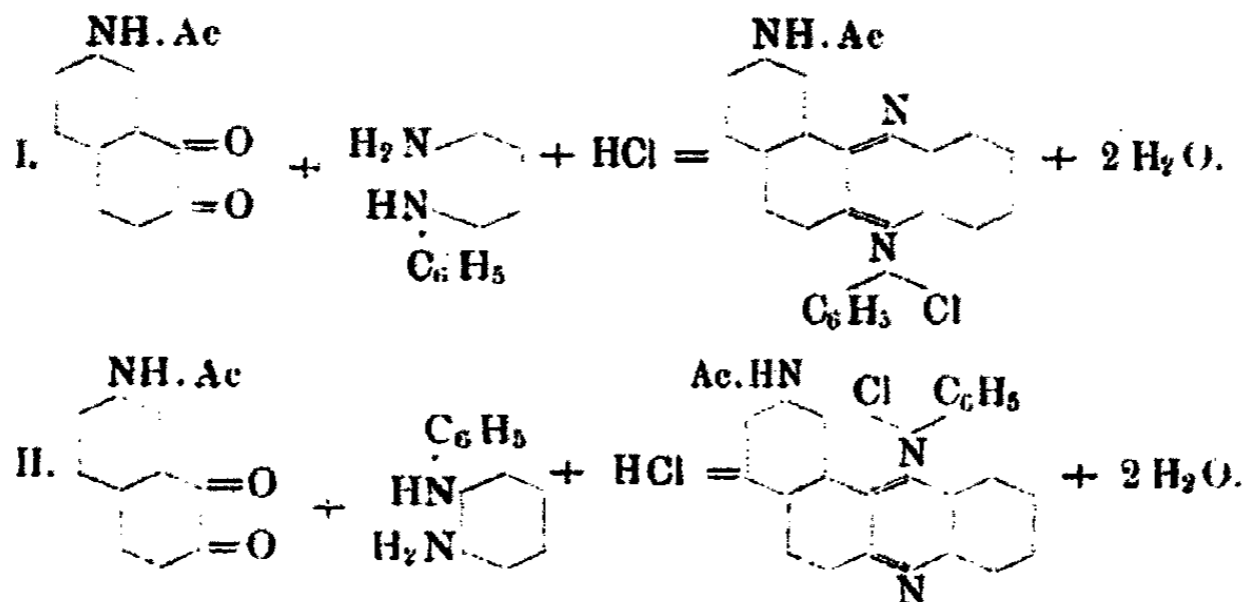
Bemerkenswerth ist, dass die einsäurigen Salze dieses Körpers olivengrün gefärbt sind.

Genf, 7. April 1900. Universitätslaboratorium.

247. F. Kehrmann und H. Wolff:
Ueber das 10. und 11. Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 9. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Chinon condensirt sich in alkoholischer Lösung leicht mit Phenyl-*o*-phenylen-diaminchlorhydrat, unter Bildung der beiden theoretisch vorauszusehenden isomeren Acetylisorosinduline.



Von denselben ist das Derivat des Phenylisonaphtophenazoniums (Gleichung II) das Hauptproduct, während das Derivat des Phenyl-naphtophenazoniums (Gleichung I) nur in geringer Menge (etwa $\frac{1}{10}$ der Gesamtausbeute) entsteht.

Beide Acetylderivate werden durch Verseifen mit Schwefelsäure in die zugehörigen Isorosinduline, das 10. und 11. der nunmehr bekannten, übergeführt. Dieselben sind in Gestalt ihrer einsäurigen Salze beide grün gefärbt, und zwar das Derivat der Iso-Reihe gelbgrün, dasjenige der anderen Reihe bläulich-grün.

Letzteres ist jedoch mit keinem der beiden von Kehrmann und Filatoff¹⁾ kürzlich beschriebenen (dem 8. und 9. Isomeren des Rosindulins) identisch, welche durch Nitriren und Reduction aus dem Phenyl-naphtophenazonium dargestellt sind. Die Constitution dieser Isorosinduline ist inzwischen aufgeklärt, und es wird später darüber berichtet werden.

Bei der sich heute darbietenden Gelegenheit soll schliesslich darauf hingewiesen werden, dass der kürzlich von G. F. Jaubert²⁾ aus dem längst bekannten Verhalten des Safranins bei der Diazotirung gezogene Schluss, »das einsäurige und zweisäurige Salz dieses Farbstoffs seien parachinoïd constituirt«, gänzlich unhaltbar ist.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2627.

²⁾ Bull. soc. chim. [3] 23, 178.

Die Thatsache, dass in diesen beiden Salzen nur eine Aminogruppe von Salpetrigsäure angegriffen wird, hängt damit zusammen, dass überhaupt freie Aminogruppen nicht diazotirbar sind, sondern nur solche, welche einen Säurerest additiv aufgenommen haben und nunmehr in Form eines Salzes in wässriger Lösung ionisirt sind. Dieses Verhalten ist zuerst von Hantzsch und Schümann¹⁾ an den einfachen aromatischen Aminen überzeugend nachgewiesen worden. Nun sind aber in den rothen Salzen des Safranins die beiden, in den blauen eine Aminogruppe frei. Daher kommt es, dass auch die rothen Salze nur bei Gegenwart freier Säure, welche immer die, wenn auch nur spurenweise, Bildung des blauen Salzes zur Folge hat »monodiazotirt« werden. Dagegen sind in den grünen Lösungen beide Aminogruppen im Salzzustande und daher beide diazotirbar.

Das Verhalten des gewöhnlichen Safranins findet sich zudem wieder bei einer ganzen Anzahl von solchen Azoniumfarbstoffen, welche gar keine parachinoide Constitution annehmen können. Wie Hantzsch²⁾ kürzlich nachgewiesen hat, zeichnen sich auch die chinoiden Farbstoffe der Triphenylmethanreihe dadurch aus, dass dieselben in ihren wässrigen Lösungen, trotz Gegenwart überschüssiger freier Mineralsäure, freie Aminogruppen in nicht ionisirtem Zustande enthalten.

Die Farbenreactionen der Safraninfarbstoffe im Besonderen und der Azonium- bzw. Ammonium-Farbstoffe im Allgemeinen beweisen für den physikalischen Zustand ihrer Lösungen genau dasselbe, wie die Leitfähigkeiten, was ja auch der Natur der Sache nach nicht gut anders sein kann.

Experimenteller Theil.

Condensation von 7-Acetamino-1.2-naphtochinon mit Phenyl-*o*-phenylendiamin bei Gegenwart von Salzsäure.

5 g fein gepulvertes Chinon wurden in 50 ccm Alkohol suspendirt, einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure und dann die concentrirte, wässrig-alkoholische Lösung von 5.2 g Phenyl-*o*-phenylendiaminchlorhydrat hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich langsam intensiv dunkelbraunroth, indem das Chinon in Lösung geht. Nach 24 Stdn. giesst man in eine flache Porzellanschale, lässt den Alkohol grösstentheils verdunsten, verdünnt dann mit dem mehrfachen Volum Wasser und filtrirt ein in grauen Flocken ausgefallenes Nebenproduct ab. Das Filtrat sättigt man unter Rühren mit festem Bromnatrium, wobei ein Gemisch der beiden Bromide in Gestalt eines undeutlich krystallini-

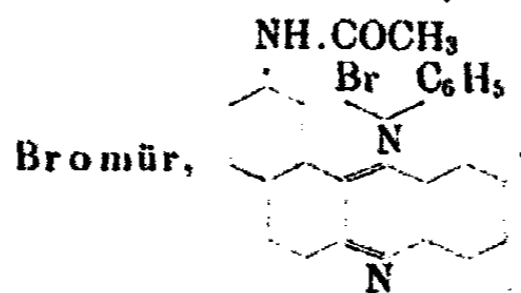
¹⁾ Diese Berichte 32, 1691.

²⁾ Diese Berichte 33, 752.

sehen, chocoladefarbenen Niederschlags ausfällt. Dieser wird abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und dann auf dem Wasserbade mit ca. 200 ccm heissem Wasser einige Zeit digerirt. Hierbei löst sich das in grösserer Menge vorhandene Bromid der Isoreihe vollständig mit gelblich-braunrother Farbe, während das in nur geringer Menge vorhandene Derivat des Phenylaphtophenazoniums sehr vollständig als feines, schwarzbraunes Pulver zurückbleibt und abgesaugt wird. Um aus dem Filtrat das Derivat der Isoreihe abzuscheiden, fällt man dasselbe nochmals mit festem Bromnatrium, saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt das Salz einmal aus siedendem Alkohol um, in welchem es sich in der Hitze leicht löst. Man erhält dasselbe nach dem Abkühlen in reinem, krystallisirtem Zustande.

Um das schwerer lösliche isomere Bromid zu reinigen, zieht man das abgesaugte, braunschwarze Pulver wiederholt mit kochendem Wasser aus und fällt die vereinigten, kirschroth gefärbten Auszüge mit einer concentrirten Bromnatrium-Lösung. Hierdurch fällt das Bromid vollständig in Gestalt bronceglänzender, feiner Kryställchen aus, während etwa noch vorhandene Spuren des anderen Isomeren in Lösung bleiben. Das abgesaugte und mit Wasser gewaschene Product liefert durch Umkrystallisiren aus Alkohol den Körper in chemisch reinem Zustande.

Salze des 6-Acetaminophenylisonaphtophenazoniums.



Dieses in einer Ausbeute von ca. 5 g (aus 5 g Chinou) erhaltene Salz krystallisirt aus Alkohol in chocoladefarbenen, glänzenden Blättchen oder Körnern, welche sich in kaltem Wasser ziemlich leicht in siedendem mit gelblich-braunrother Farbe lösen. Die alkoholische Lösung ist weniger gelbstichig; keine Lösung zeigt Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe, welche auf Wasserzusatz in Orange gelb umschlägt. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet, und zwar wurde die Brom-Bestimmung mit der Darstellung des Bichromats in der Art verbunden, dass die wässrige Lösung des Bromürs mit Kaliumbichromat-Lösung in kleinem Ueberschuss gefällt und in dem Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Brom mittels Silbernitrat bestimmt wurde.

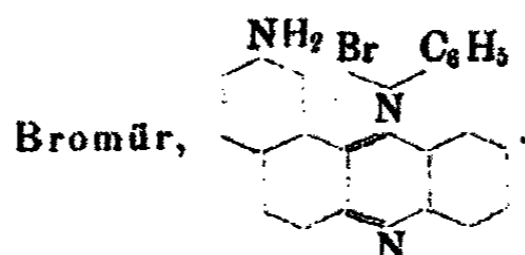
$C_{24}H_{18}N_2OBr$. Ber. Br 18.01. Gef. Br 17.93.

Auf Zusatz von etwas Dimethylamin färbt sich die alkoholische Lösung schnell violettblau, was beweist, dass das Salz der Isoreihe angehört.

Das Bichromat ist ein anfangs braunrother, flockiger, bald in schwarzbraune Kryställchen übergehender, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher zur Analyse mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet wurde.

$(C_{24}H_{19}N_3O)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 11.01, N 8.88.
Gef. » 11.01, » 9.07.

Salze des 6-Aminophenylisonaphthophenazoniums
(Isorosindulin No. 10).



Das acetylierte Bromür wird in möglichst wenig concentrirter Schwefelsäure kalt gelöst, portionsweise mit etwa dem gleichen Volum Wasser versetzt und nunmehr unter zeitweisem Zusatz von noch etwas Wasser so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Flüssigkeit eine sich nicht weiter ändernde gelbe Farbe angenommen hat. Man verdünnt nun stärker mit Wasser und neutralisirt mit Ammoniumcarbonat, bis die Lösung gelblich-grün geworden ist. Auf Zusatz von festem Bromnatrium erhält man jetzt einen krystallinischen, dunkelgrünen Niederschlag des Isorosindulinbromürs, welcher abgesaugt, mit einigen Tropfen Wasser gewaschen, in wenig heissem Wasser gelöst und filtrirt wird. Auf Zusatz einer genügenden Menge gesättigter, klar filtrirter Bromnatrium-Lösung krystallisirt dann das reine Bromür in bisweilen ziemlich langen, schwarzgrünen Prismen, häufiger in kleineren, körnigen, dunkelgrünen Krystallen sehr vollständig aus. Das Salz ist nach dem Absaugen und Waschen mit kleinen Quantitäten bromwasserstoffhaltigen Wassers analysenrein und wurde bei 110° getrocknet. Vom Bromid wurde die Brombestimmung gemacht, vom Bichromat dagegen Chrom und Stickstoff bestimmt.

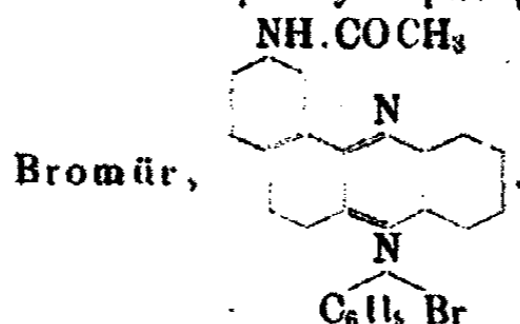
$C_{27}H_{16}N_2Br$. Ber. Br 19.90. Gef. Br 19.83.

In Wasser löst sich das Salz leicht mit gelblich-grüner, in Alkohol mit rein grüner Farbe. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, welche auf Wasserzusatz in Goldgelb umschlägt. Bei sehr starker Verdünnung oder durch Neutralisiren erscheint die gelbgrüne Farbe des einsäurigen Salzes.

Das Bichromat, $(C_{22}H_{16}N_2)_2Cr_2O_7$, ist ein dunkelgrüner, in Wasser fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag, welcher bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

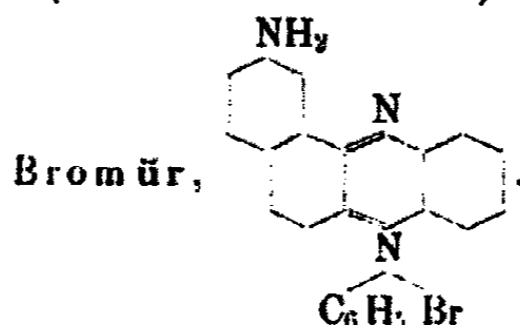
$(C_{22}H_{16}N_2)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 12.09, N 9.76.
Gef. » 11.85, » 9.68.

Salze des 9-Acetamino-phenylnaphtophenazoniums.



Dieses Salz, welches ausgehend von 5 g Chinon in einer Ausbeute von nur 0.3 g erhalten wurde, ist in Wasser und in kaltem Alkohol wenig, etwas besser in siedendem Alkohol löslich und krystallisirt in dunkelbraunen, bronceglänzenden Blättchen. Diese Lösungen sind kirschroth gefärbt und zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig rothbrauner Farbe, welche durch Verdünnen in Roth umschlägt. Wegen der geringen Ausbeute wurde, um unnützen Substanzverlust zu vermeiden, nicht dieses Acetylderivat, sondern nur das daraus erhaltene, nachfolgend beschriebene Isorosindulin No. 11 analysirt. Dimethylamin färbt die alkoholische Lösung intensiv fuchsinroth. (Beweis für ein Derivat des Phenylnaphtophenazoniums.)

Salze des 9-Amino-phenyl-naphtophenazoniums
(Isorosindulin No. 11).



Dieses Salz wurde genau nach der gleichen Methode aus seinem Acetylderivat dargestellt, wie sein Isomeres. Es bildet in reinem Zustande fast schwarze, glänzende, kleine Prismen, welche sich in Wasser leicht mit blaugrüner Farbe lösen. Die alkoholische Lösung ist ebenfalls blaugrün gefärbt. Keine der Lösungen fluorescirt. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig fuchsinrother Farbe, welche auf Wasserzusatz zunächst orange- und durch starkes Verdünnen citronengelb wird. Durch Neutralisiren erscheint die grünblaue Farbe des einsäurigen Salzes. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

$C_{22}H_{16}N_2Br$. Ber. Br 19.90. Gef. Br 19.70.

Das Bichromat ist ein dunkelgrüner, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher, bei 110° getrocknet, analysirt wurde.

$(C_{23}H_{16}N_2)_2Cr_2O_7$. Ber. C 61.39, H 3.72, N 9.76, Cr 12.09.
Gef. » 61.11, » 3.96, » 9.81, » 12.16.

Constitution der beiden Isorosinduline.

Der Beweis war leicht durch Entamidung der beiden Bromide zu führen. Hierbei ergab das in grösserer Menge erhaltene gelbgrüne Salz Phenylisonaphthophenazonium, während das blaugrüne in Phenyl-naphthophenazonium überging. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass beide Bromüre in wenig 50-procentiger Schwefelsäure gelöst, mit Natriumnitrit-Lösung diazotirt und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol vermischt wurden. Unter Stickstoffentwicklung entstand so aus dem gelbgrünen Salz eine orangegelbe Lösung, welche nicht fluorescirte und nach Neutralisation mit Natriumcarbonat auf Zusatz von etwas Dimethylamin rasch intensiv blau wurde. Diese Reactionen beweisen mit voller Sicherheit das Vorliegen von Phenylisonaphthophenazonium.

Aus dem blaugrünen Salze entstand in gleicher Weise eine orangegelbe, deutlich fluorescirende Lösung, welche sich auf Zusatz von Dimethylamin nach vorausgegangener Neutralisation fuchsinroth färbte, Reactionen, welche für die Salze des Phenyl-naphthophenazoniums charakteristisch sind.

Genf, 1. Mai 1900. Universitätslaboratorium.

Sitzung vom 28. Mai 1900.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende legt eine Einladung zu der vom 6. bis 9. Juni in Hannover tagenden Hauptversammlung des »Vereins Deutscher Chemiker« vor, welche der Deutschen chemischen Gesellschaft zugegangen ist.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.
Unruh, M. v., Halle;
Palomaa, M. H., Helsingfors;
Hällström, J. af, Mustiala.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Spindler, O. v., Av. de la Ser- (Genf (durch C. Graebe
vette 15, \ und A. Pietet);
Kramers, G. H., rue du Rhône 96, \
Kastner, Dr. Richard, Darmstadt, Zimmerstr. 5 (durch
W. Strecker und E. Mohr);
Travers, Dr. Morris W., \ London W. C., Univ. Coll.,
Smiles, Samuel, \ Gowerstr. (durch W. Ramsay
B. Sc., \ und J. Collie);
Williams, Herbert J., Swansea, Egremont Cottage, Terrace
Road 6 (durch R. Suchsland und G. Turpin);
Haager, Dr. Ernst, Düsseldorf-Derendorf, Chem. Fab.
Jäger (durch Th. Curtius und A. Darapsky);
Schütz, Dr. Otto, Dieringhausen (durch J. F. Holtz und
R. Daum);
Barschall, Hermann, Berlin W., Maassenstr. 35 (durch
C. Harries und R. Pschorr);
Klein, August, Berlin NW., Werftstr. 20 (durch R. Pschorr
und F. Sachs);
Loyer, Paris, Fac. d. Sciences, Lab. d. Chim. org. (durch
A. Béhal und P. Freundler);

Miethe, Prof. Dr., Techn. Hochschule, Charlottenburg
(durch C. Liebermann und P. Jacobson);
Manthey, Willy, Berlin SO., Reichenbergerstr. 125 (durch
C. Liebermann und Th. Lauser).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1000. V. v. Richter's Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische
Chemie. 9. Auflage. Neu bearb. von R. Anschütz. I. Bd.: Die
Chemie der Fettkörper. Bonn 1900.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

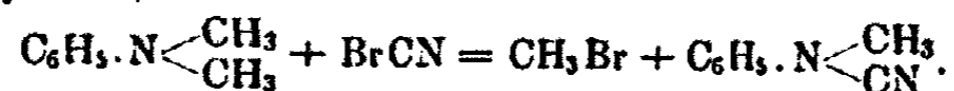
Mittheilungen.

248. Roland Scholl und Wilhelm Nörr: Einwirkung
von Bromcyan auf Dimethyl- und Diäthyl-Anilin.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgeteilt in der Sitzung am 14. Mai von
Hrn. W. Marckwald.)

Bei der Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf
Benzolkohlenwasserstoffe entstehen, wie wir vor Kurzem¹⁾ mitgeteilt
haben, als Hauptproducte Derivate des Kyanidins, neben kleinen Men-
gen der Nitrile und gebromten Kohlenwasserstoffe, bei der Einwirkung
auf Anisol die beiden Letztgenannten allein.

Ganz anders verläuft, wie sich aus unseren weiteren Versuchen
ergiebt, die Reaction bei tertiären aromatischen Aminen. Diese treten
auch ohne Aluminiumchlorid leicht in Reaction, das Dimethylanilin
schon bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei wird aber nicht ein
Wasserstoffatom des Kerns, sondern ein Alkyl der Seitenkette sub-
stituirt, und es entsteht unter Austritt von Alkylbromid ein Cyan-
monalkylanilin,



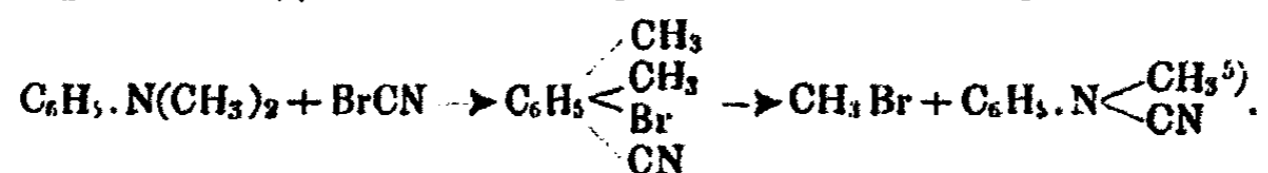
In einer zweiten Reactionsphase bildet das Alkylbromid mit
n unverändertem tertiärem Amin Trialkylphenylammoniumbromid.

Eine solche Trennung eines Alkyls vom Stickstoff des Dialkyl-
anilins im Austausch gegen andere kohlenstoffhaltige Gruppen ist

¹⁾ Diese Berichte 33, 1052.

schon öfters beobachtet worden. So geht z. B. Dimethylanilin mit Bromamyl bei 150–160° in Methylamylanilin¹⁾, mit Phenacylbromid bei 70° in Phenacylmethylanilin²⁾, mit α -Brompropionsäureester bei 125–130° in α -Methylanilidopropionsäureester³⁾ über. In keinem dieser Fälle wird aber die Reactionsenergie des Bromcyans auch nur annähernd erreicht. Acetylbromid⁴⁾ dagegen wirkt auf Dimethylanilin mit derselben Heftigkeit wie Bromcyan unter starker freiwilliger Temperatursteigerung ein, unter Bildung von Methylacetanilid und Brommethyl.

Es hat also den Anschein, als ob den Säurebromiden, zu denen ja auch das Bromcyan gehört, hier eine besondere Reactionsfähigkeit zukomme. Unter der Annahme, dass sämtliche angeführte Reactionen unter Anlagerung der betreffenden Bromverbindung an das Dialkylanilin und darauf folgende Abspaltung von Alkylbromid verlaufen, findet die besondere Erscheinung bei den Säurebromiden ihre Erklärung darin, dass diese Abspaltung durch das Vorhandensein zweier negativer Gruppen am fünfwerthigen Stickstoff begünstigt wird.



Bemerkenswerth ist das bei unseren Versuchen zu Tage getretene geringe Additionsbestreben des Aethylbromids an Diäthylanilin im Vergleich mit dem des Methylbromids an Dimethylanilin. Diese Erscheinung steht in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Menschutkin über die Bildungsgeschwindigkeiten der Amine und Alkylammoniumsalze der Fettreihe⁵⁾ und von Wedekind über die Raumerfüllung bei Verbindungen des fünfwerthigen Stickstoffs⁶⁾; sie ist, wie schon Letzterer eingehend erörtert hat, auf dynamische Ursachen zurückzuführen, indem Gewicht, Constitution und Raumerfüllung der anzulagernden und der am Stickstoff der tertiären Base vorhandenen Alkyle bestimmend auf den Verlauf der Reaction einwirken. Aehnliches haben vor Kurzem E. Fischer und Windaus⁷⁾ für Alkylorthosubstituenten bei der Alkylierung des Anilins gefunden.

¹⁾ Claus und Rautenberg, diese Berichte 14, 622.

²⁾ Städel und Siepermann, diese Berichte 14, 984.

³⁾ Bischoff, diese Berichte 31, 3017.

⁴⁾ Städel, diese Berichte 19, 1947; vgl. O. Hess, diese Berichte 18, 68.

⁵⁾ Auffallend ist im Vergleich damit die von Merz und Weith (diese Berichte 10, 757) festgestellte Thatsache, dass durch Einwirkung von Jodcyan auf Dimethylanilin unter Selbsterwärmung Monojoddimethylanilin entsteht.

⁶⁾ Diese Berichte 28, 1398.

⁷⁾ Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs, Leipzig 1899.

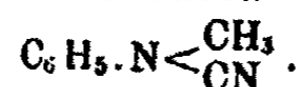
⁸⁾ Diese Berichte 33, 345.

In derselben Weise dürfte es wohl zu erklären sein, warum Bromcyan mit Diäthylanilin nicht so leicht reagiert wie mit Dimethylanilin, indem offenbar auch hier das Additionsproduct $C_6H_5.N(C_2H_5)_2, CN.Br$ in Folge des sterischen Einflusses der Aethyle schwieriger entsteht als $C_6H_5.N(CH_3)_2, CN.Br$.

Bromcyan und Dimethylanilin.

In 100 g frisch destillirtes Dimethylanilin (2 Mol.) in einer weiten Bombenröhre wurden 43.8 g Bromcyan (1 Mol.) eingetragen, welches unter Selbsterwärmung und Grünfärbung der Flüssigkeit in Lösung ging. Nun begannen durch die ganze Flüssigkeitssäule Gasblasen aufzusteigen, die sich der Oberfläche nähernd immer kleiner wurden und wohl z. Th. aus Brommethyl bestanden. Bald darauf setzten sich an der Glaswandung farblose Krystalle an, die nach und nach die ganze Flüssigkeit erfüllten. Nachdem die freiwillige Temperatursteigerung nachgelassen hatte, wurde die Röhre zugeschmolzen und noch eine Stunde in der Wasserbadkanone auf 100° erhitzt. Der erkaltete Rohrinhalt bestand aus einer von blauem Oele durchtränkten Krystallmasse, die durch Absaugen und Nachwaschen mit Aether von dem darin leicht löslichen Oel getrennt und nahezu farblos erhalten werden konnte.

a) In Aether löslicher Theil. Methylcyananilid,



Das blaue ätherische Filtrat enthielt eine schon bei Handwärme schmelzende Verbindung, die sich nach dem Abdampfen des Aethers aus dem erkalteten Rückstande in blättrigen, durch aufgenommenen Farbstoff blau gefärbten Krystallen ausschied. Diese wurden in kaltem Chloroform gelöst, und der beigemengte Farbstoff durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin als Oel zu Boden geschlagen, während die Krystalle aus der nunmehr farblosen Chloroform-Ligroin-Lösung durch Einstellen in eine Kältemischung in farblosen Blättchen vom Schmp. $31-32^{\circ}$ auskrystallisirten. Ausbeute 23 g.

$C_8H_9N_2$. Ber. C 72.72, H 6.06, N 21.21.

Gef. » 72.73, » 6.32, » 21.25.

Da sich die nämliche Verbindung in glatter Reaction auch aus Bromcyan und Monomethylanilin gewinnen liess, kann sie nichts anderes als das noch unbekanntes Methylcyananilid, $C_6H_5.N \begin{array}{l} \leftarrow CH_3 \\ \leftarrow CN \end{array}$, sein.

Das gleichzeitig gebildete Brommethyl lagert sich an unverändertes Dimethylanilin an unter Bildung von Trimethylphenylammoniumbromid, welches sich in dem in Aether unlöslichen Theil des Reactionproductes findet.

b) In Aether unlöslicher Theil. Trimethylphenylammoniumbromid, $C_6H_5.N(CH_3)_3Br$.

Das Salz krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung nach Zusatz von Aether bis zur beginnenden Trübung beim Erkalten in Nadeln aus und kann durch Wiederholen dieses Vorganges von anhaftendem blauem Farbstoff befreit werden. Durch langsame Krystallisation aus heissem Alkohol wurde es in grossen, harten Prismen erhalten, hygroskopisch und von bitterem Geschmack, deren Schmelzpunkt wir bei $213-214^\circ$ fanden, während er von Bischoff¹⁾ für Trimethylphenylammoniumbromid zu $203-204^\circ$ angegeben ist.

$C_9H_{14}NBr$. Ber. C 49.0, H 6.48, N 6.48, Br 37.04
Gef. » 49.89, » 6.58, » 6.47, » 37.77.

Dass wirklich dieses Salz vorlag, haben wir durch Spaltung in Dimethylanilin und Methylbromid nachgewiesen. Wir erhitzen einige Gramm in einem Reagensrohre, das mit einem aufsteigenden, von heissem Wasser durchflossenen Kühler in Verbindung stand, im Oelbade auf 240° . Das obere Kühlerende war mit einem als Vorlage dienenden, stark gekühlten Röhrchen verbunden. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden hatte sich in Letzterem eine leichtbewegliche Flüssigkeit gesammelt, die nach Geruch und Flüchtigkeit, und der Grünfärbung, die sie der Flamme ertheilte, nichts anderes als Brommethyl sein konnte. Der Rückstand im Reaktionsgefässe war beim Erkalten zu einer öldurchtränkten Krystallmasse erstarrt. Letztere bestand aus unverändertem Trimethylphenylammoniumbromid; das davon durch Aether getrennte Oel wurde als Dimethylanilin erkannt. Die Zersetzung hatte nur einen kleinen Theil des Salzes betroffen, da mit Zunahme des entstehenden Dimethylanilins einem Ansteigen der Temperatur über dessen Siedepunkt eine Grenze gesetzt wurde.

Methylcyananilid aus Monomethylanilin und Bromcyan.

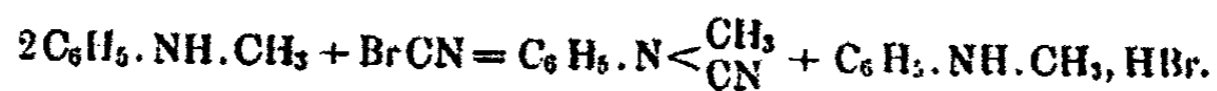
2 g Monomethylanilin in 6 g Aether wurden im Reagensrohr mit 0.9 g Bromcyan vermischt. Nach einigen Minuten entstand eine Trübung, die sich nach einer halben Stunde zu einem bald krystallinisch erstarrenden Oele verdichtet hatte, während gleichzeitig die Flüssigkeit von feinen Nadeln durchsetzt wurde. Die mit einander identischen krystallinischen Producte wurden als das noch nicht beschriebene, in Aether unlösliche, in Wasser leicht lösliche und sehr hygroskopische, bromwasserstoffsäure Monomethylanilin erkannt.

$C_7H_{10}NBr$. Ber. Br 42.55. Gef. Br 41.65.

Das von unangegriffenem Monomethylanilin durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure befreite, dann mit Pottasche getrocknete, ätherische Filtrat lieferte beim Eindampfen ein in der Kältemischung

¹⁾ Diese Berichte 31, 3017.

krystallinisch erstarrendes Oel. Aus Chloroformlösung durch Ligroin gefällt, zeigten die Krystalle den Schmp. 31–32°, waren also identisch mit dem aus Dimethylanilin erhaltenen Producte $C_6H_5N_2$ und konnten nach ihrer Entstehung nichts anderes sein als Methylecyananilid.



Bromcyan und Diäthylanilin.

Diäthylanilin reagirt mit Bromcyan nicht so lebhaft wie Dimethylanilin, bei gewöhnlicher Temperatur konnte keine Einwirkung wahrgenommen werden.

50 g frisch destillirtes Diäthylanilin wurden mit 17.7 g Bromcyan im Bombenrohre 6 Stunden auf 100° erhitzt. Die wasser- und äther-löslichen Antheile des aus einer grünen Flüssigkeit bestehenden Rohrinhaltes wurden durch Durchschütteln mit einem gleichen Volumen Wasser und einem halben Volumen Aether von einander getrennt.

Die wässrige Schicht lieferte beim Eindampfen eine kleine Menge gelblicher, hygroskopischer Krystalle, offenbar Triäthylphenylammoniumbromid, dessen Menge zur Reinigung und weiteren Untersuchung zu gering war.

Die Aetherschicht wurde fractionirt. Die nach der Hauptmenge des Aethers bei etwa 40° übergehende Fraction enthielt, wie ihr Geruch und die Grünfärbung zeigte, welche sie der Flamme ertheilte, Bromäthyl (Sdp. 38°). Die bei etwa 220° erhaltene Hauptfraction (20 g) bestand aus unverändertem Diäthylanilin. Bei etwa 270° gingen 10 g eines farblosen Oeles über, das, nochmals für sich destillirt, zum grössten Theile bei 269–271° siedete und als das schon von Cloëz und Cahours¹⁾ aus Aethylanilin und Chlorcyan dargestellte Aethylcyananilid erkannt wurde.

$C_9H_{10}N_2$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.46.

Karlsruhe, Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

¹⁾ Ann. d. Chem. 90, 94.

249. Roland Scholl und Wilhelm Nörr: Einwirkung von Bromcyan auf Phenol.

(Eingegangen am 7. Mai; mitgeteilt in der Sitzung am 14. Mai von
Hrn. W. Marckwald.)

Bromcyan kann, wie die im Folgenden mitgetheilten Versuche ergeben haben, als schwaches Bromirungsmittel für Phenole Verwendung finden, namentlich in solchen Fällen, wo die Anwendung freien Broms sofort zu mehrfach gebromten Derivaten führen würde.

100 g Phenol wurden mit 136 g Bromcyan in zugeschmolzenen Röhren 12 Stunden auf 130° erhitzt. Das Reactionsproduct bestand aus einer hellbraunen, nach Cyanwasserstoff riechenden Flüssigkeit, aus der sich etwas Bromammonium abgeschieden hatte, dessen Menge sich bei Aetherzusatz noch vermehrte (Gesammtmenge 1.9 g).

Das braune Oel wurde zunächst im Dampfströme destillirt und dann im Vacuum fractionirt, da beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke offenbar in Folge der Beimengung einer fremden, von uns nicht isolirten Verbindung Zersetzung eintrat. Nach einem im Wesentlichen aus Phenol bestehenden Vorlaufe wurde gegen 130° (Barom. 20 mm) eine Hauptfraction von 110 g erhalten, während im Kolben eine kleine Menge eines dicken Oels zurückblieb, aus dem sich keine reinen Substanzen gewinnen liessen. Nach dreimaligem Fractioniren siedete die Hauptfraction bei 124--125° (Barom. 17 mm, Temp. des Bades 142°) und erstarrte nach dem Erkalten im Exsiccator zu farblosen, harten Krystallen, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Chloroform mit Ligroin bei 63--64° lag. Die Verbindung erwies sich als *p*-Bromphenol.

C_6H_5OBr . Ber. Br 46.24. Gef. Br 45.71.

Bromcyan wirkt also auf Phenol bei 130° in der Parastelle bromirend ein. Auf demselben Wege haben wir aus Resorcin und Bromcyan Monobromresorcin erhalten, die betreffenden Versuche sind jedoch noch nicht zum Abschlusse gelangt.

Karlsruhe. Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

250. W. Marckwald, W. Klemm und H. Trabert:
 Untersuchungen in der Pyridinreihe. II.

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin; vorggetragen von
 Hrn. W. Marckwald in der Sitzung vom 26. März.]

In einer früheren Mittheilung unter gleichem Titel hat der Eine von uns¹⁾ die ersten Amidopyridine und deren Abkömmlinge kennen gelehrt. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit schwefelhaltigen Derivaten des Pyridins. Solche waren bisher nur vereinzelt bekannt. Ausser der β -Pyridinsulfosäure, welche O. Fischer²⁾ durch tagelange Digestion des Pyridins mit rauchender Schwefelsäure bei 330–350° gewinnen konnte, ist nur noch eine Pyridindisulfosäure von nicht näher bestimmter Constitution zu nennen, die Koenigs und Hoffmann³⁾ bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Piperidin erhalten haben.

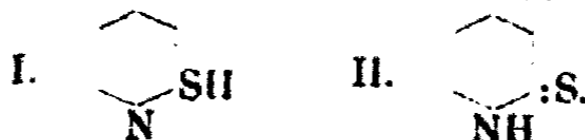
Die grosse Reactionsfähigkeit der α - und γ -Chlorpyridine gestattet leicht, diese Verbindungen durch Umsetzung mit Kaliumsulfhydrat in Mercaptane umzuwandeln, welche dann das Ausgangsmaterial für andere Schwefelabkömmlinge, Sulfide, Sulfosäuren u. s. w., bilden.

Obwohl die Bildungsweise und alle Umsetzungen der im Folgenden beschriebenen Mercaptane die Mercaptanformel bestätigen, so drängt doch die Geruchlosigkeit und die Farbe dieser Verbindungen, wie unten näher dargelegt werden soll, zu der Annahme, dass diese Körper als Thiopyridone aufzufassen sind.

Aus dem Nachfolgenden ergeben sich einige bemerkenswerthe Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Mercaptanen, dem α -Pyridylmercaptan und dem $\alpha\alpha'$ -Lutidyl- γ -mercaptan, sowohl hinsichtlich der Bedingungen ihrer Bildung, wie hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Reagentien.

Diese Unterschiede sollen bei der Beschreibung der zweiten Verbindungsreihe hervorgehoben werden.

α -Pyridylmercaptan (α -Thiopyridon),



α -Chlorpyridin, das nach der eleganten Methode von O. Fischer⁴⁾ jetzt eine bequem zugängliche Verbindung geworden ist, setzt sich mit der zehnfachen Menge 20-procentiger alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung bei 130–140° in fünf Stunden glatt um. Das Reactions-

¹⁾ Diese Berichte 27, 1317.

²⁾ Diese Berichte 16, 735.

³⁾ Diese Berichte 15, 62.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 609.

product wird nach Verdunsten des Alkohols mit wenig Wasser aufgenommen und mit Essigsäure angesäuert. Dabei entweicht Schwefelwasserstoff und das Mercaptan scheidet sich in gelben Krystallen ab, die in kaltem Wasser schwer, in heissem, sowie in Alkohol, Aceton und Benzol leicht, in Aether schwer, in Ligroin kaum löslich sind. Aus wenig Benzol umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in intensiv gelben, bei 125° schmelzenden Prismen.

C_5H_5NS . Ber. C 54.1, H 4.5, N 12.6, S 28.8.

Gef. » 54.3, » 4.9, » 12.7, » 28.4.

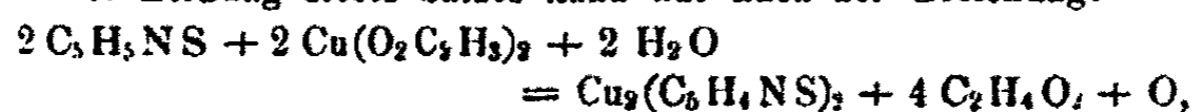
Die angeführten Lösungen der Verbindung sind tief gelb gefärbt.

Ebenso löst sich die Verbindung in verdünnten Mineralsäuren leicht mit gelber Farbe auf. Dagegen ist die Lösung in concentrirten Säuren, sowie in den selbst verdünntesten Alkalien farblos. Zieht man noch in Betracht, dass alle Derivate, welche sich sicher von der Mercaptanformel ableiten, z. B. die Sulfide und das Bisulfid, farblos sind, dass ferner das alsbald zu beschreibende α -Pyrimidylmethylsulfid den intensiven Geruch der Pyridinbasen und Sulfide besitzt, während das Mercaptan fast geruchlos ist, so wird die Annahme unabweisbar, dass der gelben Verbindung in festem Zustande und in ihren gefärbten Lösungen die Formel des Thiopyridons zukommt, dass dagegen in den alkalischen Lösungen die farblosen Salze des Pyridylmercaptans enthalten sind. In den stark sauren Lösungen wären dann ebenfalls unbeständige Salze des Mercaptans anzunehmen.

Das α -Pyridylmercaptan giebt mit den Lösungen der meisten Schwermetallsalze mehr oder weniger gefärbte Niederschläge, die aber vielfach nicht constant sind. Dies gilt für den rothbraunen Niederschlag, der durch Platinchlorid erzeugt wird, ebenso wie für die weissen Niederschläge, die Quecksilberchlorid und Silbernitrat hervorrufen. Diese Fällungen enthalten wechselnde Mengen von Chlorwasserstoff bezw. Salpetersäure. Quecksilberoxydulnitrat liefert einen grauen, Quecksilberoxydnitrat einen weissen, Bleiacetat einen grünlichgelben, Kupfersulfat einen gelben Niederschlag, welche nicht näher untersucht wurden. Dagegen wurde das rothgelbe Salz analysirt, welches auf Zusatz von Kupferacetatlösung zur essigsauren Lösung des Mercaptans ausfällt. Dasselbe erwies sich als ein normal zusammengesetztes Kupferoxydulsalz.

$Cu_2(C_5H_4NS)_2$. Ber. Cu 36.5. Gef. Cu 36.5, 36.5.

Die Bildung dieses Salzes kann nur nach der Gleichung:



erfolgen, wobei der frei werdende Sauerstoff zur Oxydation eines Theiles des Mercaptans verbraucht wird. In der That liess sich im Filtrat vom Kupfersalze die weiter unten beschriebene α -Pyridinsulfo-

säure und auch Schwefelsäure nachweisen. Diese Reaction ist nicht ohne Analogie. Klason¹⁾ fand, dass Aethylmercaptan aus Kupferoxydsalzen gleichfalls Kupferoxydulmercaptid fällt.

α -Methylpyridylsulfid, $C_5H_4N.S.CH_3$.

Versetzt man die Lösung des α -Pyridylmercaptans in absolutem Alkohol mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl, so scheidet sich alsbald das Jodhydrat des Methylpyridylsulfids in weissen, bei 155–157° schmelzenden Krystallen aus.

$C_5H_7NS.HJ$. Ber. J 50.2. Gef. J 50.3.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Aus der Lösung scheidet Alkali ein farbloses Oel ab, welches nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat bei 197° constant siedet. Es ist schwerer als Wasser und besitzt einen eigenartigen Geruch.

C_5H_7NS . Ber. C 57.6, H 5.6, N 11.2.
Gef. » 57.8, » 5.5, » 11.2.

Die salzsaure Lösung der Base hinterlässt das Chlorid in weissen Krystallen. Aus der concentrirten wässrigen Lösung derselben fällt Platinchloridlösung ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz, welches auch in kaltem Wasser ziemlich löslich ist. Nach dem Trocknen im Exsiccator schmilzt es bei 185–187°.

$(C_5H_7NS)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.5. Gef. Pt 29.5.

Das Pikrat fällt in gelben Kryställchen aus und schmilzt bei 155°. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem mässig löslich.

$C_5H_7NS.C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 15.8. Gef. N 15.9.

Um die Constitution des Methylpyridylsulfids zu beweisen, wurde dasselbe zum

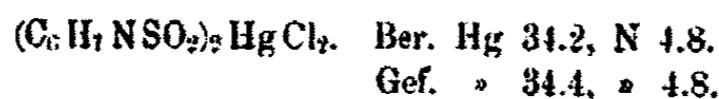
α -Methylpyridylsulfon, $C_5H_4N.SO_2.CH_3$,

oxydirt. Zu dem Zwecke wurden 0.4 g der Base in sehr verdünnter Essigsäure gelöst und die berechnete Menge (0.7 g) Kaliumpermanganat in wässriger Lösung hinzugefügt. Die Rothfärbung verschwindet sofort und bleibt bestehen, sobald die berechnete Menge des Permanganats eingetragen ist. Durch einen Tropfen Alkohol wird die Lösung dann entfärbt. Man erhitzt, bis sich der Braunstein abgesetzt hat, filtrirt dann ab und wäscht mit heissem Wasser aus. Das Filtrat wird stark eingedampft und durch starke Natronlauge das ölige Sulfon abgeschieden. Es wird im Scheidetrichter mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet und dann abgedunstet. Es hinterbleibt ein farbloses, dickflüssiges Oel von unangenehmem Geruch, das nicht ganz unzersetzt gegen 325° siedet.

$C_5H_7NSO_2$. Ber. C 45.9, H 4.5, N 8.9.
Gef. » 46.1, » 4.6, » 8.8.

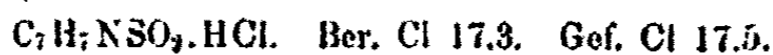
¹⁾ Diese Berichte 20, 3412.

Das Sulfon ist in Wasser leicht löslich. Es besitzt kaum basische Eigenschaften. Es verbindet sich weder mit Salzsäure, noch liefert es ein Pikrat, Chloroplatinat, Chloraurat. Wohl aber giebt es mit Quecksilberchlorid ein Additionsproduct von der Formel $(C_6H_7NSO_2)_2.HgCl_2$, das sich beim Vermischen der concentrirten wässrigen Lösungen der Componenten in weissen Krystallen abscheidet. Das Salz ist ziemlich löslich in Wasser und schmilzt bei 125° .

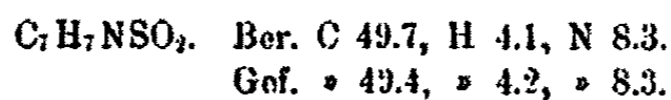


α -Pyridylthioglykolsäure, $C_5H_4N.S.CH_2.CO_2H$.

Wenn gleiche Mengen von α -Pyridylmercaptan und Chloressigsäure vermischt und, mit Chloroform übergossen, erwärmt werden, so tritt klare Lösung ein, und beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der Pyridylthioglykolsäure in gelblichen Krystallen aus. Diese färben sich beim Erhitzen dunkelgrün, geben Salzsäure ab und schmelzen bei $166-167^\circ$.

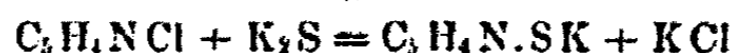


Die Säure selbst erhält man bequemer, wenn man das Mercaptan und Chloressigsäure in berechneten Mengen mit Wasser erwärmt und die entstandene Lösung nach dem Erkalten mit der zur Bindung der gebildeten Salzsäure nöthigen Menge Alkali versetzt. Die Säure scheidet sich dann langsam in gelblichen Krystallen ab, die in heissem Wasser löslich sind und bei 127° schmelzen.



Bei der Oxydation der Pyridylthioglykolsäure mit Kaliumpermanganat scheint zunächst die Pyridylsulfonessigsäure zu entstehen, die sich aber nicht isoliren liess. Beim Abdampfen sowohl der neutralen, wie der essigsauren Lösung trat Kohlensäureentwicklung ein, und es resultirte das oben beschriebene α -Methylpyridylsulfon.

Ein Versuch, das α -Pyridylsulfid durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf α -Chlorpyridin (1 Mol. auf 2 Mol.) darzustellen, hatte keinen Erfolg. Die Reaction verlief vielmehr so, dass sich beim Erhitzen der alkoholischen Lösung auf $130-140^\circ$ nach der Gleichung



lediglich das Kaliumsalz des α -Pyridylmercaptans bildete. Der Ueberschuss des Chlorpyridins wurde unverändert zurückgewonnen.

α -Pyridyldisulfid, $C_5H_4N.S.S.C_5H_4N$.

Diese Verbindung fällt anfangs ölig aus, wenn man das Mercaptan in der äquivalenten Menge Alkali löst und die berechnete Menge Jod in Jodkaliumlösung zugebt. Beim Reiben erstarrt sie zu weissen

Krystallen, die in Wasser kaum, in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Ligroin aber schwer löslich sind und aus heissem Ligroin in langen, weissen, bei 57—58° schmelzenden Nadeln anschiessen.

$C_{10}H_8N_2S_2$. Ber. C 54.5, H 3.6, N 12.7.
Gef. » 54.6, » 3.8, » 12.5.

Das Disulfid ist eine sehr schwache Base. Die salzsaure Lösung scheidet schon beim Verdünnen mit Wasser die Base wieder ab. Das Platindoppelsalz, sowie das Pikrat zeigen durch ihre Zusammensetzung, dass die Verbindung, trotzdem sie zwei Pyridinringe enthält, einsäurig ist. Ersteres Salz fällt als hellrothgelber, in Wasser und Alkohol schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag aus. Es schmilzt bei 150°.

$(C_{10}H_8N_2S_2)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.8. Gef. Pt 22.7.

Das Pikrat wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten als gelber, krystallinischer, bei 119° schmelzender Niederschlag erhalten.

$C_{10}H_8N_2S_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$. Ber. N 15.6. Gef. N 15.7.

α -Pyridinsulfosäure, $C_5H_4N \cdot SO_3H$.

α -Pyridylmercaptan wird beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade unter lebhafter Reaction zur Pyridinsulfosäure oxydirt, welche beim Abdampfen der Lösung in weissen Krystallen zurückbleibt. Dieselben sind in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und scheiden sich aus siedendem Alkohol in schönen Nadeln ab, die bei 239—240° schmelzen.

$C_5H_5NSO_3$. Ber. C 37.8, H 3.1, S 20.1.
Gef. » 37.9, » 3.3, » 20.2.

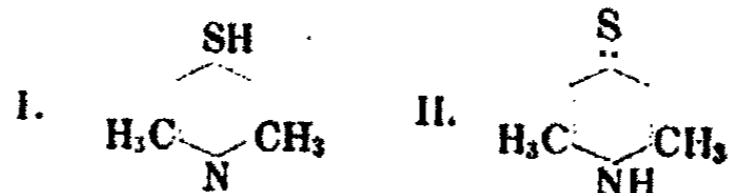
Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich und wird auf Zusatz des Letzteren zur concentrirten, wässrigen Lösung in weissen Kryställchen gefällt.

$(C_5H_4NSO_3)_2Ba$. Ber. Ba 30.2. Gef. Ba 30.1.

Das Silbersalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig löslich und krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in hellgelben, kugeligen Aggregaten, die bei 290° unter Zersetzung schmelzen.

$C_5H_4NSO_3Ag$. Ber. Ag 40.6. Gef. Ag 40.7.

$\alpha\alpha'$ -Lutidylmercaptan (γ -Thio- $\alpha\alpha'$ -lutidon).



γ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -lutidin setzt sich schon bei 100° mit 20-procentiger, alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung glatt um. Nach fünfständigem

Erhitzen wird das Reactionsproduct so weiter verarbeitet, wie es oben für das α -Pyridylmercaptan angegeben ist. Man erhält so das Lutidylmercaptan in bräunlich-gelben, weit weniger intensiv gefärbten Krystallen, die aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt, ihre Farbe nicht erheblich ändern. Sie schmelzen bei 224° , sind in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, in heissem Alkohol mässig, in Aether kaum löslich und lösen sich in Wasser mit gelber Farbe, in Säuren und Alkalien aber farblos.

C_7H_9NS . Ber. C 60.4, H 6.5, N 10.1, S 23.0.
Gef. » 60.5, » 6.4, » 10.2, » 23.3.

Im Gegensatz zum α -Pyridylmercaptan bildet das Lutidylmercaptan mit Säuren beständige Salze. Das Chlorhydrat bleibt beim Abdampfen der salzsauren Lösung in weissen Krystallen zurück, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aceton schwer löslich sind und gegen 258° schmelzen.

$C_7H_9NS.HCl$. Ber. Cl 20.2. Gef. Cl 20.0.

Das Pikrat krystallisirt beim Vermischen der heissen, alkoholischen Lösungen der Componenten in langen, gelben Nadeln aus, die in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind und bei 179° schmelzen.

$C_7H_9NS.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 15.2. Gef. N 15.3.

Die Fällungen, welche das Lutidylmercaptan mit den Salzen der Schwermetalle liefert, stellen zumeist ebensowenig, wie diejenigen des α -Pyridylmercaptans, eigentliche Mercaptide dar.

Die nähere Untersuchung wurde auf die Verbindung beschränkt, welche beim Vermischen von Sublimatlösung mit der heissen, wässrigen Lösung des Mercaptans in weissen Kryställchen ausfällt. Sie ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und zerfällt gegen 230° in Quecksilbersulfid und ölige Producte.

Das Salz ist ein Additionsproduct aus je einem Molekül der Componenten.

$C_7H_9NS.HgCl_2$. Ber. Hg 48.9, Cl 17.3.
Gef. » 49.1, » 16.8.

α' -Lutidyl- γ -methylsulfid, $C_7H_9N.S.CH_3$.

Das Jodhydrat dieses Sulfids entsteht, wenn man das Mercaptan in Alkohol suspendirt und nach Zufügen der berechneten Menge Jodmethyl gut durchschüttelt. Dabei erhitzt sich die Masse, die gelben Nadeln verschwinden und an ihre Stelle treten weisse Krystalle. Diese lassen sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren und schmelzen unter Bräunung bei $224 - 225^{\circ}$. Das Salz ist in Chloroform, heissem Wasser und Alkohol leicht, in letzteren Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in Aether kaum löslich.

$C_8H_{11}NS.HJ$. Ber. J 45.1. Gef. J 44.7.

Wird das Salz mit Alkali versetzt, so scheidet sich die Base als gelbliches Oel ab. Dieses stellt ein Hydrat des Lutidylmethylsulfids dar, welches erst über Stangenkali bei 100° sein Hydratwasser abgibt und dann beim Erkalten erstarrt.

Die trockne Base siedet constant bei 233° und geht als farbloses Oel über, das zu Krystallen erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 51°. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich und riecht basisch. Sie zerfließt an der Luft sehr schnell wieder unter Wasseraufnahme. Bei einem Versuche nahmen 0.2350 g der festen Base im Laufe von vier Tagen 0.0791 g Wasser aus der Luft auf, also 34.1 pCt. ihres Gewichtes.

Für die Aufnahme von drei Molekülen Wasser würde sich eine Gewichtszunahme von 35.3 pCt. berechnen.

Berücksichtigt man, dass die Base ein wenig flüchtig ist und dass nach längerem Stehen eine ganz langsame Gewichtsabnahme erfolgte, so dürfte das Hydrat nach der Formel $C_8H_{11}NS + 3H_2O$ zusammengesetzt sein. Die wasserfreie Base ergab bei der Analyse:

$C_8H_{11}NS$. Ber. C 62.8, H 7.2, N 9.2.
Gef. » 62.6, » 7.0, » 9.3.

Die salzsaure Lösung der Base giebt auf Zusatz von Kaliumbichromat einen schwer löslichen Niederschlag des Bichromats in rothbraunen Kryställchen, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

$(C_8H_{11}NS)_2H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 19.9. Gef. Cr 20.3.

Das Chloroplatinat fällt in gelben, bei 245° unter Zersetzung schmelzenden Kryställchen aus.

$(C_8H_{11}NS)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 27.4. Gef. Pt 27.5.

Das Pikrat scheidet sich in schwer löslichen, citronengelben Nadeln ab, die bei 169° schmelzen.

$C_8H_{11}NS.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.8.

αα'-Lutidyl-*γ*-methylsulfon, $C_7H_9N.SO_2.CH_3$.

Die Oxydation des Lutidylmethylsulfids erfolgt ganz analog derjenigen des Pyridylmethylsulfids.

Aus dem Filtrat vom Mangandioxydniederschlage scheidet sich nach dem Einengen das Sulfon in langen, weissen, seidenglänzenden Nadeln aus, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

$C_8H_{11}NSO_2$. Ber. C 51.9, H 6.0, S 17.3.
Gef. » 52.0, » 5.9, » 17.5.

Durch seine ausgesprochen basischen Eigenschaften ist dieses Sulfon von dem oben beschriebenen charakteristisch unterschieden. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag des Platindoppelsalzes. Es ist in

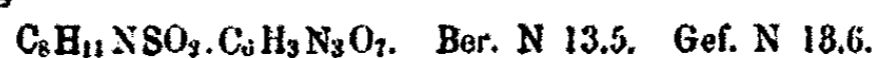
Wasser und Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 226° unter Zersetzung.



Das Bichromat ist in Wasser leicht löslich. Man erhält es, wenn man die Base in wenig Essig-säure löst, die berechnete Menge Chromsäure hinzufügt und die Lösung mit Aceton versetzt. Das Salz scheidet sich zuerst ölig aus, erstarrt aber beim Reiben zu gelben Krystallen, welche nach dem Waschen mit Aceton und Aether rein sind und bei 119° unter Zersetzung schmelzen.

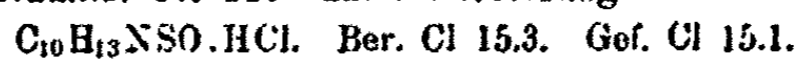


Das Pikrat fällt in gelben Kryställchen aus, die bei 221° unter Zersetzung schmelzen.

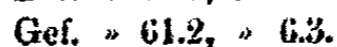


Lutidylacetonysulfid, $C_7H_8N.S.CH_2.CO.CH_3$.

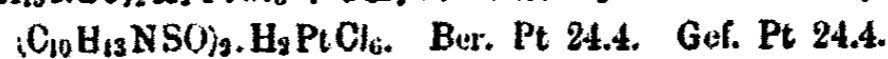
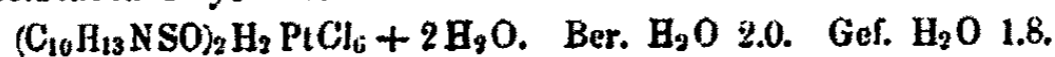
Aequimolekulare Mengen des Lutidylmercaptans und Chloracetons werden in alkoholischer Lösung erwärmt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich weisse Krystalle des Chlorhydrats der in der Ueberschrift genannten Verbindung ab. Das Salz ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 225° unter Zersetzung.



Die Base wird aus der wässrigen Lösung des Salzes durch Sodalösung als leicht erstarrendes Oel gefällt. Die Krystallmasse ist in Wasser kaum, in Aether und kaltem Ligroïn wenig, in heissem Ligroïn, sowie in Alkohol und Benzol leicht löslich. Aus siedendem Ligroïn krystallisirt die Verbindung in glänzenden, weissen, bei 83–84° schmelzenden Nadeln.



Das Platindoppelsalz fällt in orangeröthen, wasserhaltigen Kryställchen aus, welche beim Entwässern bei 100° zu einer purpurrothen Flüssigkeit schmelzen, welche dann zu bei 126–127° schmelzenden Krystallen erstarrt.



Das Pikrat fällt in gelben Nadeln vom Schmp. 181–182° aus.



Das Oxim des Lutidylacetonysulfids wird erhalten, wenn die alkoholische Lösung des Ketons mit der berechneten Menge Hydroxylamin erwärmt wird. Das Oxim wird aus der Lösung durch Zusatz von Wasser gefällt, scheidet sich anfangs ölig ab, erstarrt aber bald. Aus siedendem Wasser erhält man es in

weissen Krystallen, die sich in kaltem Wasser und in Benzol schwer, in Alkohol leicht lösen und bei 122–123° schmelzen.

$C_{10}H_{14}N_2SO$. Ber. N 13.3. Gef. N 13.5.

$\alpha\alpha'$ -Lutidyl- γ -sulfid, $C_7H_8N.S.C_7H_8N$.

Während sich, wie oben gezeigt wurde, das Pyridylsulfid bei einer Temperatur von 130–140° noch nicht bildet, setzt sich das Kaliumsalz des Lutidylmercaptans schon bei fünfständigem Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit Chlorlutidin auf 100° zum Lutidylsulfid um. Selbstverständlich kann man auch direct aus Chlorlutidin und Kaliumsulfid das Lutidylsulfid gewinnen. In beiden Fällen wird die alkoholische Lösung abgedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, welches das Lutidylsulfid ungelöst lässt. Es bleibt in weissen Krystallen zurück, die in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Ligroin aber schwer löslich sind. Aus heissem Ligroin umkrystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 82–83°.

$C_{14}H_{16}N_2S$. Ber. C 68.8, H 6.5, N 11.7.

Gef. » 69.1, » 6.6, » 11.8.

Das Lutidylsulfid ist eine zweisäurige Base. Das Platindoppelsalz fällt in orangefarbenen, bei 268° schmelzenden Nadelchen aus.

$C_{14}H_{16}N_2S.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.6. Gef. Pt 29.8.

Das Bichromat fällt in purpurrothen Krystallen aus, die sich bei 180° explosionsartig unter Feuererscheinung zersetzen. Das Pikrat fällt in schwefelgelben Krystallen aus, die bei 206–207° schmelzen.

$C_{14}H_{16}N_2S.2C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 16.0. Gef. N 16.2

Di- $\alpha\alpha'$ -lutidyl- γ -sulfon, $C_7H_8N.SO_2.C_7H_8N$.

Die Oxydation des Lutidylsulfids zum Sulfon wurde analog den oben beschriebenen Sulfonbildungen bewirkt. Nur muss in diesem Falle der Braunsteinniederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht werden, um das Sulfon völlig auszuziehen.

Die vereinigten Filtrate werden stark eingeengt und dann erkalten gelassen. Das Dilutidylsulfon krystallisirt in langen, weissen Nadeln aus, die in heissem Wasser ziemlich, in kaltem schwer, in den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 114° schmelzen.

$C_{14}H_{16}N_2SO_2$. Ber. C 60.9, H 5.8.

Gef. » 61.2, » 6.1.

Dieses Sulfon ist gleichfalls eine zweisäurige Base. Das Nitrat hinterbleibt beim Abdampfen der salpetersauren Lösung in weissen Krystallen, die in Wasser leicht, in kaltem Alkohol mässig,

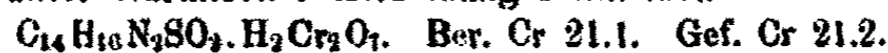
in Aceton schwer löslich sind und aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden können. Das Salz schmilzt gegen 175° unter heftiger Zersetzung.



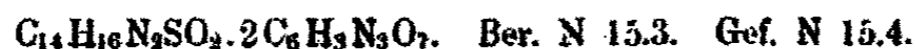
Das Platindoppelsalz fällt in orangefarbenen, bei 262° unter Zersetzung schmelzenden Kryställchen aus.



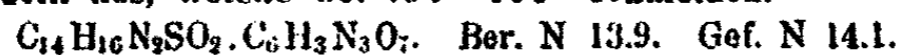
Das Bichromat fällt in orangefarbenen Kryställchen aus, die bei 185° unter stürmischer Zersetzung schmelzen.



Das Pikrat erhält man, wenn man die essigsaure Lösung des Sulfons in überschüssige, wässrige Pikrinsäurelösung eingiesst (nicht umgekehrt!) in gelben, bei 185° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen.

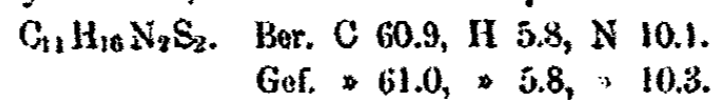


Giesst man die Pikrinsäurelösung in die Lösung des Sulfons ein, so erhält man ein an Pikrinsäure ärmeres Salz. Das Monopikrat erhält man rein, wenn man alkoholische Lösungen der Componenten, selbst bei Ueberschuss an Pikrinsäure, vermischt. Dann krystallisiren gelbe Nadeln aus, welche bei 193—194° schmelzen.



$\alpha\alpha'$ -Lutidyl- γ -disulfid, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$.

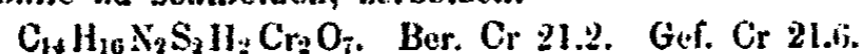
Durch sein Verhalten gegen Oxydationsmittel ist das Lutidylmercaptan wiederum wesentlich vom α -Pyridylmercaptan unterschieden. Das mildeste Oxydationsmittel, Jod, führt hier wie dort zum Disulfid; dasselbe scheidet sich in weissen Krystallen ab, wenn die Lösung des Kaliumlutidylmercaptans mit der berechneten Menge Jod in Jodkaliumlösung versetzt wird. Die Verbindung ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, kaum in Wasser, mässig in Ligroin. Aus Letzterem umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 57°.



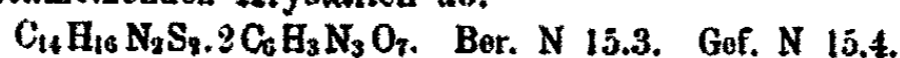
Auch bei dem Disulfid treten die stark basischen Eigenschaften gegenüber der α -Pyridylverbindung deutlich hervor. Ist das α -Pyridyldisulfid eine schwache, einsäurige Base, deren Chlorhydrat schon durch Wasser zerlegt wird, so ist das Lutidyldisulfid eine starke, zweisäurige Base. Das Platindoppelsalz fällt in gelben Kryställchen aus, die sich, ohne zu schmelzen, bei hoher Temperatur zersetzen.



Das Bichromat fällt in rothgelben Krystallen aus, die sich bei ca. 250°, ohne zu schmelzen, zersetzen.



Das Pikrat scheidet sich in citronengelben, bei 184° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen ab.



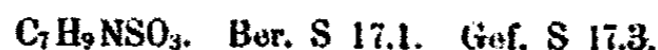
Das Lutidylsulfid entsteht auch, wenn das Lutidylmercaptan mit Salpetersäure oxydirt wird, als Hauptproduct, neben geringen Mengen der Sulfosäure. Auch die Oxydation des Mercaptans durch Kaliumpermanganat bleibt zum Theil beim Disulfid stehen, welches endlich auch ganz glatt bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd in neutraler Lösung auf das Mercaptan entsteht.

So beständig das Disulfid demnach den Oxydationsmitteln gegenüber ist, so leicht wird es von den mildesten Reductionsmitteln angegriffen. Schon beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Disulfids wird dieses zum Mercaptan reducirt, während der Schwefelwasserstoff in Schwefel übergeht.

Während die Oxydation des Mercaptans durch Wasserstoffsperoxyd in neutraler Lösung beim Disulfid stehen bleibt, führt sie in alkalischer Lösung glatt zur

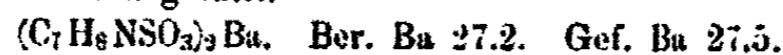


Man löst das Mercaptan in der äquimolekularen Menge verdünnter Kalilauge und fügt portionsweise etwas mehr als die berechnete Menge Wasserstoffsperoxyd hinzu. Das Anfangs gefällte Disulfid löst sich bei weiterem Zusatz des Wasserstoffsperoxyds wieder auf. Nach beendeter Oxydation wird die zur Bindung des Kalis nöthige Menge Schwefelsäure hinzugefügt und die Lösung stark eingedampft. Man versetzt sie sodann mit Alkohol, wodurch fast alles Kaliumsulfat gefällt wird. Die Lösung hinterlässt beim Abdampfen die Lutidylsulfosäure, die in Wasser leicht, in kaltem Alkohol und Aceton schwer, in heissem und in verdünntem Alkohol leichter löslich ist. Aus heissem Alkohol lässt sie sich umkrystallisiren. Sie bildet weisse Krystalle, die beim Erhitzen bis auf 300° weder schmelzen noch sich zersetzen.

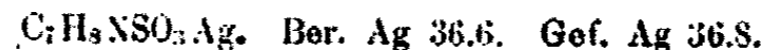


Dass diese Sulfosäure auch bei der Oxydation des Mercaptans mit Salpetersäure in geringer, mit Kaliumpermanganat in beträchtlicher Menge gebildet wird, ist schon erwähnt worden.

Das Baryumsalz der Lutidylsulfosäure ist in Wasser sehr leicht löslich und wird aus der concentrirten Lösung durch Alkohol in weissen Kryställchen gefällt.



Das Silbersalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig, in Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus Wasser in weissen Nadeln.



261. Georg Cohn: Zur Kenntniss des Leukomethylenblaus.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Leukomethylenblau ist ein so empfindlicher Körper, dass seine Darstellung die grössten Schwierigkeiten bietet. Von seinen Säurederivaten ist bisher nur die Acetylverbindung etwas eingehender untersucht worden. Sie wurde gewonnen, indem man den Farbstoff gleichzeitig acetylirenden und reducirenden Agentien unterwarf. Dieses Verfahren, welches an anderer Stelle ¹⁾ beschrieben worden ist, liefert sehr gute Ausbeuten und gestattet, schnell erhebliche Mengen des Acetylleukomethylenblaus darzustellen. Es hat aber den Nachtheil, dass es keiner Erweiterung fähig ist und bei Anwendung schwächerer Säuren versagt. Da nun die Substitutionsproducte des Leukomethylenblaus therapeutische Bedeutung erlangen können, so wurde ihre Synthese auf einem anderen Wege angestrebt und erreicht.

Es wurde beobachtet, dass das Chlorzinkdoppelsalz des Leukomethylenblaus als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Säurederivaten dienen kann. Dieses Salz ist im Gegensatz zu der freien Base ausserordentlich luftbeständig und kann ohne Mühe in quantitativer Ausbeute isolirt werden. Zur Acylierung wird es mit einem Säureanhydrid oder -Chlorid bei Gegenwart einer Base, am besten Pyridin, erhitzt. Das Verfahren ist auf ähnliche Fälle ausdehnungsfähig. Es gestattet die Darstellung einer ganzen Anzahl bisher unbekannter Leukomethylenblauderivate, die nach den älteren Methoden überhaupt nicht erhältlich sein dürften. Die neuen Substanzen zeichnen sich vor dem Acetylleukomethylenblau z. Th. durch grössere Stabilität aus (z. B. die Benzoyl- und Anisyl-Verbindung), z. Th. dadurch, dass sie noch andere, therapeutisch werthvolle Gruppen enthalten (z. B. das Valeryl-derivat).

Benzoylleukomethylenblau: 9 Th. des Chlorzinkdoppelsalzes werden mit 15 Th. Pyridin und 5 Th. Benzoylchlorid 1 Stunde lang gekocht. Fällt man dann die gelbbraune, dicke Lösung mit Wasser, so erhält man einen schmierigen Niederschlag, der sich beim Verreiben mit Natronlauge in ein gelbweisses, körniges Pulver verwandelt. Es wird zur Entfernung von Schmierern in Benzol gelöst und fractionirt mit Petroläther ausgefällt. Aus der klaren, gelblichen Lösung krystallisirt die Substanz farblos aus und schmilzt dann ungefähr bei 162°. Immerhin enthält die so gereinigte Verbindung noch gewisse Beimengungen, die von verdünnter Salzsäure nicht aufgenommen werden und kein einfaches Farbstoffderivat bilden. Man muss also das Benzoylleukomethylenblau aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak ausfällen und es schliesslich aus Alkohol umkrystallisiren, um

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1899, 385.

es völlig rein (Schmp. 185—187°) zu gewinnen. Es ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem reichlich löslich, stark elektrisch und zeigt die typische Reaction mit Eisenchlorid, indem es sich mit diesem Reagens erst grün, dann blau färbt und schliesslich den regenerirten Farbstoff in metallisch-grünen Nadeln abscheidet. Die Substanz bildet ein Doppelsalz mit Eisenschlorid. Ihr Pikrat schmilzt bei 178° unter Zersetzung und ist in Alkohol sehr schwer löslich.

$C_{23}H_{23}ON_3S$. Ber. N 10.8. Gef. N 11.05.

Benzoylleukomethylenblau ist luftbeständig. Es spaltet auch im Organismus den Farbstoff ab.

Ganz analog wird Anisylleukomethylenblau dargestellt. Man wendet gleiche Theile Chlorzinksalz und Anisylchlorid an, kocht ca. 2 Stunden und krystallisirt die Verbindung am besten aus Benzol-Petroläther um. Schmp. 106—107°. Fast farblose, harte Krystalle, die mit Salzsäure eine klare, ungefärbte Lösung geben. Die schwach gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erhitzen olivfarbig, dann grün und beim Verdünnen reinblau.

Es gelang nicht, durch Behandlung des Chlorzinkdoppelsalzes mit Benzotrichlorid einen wohlcharakterisirten Körper zu isoliren. Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid wurde auffällender Weise kein Säurederivat erhalten, sondern der Farbstoff in schön krystallisirter Form regenerirt.

Ungemein glatt reagirt das Chlorzinkdoppelsalz mit aliphatischen Säure-Chloriden und -Anhydriden; so mit Essigsäureanhydrid. Man erhält Acetylleukomethylenblau mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften. Propionylchlorid liefert in wenigen Minuten Propionylleukomethylenblau vom Schmp. 145—146° in quantitativer Ausbeute. Harte Krystalle aus Alkohol.

$C_{19}H_{23}ON_3S$. Ber. N 12.32. Gef. N 12.4.

Butyrylleukomethylenblau: Man kocht 10 Th. Zinksalz, 15 Th. Pyridin und 7 Th. Butyrylchlorid 12 Minuten lang. Reinigung wie oben. Schmp. 143°. Gelblich krystallinisches Pulver aus Alkohol.

Valerylleukomethylenblau: Man wendet gleiche Theile Zinksalz und Valeriansäureanhydrid an und kocht 3—4 Stunden lang. Schmp. 155—156°. Ausbeute theoretisch.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf das Chlorzinksalz führte zu einem wenig charakteristischen, gelb gefärbten, in Alkohol und Wasser nicht, in Essig schwer löslichen Leukoprodukt, das nicht weiter untersucht wurde.

Statt des Zinksalzes kann man auch das in üblicher Weise hergestellte Zinnchloriddoppelsalz des Leukomethylenblaus anwenden. Es wurde schliesslich constatirt, dass man aus Aethylenblau und Neumethylenblau den beschriebenen analoge Verbindungen gewinnen kann.

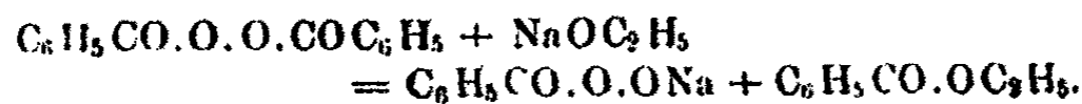
252. Adolf Baeyer und Victor Villiger:
Benzoylwasserstoffsperoxyd und die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium d. Acad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

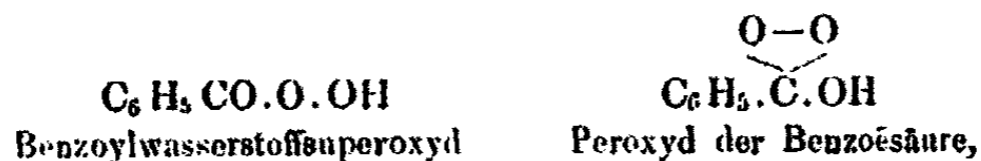
In der dritten Mittheilung über die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone¹⁾ haben wir die Auffindung des Benzoylwasserstoffsperoxyds und eine weitere Untersuchung dieses Körpers angekündigt, deren Resultate im Folgenden niedergelegt sind.

Benzoylsperoxyd wird von Natriumäthylat nach folgender Gleichung zersetzt:



Aus der wässrigen Lösung des so gebildeten Natriumsalzes lässt sich das Benzoylwasserstoffsperoxyd durch verdünnte Schwefelsäure als ein in Wasser wenig lösliches Oel abscheiden, aus welchem durch Trocknen in einem geeigneten Lösungsmittel die Substanz in krystallinischem Zustand erhalten werden kann.

Der Entstehung aus dem Wasserstoffsperoxyd nach, muss man derselben die Formel eines einfach benzoylirten Wasserstoffsperoxyds beilegen und nicht die eines Peroxyds der Benzoësäure:



und in der That sprechen auch alle von uns beobachteten Thatsachen für die Richtigkeit dieser Auffassung.

So regenerirt der Körper mit Benzoylchlorid das zweifach benzoylirte Wasserstoffsperoxyd oder Benzoylsperoxyd und liefert mit Essigsäureanhydrid das Benzoylacetylsperoxyd. Ferner verhält er sich in Bezug auf die Salzbildung ganz dem Wasserstoffsperoxyd analog, giebt mit Baryt eine sehr schwer lösliche krystallinische Verbindung und ist so schwach sauer, dass er schon durch Kohlensäure aus dem Natriumsalz in Freiheit gesetzt wird. Diese Schwäche der Acidität ist ein schönes Beispiel für den Satz, dass die organischen Säuren ihre sauren Eigenschaften nicht der Anhäufung des Sauerstoffs, sondern der unmittelbaren Verbindung mit dem Carbonyl verdanken. Das indifferente Wasser wird durch den Eintritt des Benzoyls zu einer Säure, während das schon an und für sich schwach saure Wasserstoffsperoxyd kaum merklich an Acidität gewinnt.

¹⁾ Diese Berichte 33, 858.

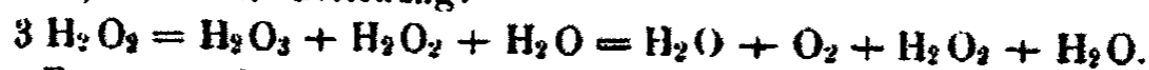
Zwei Reactionen, die besondere Beachtung verdienen, sind der Zerfall der sauren Alkalisalze und das ausserordentlich starke Oxydationsvermögen der Substanz.

Säuert man die alkalische Lösung der Substanz vorsichtig an oder leitet Kohlensäure ein, so scheidet sich ein schwer lösliches Salz ab, welches die unveränderte Säure enthält, da es mit Benzoylchlorid Benzoylsuperoxyd liefert, durch weiteren Säurezusatz die freie Säure regenerirt und daher nichts anderes sein kann als ein saures Salz.

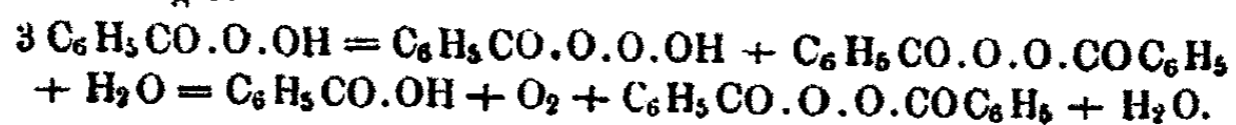
Dieses Salz zeichnet sich durch ausserordentliche Unbeständigkeit aus, indem es namentlich bei Anwendung einer Natriumverbindung schon nach einigen Minuten unter Sauerstoffentwicklung in benzoösaureres Natrium und Benzoylsuperoxyd zerfällt.

Es erinnert dies Verhalten an die Beobachtungen, welche Schöne über den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung gemacht hat¹⁾. Derselbe fand, dass mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzte Lösungen von Natron oder Kali beim Verdunsten im Vacuum und bei sehr niedriger Temperatur saure Salze von der Formel $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{K}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2$ liefern, welche durch grosse Unbeständigkeit ausgezeichnet sind. Schon beim Eintrocknen zeigt namentlich das Kaliumsalz eine Gelbfärbung, welche nach Schöne auf Bildung von Trioxyd oder Tetroxyd beruht. Setzt man Wasser hinzu, so entfärbt sich die Substanz unter Sauerstoffentwicklung. Schöne²⁾ sagt hierüber: »Nach dieser Erklärung ist also die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischen Lösungen bedingt: 1. durch das Vermögen der Alkalien, Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{H}_4\text{O}_6$ zu bilden; 2. durch die Tendenz des Alkalimetalls, sich innerhalb dieser Verbindung höher, nämlich zu Tetroxyd, zu oxydiren; 3. durch die Reduction des Tetroxyds zu Dioxyd unter dem Einfluss des Wassers.«

Das Schöne'sche Salz zerfällt, wenn man von dem Alkalimetall absieht, nach der Gleichung:



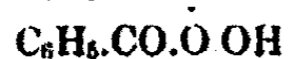
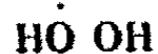
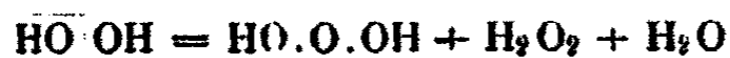
Das saure Salz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds ist zwar wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysirt worden, indessen ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass es sich auch von 3 Molekülen der Säure ableitet und die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.O.Na} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.O.OH}$ besitzt. Nimmt man dies an, so ist der Zerfall der Säure ein durchaus analoger:



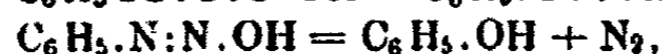
¹⁾ Ann. d. Chem. 193, 241. Vgl. auch Tafel, diese Berichte 27, 816, 2297.

²⁾ Ebenda 193, 297.

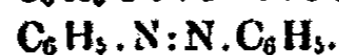
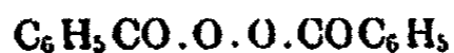
Diese Zersetzung entspricht durchaus dem Zerfall der salpetrigen Säure in Salpetersäure und Stickoxyd, mit dem einzigen Unterschied, dass die durch innere Oxydation gebildete Salpetersäure beständig ist, während die sauerstoffreicheren Derivate des Wasserstoffsperoxyds zerfallen, und dass die beiden Moleküle Stickoxyd sich trennen, während die Gruppen HO. und C₆H₅.CO.O. zu Wasserstoffsperoxyd resp. Benzoylsperoxyd zusammentreten. Folgende Tabelle verdeutlicht diese Uebereinstimmung:



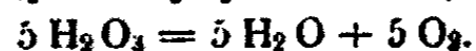
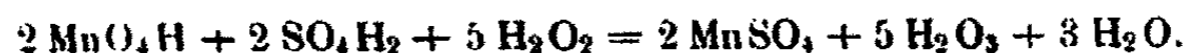
Der Zerfall des Benzoylwasserstofftrioxyds in Benzoësäure und Sauerstoff entspricht übrigens ganz dem Zerfall des Diazobenzols in Phenol und Stickstoff:



während die analog zusammengesetzten Verbindungen Benzoylsperoxyd und Azobenzol grosse Beständigkeit zeigen:



Was die Sauerstoffentwicklung beim Zusammenbringen von Wasserstoffsperoxyd mit angesäuerter Permanganatlösung betrifft, so hat sie Berthelot¹⁾ in analoger Weise durch vorübergehende Bildung von Wasserstofftrioxyd erklärt:



Man wird daher nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass die Entfärbung, welche angesäuerte Permanganatlösung durch Benzoylwasserstoffsperoxyd erfährt, ebenfalls auf vorübergehender Bildung von Benzoylwasserstofftrioxyd beruht. Der Zerfall dieses Körpers findet allerdings nicht so glatt statt, wie der des hypothetischen

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 21, 76.

Wasserstofftrioxyds, da die Sauerstoffentwicklung nur eine geringe und die Menge des verbrauchten Permanganats viel grösser ist, als der Zerfall in Sauerstoff und Benzoësäure erfordert; indessen erklärt sich dies wahrscheinlich durch eine Oxydation des Benzoësäuremoleküls. Ebenso findet der Umstand, dass die Einwirkung der Uebermangansäure viel träger ist, als bei dem Wasserstoffsperoxyd, und dass sie, wenn die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt und sehr sauer ist, unter Abscheidung von Braunstein erfolgt, durch folgende Betrachtungen eine genügende Erklärung.

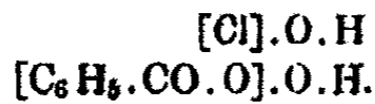
In Bezug auf die Stärke des Oxydationsvermögens steht das Benzoylwasserstoffsperoxyd in der Mitte zwischen Wasserstoffsperoxyd und dem Caro'schen Reagens. Aus nicht überschüssiger Jodkaliumlösung fällt es, wie Letzteres, auch bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat sofort schwarzes Jod aus und oxydirt Anilin in wässriger Lösung zu Nitrosobenzol, wenn auch etwas langsamer als das genannte Reagens. Ebenso steht es in Bezug auf die Reduktionsfähigkeit gegenüber der Uebermangansäure in der Mitte, die beiden anderen Substanzen tauschen aber in dieser Beziehung ihre Plätze, indem Wasserstoffsperoxyd sehr energisch, das Caro'sche Reagens aber garnicht darauf einwirkt, wie folgende Tabelle zeigt.

| | Wirkung auf | |
|------------------------------|----------------------|------------------|
| | Jodkalium und Anilin | Uebermangansäure |
| Wasserstoffsperoxyd | schwach | sehr stark |
| Benzoylwasserstoffsperoxyd . | mittelstark | mittelstark |
| Caro'sches Reagens | stark | indifferent |

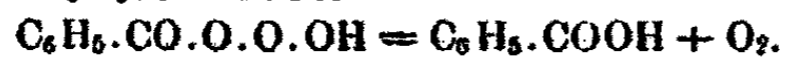
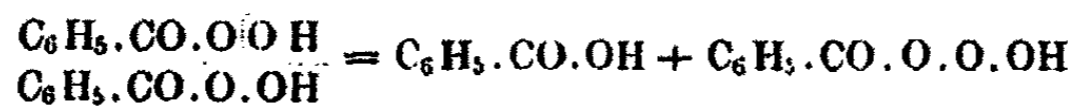
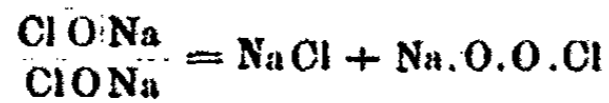
Wenn man daher mit Berthelot annimmt, dass die Entfärbung der Permanganatlösung durch Wasserstoffsperoxyd auf einer Oxydation des Letzteren beruht, so ordnen sich die drei Substanzen in Bezug auf ihr Oxydationsvermögen wie folgt: Caro'sches Reagens, Benzoylwasserstoffsperoxyd, Wasserstoffsperoxyd; in Bezug auf ihr Reduktionsvermögen dagegen folgendermaassen: Wasserstoffsperoxyd, Benzoylwasserstoffsperoxyd, Caro'sches Reagens.

Die Erklärung für dies Verhalten ist leicht zu geben. Die ausserordentliche Aehnlichkeit des Benzoylwasserstoffsperoxyds mit der unterchlorigen Säure in Bezug auf den Geruch, das Verhalten als Oxydationsmittel und den Zerfall machen es wahrscheinlich, dass beide Körper in ihren Festigkeitsverhältnissen analog constituirt sind. Da nun die unterchlorige Säure ihre oxydirenden Eigenschaften nur dem Sauerstoffatom des Hydroxyls verdanken kann, so wird dies wohl auch bei dem Benzoylwasserstoffsperoxyd der Fall sein. Dem

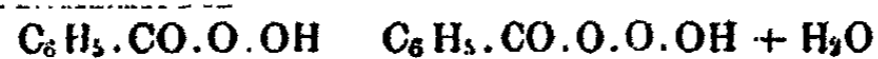
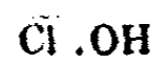
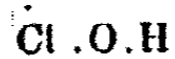
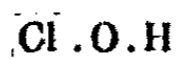
Chloratom der unterchlorigen Säure entspricht daher in dem Benzoylwasserstoffsperoxyd die Gruppe $C_6H_5.CO.O$, das heisst das negative Ion der Benzoësäure:



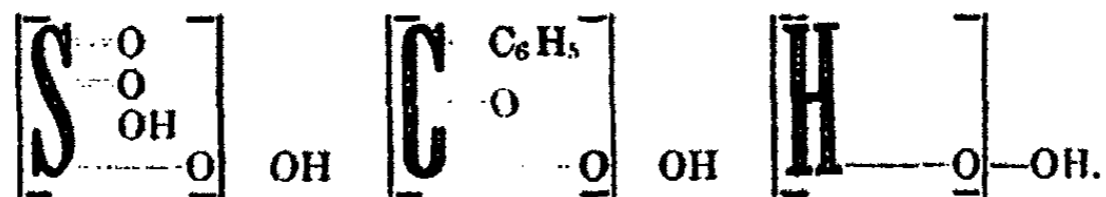
Der Zerfall der unterchlorigsauren Salze in Sauerstoff und Chlor-metall entspricht dann der in der Wärme eintretenden Zersetzung des Benzoylwasserstoffsperoxyds in Benzoësäure und Sauerstoff:



Der Zerfall der unterchlorigen Säure in Chlor und Chlorsäure entspricht dem Zerfall des Benzoylwasserstoffsperoxyds in Benzoyl-speroxyd, Benzoësäure und Sauerstoff:

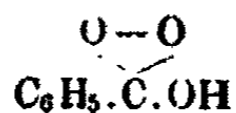


Ist daher das Benzoylwasserstoffsperoxyd als die Hydroxyl-Verbindung des Benzoësäureions zu betrachten, so stellt die Caro'sche Säure die Hydroxylverbindung des Schwefelsäureions vor, und es kann dann nicht Wunder nehmen, wenn das stark negative Schwefelsäureion dem Hydroxyl auch stärkere Oxydationswirkung gegenüber dem Wasserstoff verleiht als das nur schwach negative Benzoësäureion, während es die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff im Vergleich zum Benzoylwasserstoffsperoxyd und noch mehr zum Wasserstoffsperoxyd herabsetzt, wie folgende Tabelle zeigt:

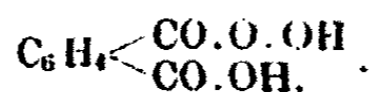


Diese Betrachtungen legen den Gedanken nahe, dass man durch Elektrolyse von organischen Säuren oder Salzen acylierte Derivate des Wasserstoffsperoxyds erhalten kann, und wir beabsichtigen, denselben einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen.

Zum Schluss bemerken wir, dass wir keine Erscheinung beobachtet haben, welche auf die Umlagerung des Benzoylwasserstoffsperoxyds in die isomere Form



hindeutete. Wenn dies der Fall wäre, so müsste das aus dem Benzoylwasserstoffsperoxyd durch die Einwirkung von Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid gebildete Benzoylsperoxyd oder Benzoylacetylsperoxyd durch Reduction in Benzoësäureanhydrid bzw. in das Anhydrid der Benzoësäure und Essigsäure verwandelt werden, was nie beobachtet worden ist. Ueberhaupt sind die beiderseitig substituirten Derivate des Wasserstoffsperoxyds viel beständiger als man den Angaben der Autoren nach vermuthen sollte. Brodie¹⁾ sagt schon, dass die Hyperoxyde der zweibasischen Säuren fundamental von denen der einbasischen verschieden und durch scharf gezeichnete Reactionen charakterisirt sind. Die Superoxyde zweibasischer Säuren von Brodie sind nun die ersten Repräsentanten der Gruppe von Körpern, zu denen das Benzoyl- und das Acetyl-Wasserstoffsperoxyd gehören, wie ein Blick auf die Formel des von dem Phitalsäureanhydrid abgeleiteten Superoxyds zeigt:



Dieselben enthalten ein einseitig substituirtes Wasserstoffsperoxyd und sind daher ebenso reactionsfähig, wie das Benzoylwasserstoffsperoxyd, wie wir uns durch eigene Versuche überzeugt haben.

Die beiderseitig substituirten Wasserstoffsperoxyde sind, wie wir gefunden haben, überhaupt nicht reactionsfähig, werden aber activ, wenn sie durch Hydrolyse in einseitig substituirte verwandelt werden. Die Hydrolyse erfolgt bei dem Acetylsperoxyd und bei dem Benzoylacetylsperoxyd leicht, schwieriger bei dem Benzoylsperoxyd.

Das Benzoylsperoxyd und das Benzoylacetylsperoxyd sind Körper ohne merklichen Geruch, welche nicht auf Jodkalium und Indigotinctur wirken. Wenn dieselben nach Chlorkalk riechen und auf die genannten Reagentien einwirken, so ist schon eine theilweise Hydrolyse unter Bildung eines einseitig substituirten Wasserstoffsperoxyds erfolgt. Das Acetylsperoxyd riecht stark stechend.

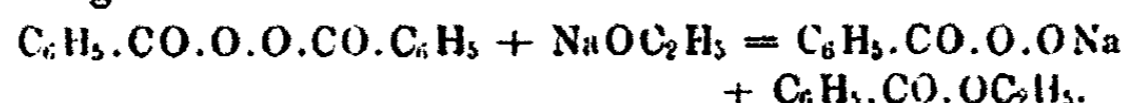
¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. III, 201.

wirkt aber auch nicht auf die erwähnten Reagentien ein, wenn es nicht längere Zeit damit in Berührung bleibt. Wir haben übrigens die Beobachtung gemacht, dass man dieses Superoxyd leicht durch Schütteln von Essigsäureanhydrid mit gewöhnlichem Wasserstoffsuperoxyd darstellen kann. Neutralisirt man vorsichtig mit Soda, so scheidet sich das Superoxyd als in der Kälte erstarrende Oeltropfen aus. Löst man das Superoxyd in verdünnter Natronlauge, so giebt die angesäuerte Flüssigkeit mit Jodkalium schwarzes Jod, es hat sich also Acetylwasserstoffsuperoxyd gebildet. Der von mehreren Autoren erwähnte Ozongeruch beruht auf einer Verwechslung mit dem an Chlorkalk erinnernden Geruch der einseitig substituirten Wasserstoffsuperoxyde. Das Auftreten des Ozongeruches haben wir im Laufe unserer Untersuchungen nur zweimal bemerkt, nämlich bei der freiwilligen Zersetzung des Caro'schen Reagens und bei der Zersetzung des Acetonsuperoxyds mit concentrirter Schwefelsäure von einem gewissen Gehalt an Wasser.

Experimentelles.

Das zu den Versuchen dienende Benzoylsuperoxyd wurde nach der Vorschrift von v. Pechmann und Vanino¹⁾ durch Schütteln von Wasserstoffsuperoxyd mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge dargestellt. Wenn man gut kühlt und die Natronlauge allmählich zusetzt, ist die Ausbeute so gut wie quantitativ. Zur Reinigung wurde das Product in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Der Körper ist geruchlos und löst sich kaum spurenweis in Wasser²⁾. Sein Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, weil er sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung zersetzt. Wir fanden den Schmelzpunkt in der Regel bei 106 — 108°, erhitzt man schnell, so tritt das Schmelzen erst bei 110° ein (Nef 110°).

Behandelt man eine ätherische Lösung von Benzoylsuperoxyd mit einer Auflösung von Natrium in Alkohol, welche die einem Atom entsprechende Menge Natrium enthält, so wird das Natriumsalz des Benzoylwasserstoffsuperoxyds gefällt, während Benzoësäureäthylester in Lösung bleibt:



Der Benzoësäureester wurde durch den Siedepunkt identificirt. Die Untersuchung des als feines Pulver gefällten Natriumsalzes des Benzoylwasserstoffsuperoxyds bietet dagegen Schwierigkeiten dar, da

¹⁾ Diese Berichte 27, 1310.

²⁾ Hr. Vanino bittet uns, seine Angabe, diese Berichte 30, 2003, welche er selber als irrthümlich erkannt hat, zu corrigiren.

es immer etwas benzoësaures Natrium enthält und ausserdem so zersetzlich ist, dass es nach dem Absaugen, Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vacuum schon erheblich verändert ist. Es wurde daher das ursprüngliche Reactionsproduct mit der zur Lösung des Niederschlages hinreichenden Menge Wasser geschüttelt, die Lösung des Salzes durch mehrfaches Ausziehen mit Aether von Benzoësäureester befreit und dann angesäuert. Das sich ölig abscheidende Benzoylwasserstoffsperoxyd wurde darauf in Chloroform aufgenommen und Letzteres nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vacuum mit Hilfe eines schwachen Kohlensäurestromes verjagt. Das Benzoylwasserstoffsperoxyd hinterbleibt so als eine farblose Krystallmasse, welche aber nach den Analysen wegen Beimengung von Benzoësäure, deren Bildung auch bei vorsichtigem Arbeiten in der Kälte nicht ganz zu umgehen ist, 1 bis $1\frac{1}{2}$ pCt. weniger activen Sauerstoff enthält, als der Theorie entspricht. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 pCt. von der berechneten Menge. Das so gewonnene Rohproduct ist für die meisten Versuche genügend rein. für die Analyse wurde indessen folgendermassen ein ganz reines Präparat hergestellt.

Hierzu diente die Baryumverbindung, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit die Beseitigung der Benzoësäure gestattet. Das Natriumsalz aus 5 g Benzoylsperoxyd wurde in 300 ccm Wasser aufgenommen und mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum versetzt. Das sich in Nadeln abscheidende Baryumsalz wurde nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen, mit Eiswasser aufgeschlämmt und der Brei in gefrorene verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Die Flüssigkeit wurde dann mit Chloroform extrahirt und verfahren, wie oben angegeben ist. Die erhaltene Krystallmasse gab nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Trocknen im Vacuum über Chlorcalcium folgende Zahlen.

0.2630 g Subst.: 0.5818 g CO_2 , 0.1043 g H_2O .

0.1561 g Subst. brauchten 22.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfat-Lösung bei der jodimetrischen Bestimmung mit angesäuertes Jodkalium-Lösung.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$. Ber. C 60.87, H 4.35, act. O 11.59.

Gef. » 60.33, » 4.41, » 11.30.

Das so erhaltene Präparat schmilzt bei $41-43^\circ$ anscheinend ohne Zersetzung. Mit Wasser zusammengebracht, zerfliesst es wie Carbonsäure zu einem Oel, welches schwerer als Wasser ist und sich nur mässig darin löst. An der Luft zerfliesst es nicht. In den gewöhnlichen anderen Lösungsmitteln ist es leicht löslich, mit Ausnahme von Benzin, aus dem es sich auch umkrystallisiren lässt. Kühlt man nämlich eine bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung in leicht flüchtigem Benzin in einer Kältemischung ab, so scheidet es sich in Blättern aus. Die Substanz ist ausserordentlich flüchtig und sublimirt z. B. im Exsiccator in spitzen Blättern. Sie destillirt im Vacuum zum Theil unzersetzt. 5.4 g Substanz von einem Gehalt an activem

Sauerstoff von 10.62 pCt. wurden bei 13—15 mm Druck destillirt. Bei 97—110° gingen 3.5 g über, welche in der Vorlage sofort erstarrten und bei der Titration den ursprünglichen Gehalt von 10.67 pCt. an activem Sauerstoff zeigten. Die zurückgebliebene Menge bestand zum grössten Theil aus Benzoësäure, woraus sich ein Maassstab für die bei der Destillation stattfindende Zersetzung ergibt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Substanz in festem Zustande haltbar, bei 80—100° zersetzt sie sich in Benzoësäure unter Entwicklung von Gas, in welchem etwas Sauerstoff nachgewiesen wurde.

Der Geruch der Substanz ist durchdringend, etwas stechend und unangenehm, er erinnert im verdünnten Zustande an den der unterchlorigen Säure, aber durchaus nicht an den des Ozons, welches sich durch den charakteristischen Phosphorgeruch unterscheidet. Der Dampf der Substanz bläut schon bei gewöhnlicher Temperatur Jodkaliumkleisterpapier, und wir sind daher geneigt anzunehmen, dass die Chemiker, welche die acylirten Wasserstoffsperoxyde mit Ozon verwechselten, sich mehr auf ihr Auge als auf ihre Nase verlassen haben. Die Dämpfe, welche sich beim Kochen mit Wasser entwickeln, bläuen das Reagenspapier stark, woraus hervorgeht, dass die Substanz mit Wasserdämpfen wenigstens zum Theil unzersetzt flüchtig ist.

Beim Ueberhitzen im Reagensrohr verpufft die Substanz, wenigstens in kleineren Mengen, nur schwach, ebenso verpufft sie ohne Kuall beim Berühren mit einem glühenden Körper wie das Benzoylsperoxyd. Durch Schlag scheint sie nicht zu explodiren. In wässriger Lösung ist sie unbeständiger als in fester Form. Eine wässrige Lösung, welche für 50 ccm 18.5 ccm Thiosulfat erforderte, brauchte nach 24 Stunden noch 18.0 ccm, entsprechend einer Abnahme an activem Sauerstoff von 2.7 pCt.

Bei Berührung mit Braunstein, Silber oder Platin wurde ein katalytischer Zerfall nicht beobachtet. Ebenso ist die Substanz ohne Wirkung auf Chromsäure und Titanschwefelsäure, entsprechend dem Verhalten des Caro'schen Reagens. Dagegen wird sie abweichend von diesem durch Uebermangansäure angegriffen. Bringt man sie bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure mit Permanganat zusammen, so scheidet sich zunächst Braunstein aus, bei weiterem Zusatz tritt eine schwache Gasentwicklung auf. Ist die Lösung sehr verdünnt und sehr sauer, so wird die Lösung erst braun und entfärbt sich dann, ohne dass Gasentwicklung zu bemerken wäre. Da bei einem Versuch, die Substanz auf diese Weise zu titriren, sehr viel mehr Permanganat verbraucht wurde, als der Theorie entspricht, ist es wahrscheinlich, dass bei diesem Vorgang die Benzoësäure selbst durch Oxydation zerstört wird, da auch reine Benzoësäure von saurer Permanganatlösung verhältnissmässig rasch angegriffen wird.

Die Substanz wird durch reducirende Mittel in Benzoëssäure verwandelt und ist selbst ein starkes Oxydationsmittel. Essigsäure und Zinkstaub, ferner schweflige Säure verwandeln sie augenblicklich in Benzoëssäure. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung scheidet sie augenblicklich krystallisirtes Jod aus, auffallender Weise auch aus einer Jodkaliumlösung, die mit Bicarbonat versetzt ist. Dies Verhalten, welches sie mit dem Caro'schen Reagens theilt, stellt sie in Bezug auf die Stärke des Oxydationsvermögens auf eine Stufe mit dem Chlor und dem Ozon. Ebenso oxydirt sie wie das genannte Reagens Chlorwasserstoff zu Chlor, Ferroacetat zum Ferrisalz und bräunt die Lösung des Manganacetats.

Das Benzoylwasserstoffsperoxyd röthet Lakmus schwach und bleicht es nach einiger Zeit; Indigotinctur entfärbt es sehr schnell. Mit Anilinwasser giebt es wie das Caro'sche Reagens Nitrosobenzol, jedoch etwas langsamer, auch muss man bestimmte Bedingungen einhalten, wenn man Letzteres krystallisirt erhalten will. Am besten gelang die Reaction nach folgendem Verfahren. In die wässrige Lösung des bei der Bereitung des Benzoylwasserstoffsperoxyds entstehenden Natriumsalzes wurde Kohlensäure bis zur Abscheidung des unten beschriebenen sauren Salzes geleitet, dann Wasser bis zur Lösung des Letzteren und schliesslich Anilinwasser zugesetzt. Wenn alle diese Operationen bei 0° ausgeführt werden, färbt sich die Flüssigkeit gelblich und scheidet bald krystallinisches Nitrosobenzol aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol weisse Blätter vom Schmelzpunkt des Nitrosobenzols 67–68.5° (67.5–68°, Beilstein) bildete. Tropft man Anilin auf festes Benzoylwasserstoffsperoxyd, so findet augenblicklich eine Reaction mit explosionsartiger Heftigkeit statt. Bringt man die Substanzen in ätherischer Lösung zusammen, so tritt die schön grüne Färbung der Nitrosobenzollösung auf, welche aber nach einiger Zeit in Braun umschlägt.

Menthol wird von der Substanz ebenso wie vom Caro'schen Reagens in das zugehörige Lacton verwandelt. Bringt man gleiche Mol.-Gew. beider Körper zusammen, so erstarrt die Masse nach 24-stündigem Stehen und liefert nach dem Ausziehen der Benzoëssäure ein Oel, welches nach dem Impfen mit Mentholacton krystallisirt. Auf Aceton scheint dagegen die Substanz nicht oder nur sehr langsam einzuwirken, und ebenso auf Campher.

Sehr wichtig und charakteristisch ist dagegen das Verhalten der Substanz zu Benzaldehyd. Ein Gemenge von gleichen Mol.-Gew. verflüssigt sich, es tritt Erwärmung ein, und schon nach wenigen Minuten erstarrt die Masse zu reiner Benzoëssäure.

Salze des Benzoylwasserstoffsperoxyds.

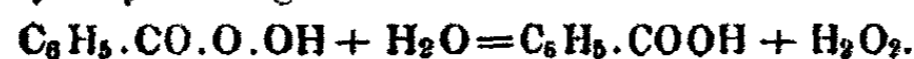
Das normale Natriumsalz wird bei der Bereitung des Benzoylwasserstoffsperoxyds, wie oben beschrieben, erhalten. Es löst sich

leicht in Wasser auf und ist sehr unbeständig. Im Vacuum hält es sich einige Stunden unzersetzt. Lässt man dagegen das mit Aether befeuchtete Salz, wie man es bei der Darstellung erhält, an der Luft liegen, so tritt sehr bald Erwärmung ein und das Salz verwandelt sich in ein Gemenge von benzoësaurem Natrium und etwas Benzoylsuperoxyd. Wegen der Unbeständigkeit wurde nur eine Natriumbestimmung durch Ueberführung in schwefelsaures Natrium gemacht.

0.2701 g Sbst.: 0.1156 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$. Ber. Na 14.38. Gef. Na 13.86.

Versetzt man die wässrige Lösung mit Natronlauge, so scheidet sich ein reichlicher, aus farblosen Nadeln bestehender Niederschlag ab, der vermuthlich dieselbe Zusammensetzung hat. Beim Stehen löst sich der Niederschlag vollständig wieder auf, und man findet in der Flüssigkeit nur Benzoësäure und reichliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Da kein Benzoylsuperoxyd hierbei gebildet wird, hat eine einfache Hydrolyse stattgefunden:



Die entsprechenden Kaliumverbindungen verhalten sich ebenso.

Das saure Natriumsalz. Leitet man Kohlensäure in die kalt gehaltene, concentrirte Lösung des normalen Salzes ein, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem dicken Brei von blättrigen Krystallen, die sehr unbeständig sind und daher nicht analysirt werden konnten. Dasselbe Salz entsteht durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure oder Essigsäure und auch beim Auflösen der Säure in Soda. Lässt man den Brei stehen, so verschwinden die Blättchen unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung eines körnigen Pulvers von Benzoylsuperoxyd¹⁾, während benzoësaures Natrium gelöst bleibt. Der Sauerstoff wurde durch Absorption mit Pyrogallussäure nachgewiesen. Gefunden wurde in einem Versuche nur ungefähr die Hälfte der berechneten Menge, die nach folgender Gleichung entstehen sollte:



Es erklärt sich dies wohl durch den Umstand, dass das saure Salz durch Wasser in die freie Säure und das normale Salz zerlegt zu werden scheint. Wenigstens giebt die wässrige Lösung der blättrigen Krystalle beim Schütteln mit Aether reichliche Mengen der freien Säure an diesen ab, und man erhält sogar gar keine Krystalle

¹⁾ Das Krystallpulver, von dem wir in der Ankündigung, diese Ber. 33, 858, sagten, dass es sich beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des Natriumsalzes abscheidet, war daher nicht die Säure, sondern Benzoylsuperoxyd.

des sauren Salzes, sondern nur die freie Säure, wenn man während des Einleitens von Kohlensäure in die Lösung des normalen Salzes Aether darüber schichtet. Das Benzoylsuperoxyd zeigte nach dem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt. Mit Benzoylchlorid liefert die Lösung der blättrigen Krystalle reichlich Benzoylsuperoxyd.

Das saure Kaliumsalz scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung der Säure in Kalilauge in langen Nadeln ab, die etwas beständiger als die Natriumverbindung sind, sich aber auch in demselben Sinne zersetzen.

Ammoniak giebt mit der Lösung der Säure eine sich abscheidende, undeutlich krystallisirte Masse, welche sich nach kurzer Zeit unter Gasentwicklung und Gelbfärbung löst. Nach einiger Zeit scheiden sich grosse, farblose Blätter aus, welche sich als Benzamid erwiesen. Aus Essigester wurden rechtwinklige Tafeln vom Schmp. 128° erhalten. In der Lösung befindet sich benzoösaures Ammonium. Da Benzoylsuperoxyd in ätherischer Lösung mit concentrirtem Ammoniak beim Stehen über Nacht ebenfalls Benzamid liefert, ist anzunehmen, dass sich in erster Linie ein dem sauren Natriumsalz entsprechendes Ammoniumsalz bildet, welches darauf in Benzoylsuperoxyd, Benzoösaure und Sauerstoff zerfällt.

Das Baryumsalz scheidet sich in schwer löslichen Krystallen ab, wenn man die genügend verdünnte Lösung des normalen Natriumsalzes mit Chlorbaryum versetzt. Das aus 5 g Benzoylsuperoxyd dargestellte Natriumsalz wurde mit 400 ccm Wasser in Lösung gebracht und eine Lösung von 5 g Chlorbaryum zugegeben. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich dann das Baryumsalz in concentrisch gruppirten, spitzen Blättchen aus. Die Analyse des mit Alkohol und Aether gewaschenen und $1\frac{1}{2}$ Stunden im Vacuum getrockneten Niederschlags ergab folgende Resultate:

0.3188 g Sbst.: 0.4495 g CO_2 , 0.0914 g H_2O . — 0.2772 g Sbst.: 0.1476 g $\text{SO}_4 \text{Ba}$.

Da das Verhältniss von Ba:C gut stimmt, scheint die Substanz ein Molekül Krystallwasser zu enthalten.

$(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 39.16, H 2.80, Ba 31.93.
Gef. » 38.45, » 3.19, » 31.31.

Die Beständigkeit ist etwas grösser als die des Natriumsalzes, indessen war doch eine Probe nach einwöchentlichem Stehen im Exsiccator vollständig in Baryumbenzoat zersetzt. Die Bestimmung des activen Sauerstoffgehalts wurde daher mit einer frischen, noch nassen Probe gemacht und gleichzeitig der Baryumgehalt ermittelt. Das mit Wasser ausgewaschene, eben bereitete Salz aus 5 g Benzoylsuperoxyd wurde in Essigsäure gelöst, auf $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt

und abgemessene Quantitäten davon zu den beiden Analysen verwendet.

150 ccm Sbst.: 0.3839 g BaSO₄.

50 ccm brauchten bei der jodometrischen Titration 18.79 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung. Daraus berechnet sich das Verhältniss von Baryum zu activem Sauerstoff = 1:1.967. Die Theorie erfordert 1:2.

Die Versuche, die wir mit anderen Metallsalzen anstellten, führten zu keinem bemerkenswerthen Resultat. Die Lösung des normalen Natriumsalzes giebt mit Calcium- und Strontium-Salzen weisse, amorphe Fällungen, die sich bald unter Gasentwicklung zersetzen. Mit Magnesiumsalzen: amorpher, in Wasser ziemlich leicht löslicher Niederschlag. Mit Kupfersulfat eine weisse Fällung, die sich bald unter Gasentwicklung zersetzt. Mit Silbernitrat eine graue Fällung von Silberoxyd. Mit Bleiacetat giebt die Säure eine weisse, käsige Fällung. Die mit Soda versetzte Lösung der Säure giebt mit einem Kobaltsalz eine schwarze Fällung von Kobaltoxyd und entwickelt Sauerstoff, verhält sich also wie Chlorkalk.

Verhalten des Benzoylwasserstoffsperoxyds gegen Benzoylchlorid und gegen Essigsäureanhydrid.

Schüttelt man die Säure mit einer Emulsion von Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat, so entsteht momentan Benzoylsperoxyd. Essigsäureanhydrid verwandelt die Säure bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Temperaturerhöhung, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, in Benzoylacetylsperoxyd. Die Reaction verläuft sehr rasch. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge erstarrt das Benzoylacetylsperoxyd im Kältegemisch und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Benzin den Schmp. 38–39° (Nef 37–38°). Die Substanz wird so in Blättern erhalten und ist identisch mit dem Product, welches sich, wie Nef gefunden hat, bei der freiwilligen Oxydation eines Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bildet.

Die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft.

Engler¹⁾ und Bach²⁾ haben für die Oxydation organischer Substanzen an der Luft die Theorie aufgestellt, dass ein Molekül der Substanz sich mit einem Molekül Sauerstoff verbindet und dann die Hälfte des Sauerstoffs an ein anderes Molekül wieder abgiebt. Obgleich sie wegen unvollkommener Kenntniss der in Betracht kommenden Thatsachen den speciellen Fall der Oxydation des Benz-

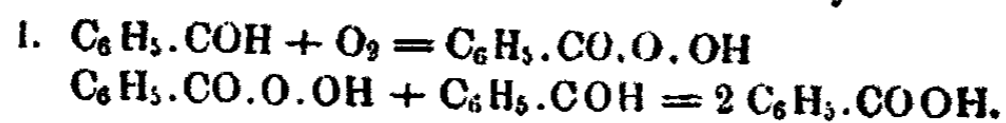
¹⁾ Diese Berichte 33, 1097.

²⁾ Monit. scient. 1897, 479.

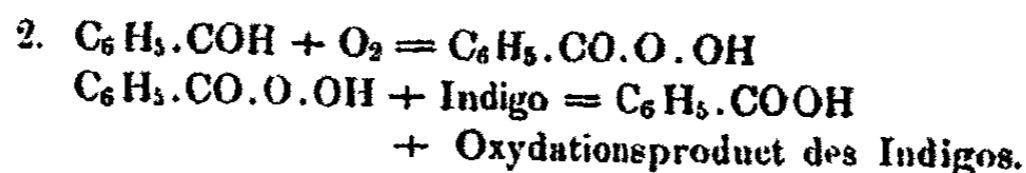
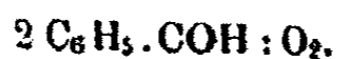
aldehyde nicht richtig deuten konnten, gestatten doch ihre Principien, die Erklärung dieses Vorganges auf Grund der oben mitgetheilten Thatsachen in der einfachsten Weise zu geben.

Für die Bildung von Benzoesäure aus Benzaldehyd bei der Oxydation an der Luft stellen wir folgende Theorie auf: Ein Molekül Benzaldehyd verbindet sich mit einem Molekül Sauerstoff zu Benzoylwasserstoffsperoxyd. Dieses Letztere oxydirt ein zweites Molekül Benzaldehyd zu Benzoesäure, indem es selbst zu Benzoesäure reducirt wird. Das Resultat ist also, dass zwei Moleküle Benzaldehyd und ein Molekül Sauerstoff zwei Moleküle Benzoesäure liefern, oder mit anderen Worten, dass ein Molekül Benzaldehyd ein Atom Sauerstoff verbraucht.

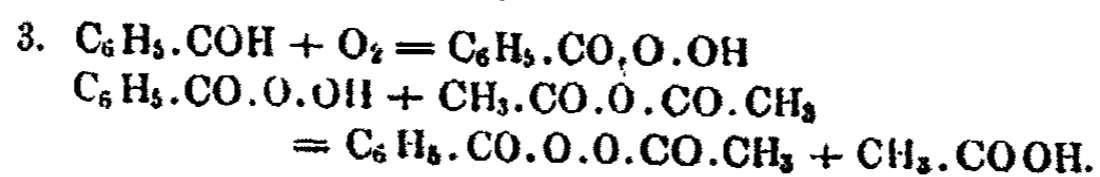
Ist ein anderer Körper zugegen, der von dem Benzoylwasserstoffsperoxyd leichter oxydirt wird als Benzaldehyd, wie z. B. Indigotinctur, so giebt jedes entstandene Molekül Benzoylwasserstoffsperoxyd die Hälfte des aufgenommenen Sauerstoffs an den Indigo ab, indem es selbst zu Benzoesäure reducirt wird. Die Sauerstoffaufnahme ist in diesem Falle also doppelt so gross wie in dem ersteren, der aufgenommene Sauerstoff vertheilt sich aber zur Hälfte auf den Benzaldehyd und zur Hälfte auf die Indigotinctur. Setzt man drittens dem Benzaldehyd einen Körper hinzu, der, wie Essigsäureanhydrid, das gebildete Benzoylwasserstoffsperoxyd in einen indifferenten Körper verwandelt, nämlich in Benzoylacetylsperoxyd, so nimmt jedes Molekül Benzaldehyd ein Molekül Sauerstoff auf, also auch doppelt so viel wie bei Anwendung von reinem Benzaldehyd.



Das Verhältniss von Benzaldehyd zu dem aufgenommenen Sauerstoff ist daher



Das Verhältniss von Benzaldehyd zu dem aufgenommenen Sauerstoff ist daher



Das Verhältniss von Benzaldehyd zu dem aufgenommenen Sauerstoff ist daher



In dem Folgenden sind die Beweise für die Richtigkeit dieser Theorie zusammengestellt.

I. Beweis durch quantitative Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffs.

ad 1) Jorissen¹⁾ fand, dass die Quantität Sauerstoff, welche eine bestimmte Menge Benzaldehyd absorbiert, einem Atom pro Molekül entspricht.

ad 2) Derselbe²⁾ stellte fest, dass bei der Autoxydation des Benzaldehydes bei Gegenwart von Indigotinur von dem Benzaldehyd ebensoviel Sauerstoff aufgenommen, wie an den Indigo abgegeben wird.

Nach der oben entwickelten Theorie verwandelt sich der Benzaldehyd in Benzoylwasserstoffsperoxyd und oxydiert dann die Indigolösung. Man muss daher zu demselben Resultat kommen, wenn man fertig gebildetes Benzoylwasserstoffsperoxyd auf Indigotinur oder auf angesäuerte Jodkaliumlösung wirken lässt. Letztere Bestimmung führt, wie in dem experimentellen Theil angegeben worden ist, zu einem mit Jorissen's Versuch übereinstimmenden Resultat.

ad 3) Engler und Wild³⁾, sowie Jorissen⁴⁾ haben die von Benzaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid aufgenommene Quantität Sauerstoff gemessen und doppelt so gross gefunden, wie bei Anwendung von reinem Benzaldehyd.

II. Beweis. Bei der Oxydation des Benzaldehyds bildet sich vorübergehend Benzoylwasserstoffsperoxyd.

Es ist Nef⁵⁾ gelungen, bei der Autoxydation eines Gemisches von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid das Benzoylwasserstoffsperoxyd in Form von Benzoylacetylsperoxyd abzufangen, ohne dass Benzoylsperoxyd gebildet wird. Die Angabe von Erlenmeyer jun.⁶⁾, welcher diesen Versuch zuerst angestellt hat, dass hierbei Benzoylsperoxyd entsteht, ist nicht richtig, obgleich sie von Jorissen⁷⁾ bestätigt und gegen Nef⁸⁾ vertheidigt wird. Wir haben uns durch einen eigenen Versuch überzeugt, dass Nef Recht hat, und sind in der Lage, den Grund für die Verschiedenheit der Resultate anzugeben. Verflüssigt man nämlich das Benzoylacetylsperoxyd, z. B. durch Zusatz von einigen Tropfen Aether, so wird dasselbe von Sodalösung in einigen Minuten in Benzoylsperoxyd umgewandelt. Offenbar wird hierbei das Benzoylacetylsperoxyd zunächst verseift und dann das gebildete Benzoylwasserstoffsperoxyd, wie oben angegeben, von dem Alkali in Benzoylsperoxyd verwandelt, wobei der

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 44.

²⁾ Ebenda S. 47.

³⁾ Diese Berichte 30, 1679.

⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 54.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 298, 280.

⁶⁾ Diese Berichte 27, 1959.

⁷⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 54.

⁸⁾ Centralblatt 1898, II, 1094.

Umstand, dass Ersteres sich im statu nascendi befindet, an einer viel reichlicheren Bildung des Benzoylsuperoxyds schuld sein mag. Nef hat zwar auch schon diese Reaction beobachtet, giebt aber an, dass sie sehr langsam erfolge, wahrscheinlich weil er festes Benzoyl-acetylsuperoxyd angewendet hat. Der Unterschied in den Resultaten ist daher dadurch herbeigeführt worden, dass Nef das ursprüngliche Product nur kurze Zeit mit Sodalösung behandelt hat, während Erlenmeyer und Jorissen die Einwirkung so lange haben dauern lassen, bis das gut krystallisirende Benzoylsuperoxyd gebildet war.

III. Beweis. Ein Gemisch von je einem Molekulargewicht Benzaldehyd und Benzoylwasserstoffsuperoxyd verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten in reine Benzoëssäure.

Uebergiesst man festes Benzoylwasserstoffsuperoxyd mit der berechneten Menge Benzaldehyd, so löst sich dasselbe auf. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung ein, und es erstarrt die Flüssigkeit nach wenigen Minuten zu einer festen Masse von reiner Benzoëssäure. Dieser Vorgang findet also auch bei der Autoxydation des Benzaldehyds statt, und der verhältnissmässig langsame Verlauf desselben erklärt die bei der Autoxydation des Benzaldehyds auftretenden eigenthümlichen Erscheinungen. Der an der Luft sich oxydirende Benzaldehyd enthält, so lange die Oxydation dauert, stets geringe Mengen von unverändertem Benzoylwasserstoffsuperoxyd, welches sich durch die Einwirkung auf Jodkalium nachweisen lässt. Diese Mengen sind aber stets nur gering, weil das gebildete Oxydationsproduct schnell wieder von dem überschüssigen Benzaldehyd zerstört wird. Der Vorgang entspricht also ganz den Anschauungen von Engler¹⁾, dessen Worte wir hier wiederholen wollen, weil wir den eigenthümlichen Verlauf der Reaction nicht besser schildern könnten:

„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 das Superoxyd wahrnehmen, im anderen Fall entgeht das rasch wieder verschwindende Superoxyd unserer Beobachtung.“

Diese Theorie Engler's erklärt auch die Bildung von Benzoyl-acetylsuperoxyd bei dem Erlenmeyer'schen Versuch. Das Essigsäureanhydrid wirkt viel schneller auf das Benzoylwasserstoffsuperoxyd ein, als der Benzaldehyd, und das gebildete Superoxyd ist ohne Einwirkung auf Benzaldehyd. Es kann daher, wie Nef (l. c.)

¹⁾ Diese Berichte 33, 1100.

angegeben hat, die Bildung des Benzoylacetylsuperoxyds unter Umständen vollkommen glatt verlaufen.

Was die Erklärung betrifft, die Engler¹⁾ für die Autoxydation des Benzaldehyds giebt, so halten wir dieselbe zwar nicht für zutreffend, wollen aber auf eine Discussion nicht näher eingehen, weil wir überzeugt sind, dass Engler selber nach Kenntnissnahme der von uns aufgefundenen Thatsachen unserer Theorie beipflichten wird. Dasselbe gilt von den von Bach²⁾ und Nef³⁾ aufgestellten Hypothesen.

253. Albert Hesse: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl.

(IV. Mittheilung.)

(Eingegangen am 29. Mai.)

Seit den ersten Untersuchungen über das ätherische Jasminblüthenöl⁴⁾ habe ich nach dem damals beschriebenen Verfahren mit einer grossen Anzahl verschiedener Jasminpomaden aus den letzten Jahren Bestimmungen des Gehaltes derselben an ätherischem Oel, sowie Feststellungen der Eigenschaften und der Zusammensetzung der betreffenden Oele unternommen. Bei den meisten Jasminpomaden der Jahrgänge 1898 und 1899 ergab sich auch wieder die früher (l. c.) gefundene auffallende Gleichmässigkeit der Eigenschaften des isolirten Oeles, welche Gleichmässigkeit auch bei den Oelen der verschiedenen Jahrgänge festgestellt werden konnte.

Die Jasminblüthen werden aber in Südfrankreich nicht nur der »entleurance à froid« mit Fett unterworfen, sondern man hat auch versucht, auf anderen, einfacheren Wegen den werthvollen Riechstoff der Jasminblüthen zu isoliren.

Das durch Destillation der Jasminblüthe in geringer Ausbeute erhältliche Jasminblüthenöl hat im Handel wenig Verbreitung gefunden. Mehr Interesse haben die an Stelle der Pomaden in den letzten Jahren in den Handel gelangenden sog. »Essences concrètes« erweckt. Diese Producte werden durch Extraction der Blüthen mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln, wie Aether, Petroläther etc., und Entfernung des Lösungsmittels gewonnen. Es hinterbleiben dann feste Massen, welche ausser dem Riechstoffe der Blüthen Pflanzenwachse, Paraffine etc. enthalten.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1103.

²⁾ Moniteur scientifique 1897, 485.

³⁾ Ann. d. Chem. 298, 280.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 565, 765, 2611.

Bei meinen Studien über den Riechstoff der Jasminblüthe habe ich in erster Linie die Jasminpomaden beachtet, weil diese vom technischen Standpunkte aus die interessantesten und wirthschaftlich wichtigsten Jasminproducte sind. Nachdem diese Untersuchungen durch die Ermittlung der den Werth und den Geruchscharakter der Jasminpomade bedingenden Riechstoffe zu einem gewissen Abschluss gelangt sind, habe ich inzwischen auch die übrigen im Handel erhältlichen Jasminproducte einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Maassgebend für diese weiteren Studien waren insbesondere folgende Gesichtspunkte: Es war einerseits wünschenswerth, Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Werthes dieser Producte zu gewinnen. Andererseits bot aber auch das Studium solcher nach verschiedenen Verfahren aus den Blüthen gewonnenen Riechstoffe grosses wissenschaftliches Interesse, insbesondere für die vom pflanzenphysiologischen Standpunkte aus interessanten Fragen der Bildung und Veränderung des Riechstoffs in den verschiedenen Entwicklungsstadien der Blüthen.

Von J. Passy¹⁾ wurde vor einigen Jahren die durch Experimentaluntersuchungen bisher nicht bewiesene Hypothese aufgestellt, dass eine Klasse der Blüthen, welche zur Riechstofffabrication angebaut werden, z. B. Rosen- und Orangen-Blüthen, stets eine grössere Menge fertig gebildeten, ätherischen Oeles aufgespeichert enthalten, während in einer zweiten Klasse von Blüthen, z. B. Jasmin und Tuberose, die Riechstoffe nur in geringer Menge fertig gebildet vorhanden sind; sie werden vielmehr immer neu erzeugt und verflüchtigt.

Ein Beitrag zur Aufklärung dieser Verhältnisse kann erlangt werden, wenn man aus Blüthen beider Klassen die Riechstoffe nach mehreren Verfahren gewinnt und ermittelt, ob bei verschiedenen Verfahren dieselben oder verschiedene Mengen ätherischen Oeles erhalten werden. Denn wenn man Blüthen mit Wasserdampf destillirt, oder mit Petroläther extrahirt, oder mit heissem Fett macerirt, so wird man bei diesen nur kurze Zeit dauernden, oder den Lebensprocess der Blüthe sehr bald zerstörenden Operationen im Wesentlichen nur dasjenige ätherische Oel gewinnen, welches (in Oelzellen abgelagert) in der Blüthe enthalten ist. Lässt man den Blüthen aber Zeit zur Weiterentwicklung, indem man sie auf wasserhaltiges Fett streut oder in Wasser taucht, in welchen Medien sie einen Tag oder noch länger leben können, so wird man auch das während dieser Zeit producirte Oel auffangen.

Die Untersuchung der durch diese verschiedenen Verfahren entweder in gleichen oder in verschiedenen Mengen erhaltenen ätherischen Oele auf ihre chemische Zusammensetzung hin wird ferner Aufschlüsse geben über die Entwicklung des ätherischen Oeles einer Blüthe,

¹⁾ Compt. rend. 124, 783; Chem. Centralblatt 97, I, 1028.

nachdem dieselbe abgepflückt ist. Die Untersuchungen von Charabot¹⁾ haben bekanntlich den Nachweis geliefert, dass einige ätherische Oele, je nach dem Entwicklungsstadium der Pflanzen, einen verschiedenen Gehalt an Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Estern etc. zeigen können. Da für das ätherische Jasminblüthenöl durch meine früheren Untersuchungen (l. c.) ausser den Hauptbestandtheilen auch die nur in geringer Menge vorkommenden, aber den Charakter des Oeles wesentlich bedingenden Antheile ermittelt und auch ziemlich quantitativ bestimmbar sind, so ist das ätherische Jasminblüthenöl zu solchen Studien ganz besonders geeignet.

Zu diesen vergleichenden Studien ist die Beschaffung eines absolut zuverlässigen Materiales nothwendig, aber nicht immer leicht erreichbar. Die von den Fabricanten in Südfrankreich angewandten Verfahren werden geheim gehalten, und die im Handel zu erlangenden Producte sind meistens, um gewisse beliebte Geruchsnuancen zu erzeugen, wechselnde Gemische der aus verschiedenen Blüthen gewonnenen Riebstoffe.

Hr. L. Pillet (Société des parfums purs) hatte die Freundlichkeit, der Firma Heine & Co. eine Probe von 50 g eines aus reinen Jasminblüthen gewonnenen »Jasmin pur« zu überlassen, mit folgenden Mittheilungen über dessen Gewinnung: Das »Jasmin pur« ist durch Extraction von frischen, reinen Jasminblüthen mit einem flüchtigen Lösungsmittel und Entfernen des Letzteren gewonnen worden. 1400 kg Blüthen sind nothwendig, um 1 kg »Jasmin pur« darzustellen. Für die Reinheit des Materials wird von Hrn. Pillet jede Garantie übernommen.

Das zur Untersuchung gelangende »Jasmin pur« war eine hellbraune, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit mit sehr angenehmem, von dem Geruch der Jasminpomade aber abweichendem Geruch. Das »Jasmin pur« war in absolutem Alkohol leicht und klar löslich, hatte ein spec. Gewicht von 0.914 bei 15° und eine Verseifungszahl von 85, entsprechend ca. 25 pCt. Benzyiacetat. Das neutrale Verseifungsproduct des »Jasmin pur« zeigte einen starken Geruch nach Jasmon.

40 g des »Jasmin pur« wurden mit Wasserdämpfen destillirt. Erhalten: 5.5 g ätherisches Oel und durch Extraction der Destillationswässer noch ca. 4.5 g Wasseröl. Der Destillationsrückstand war ein braunes, fast geruchloses Oel. Destillat und Wasseröl, welches noch Spuren von Aether enthielt, wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtrirt. Das Gesamtproduct wog dann 9.5 g (das »Jasmin pur« enthält also ca. 25 pCt. ätherisches Oel). Das ätherische

¹⁾ Compt. rend. 129, 738; 130, 257, 518, 923. Chem. Centralblatt 1899, II, 1126; 1900, I, 506, 728, 1025. Bull. soc. chim. (3) 21, 1083; 23, 189. Chem. Centralblatt 1900, I, 260, 765.

Jasminblüthenöl aus »Jasmin pur« zeigt ein spec. Gewicht von 0.940 bei 15°, eine optische Drehung von $\pm 0^{\circ}$ und die Verseifungszahl 151.2, entsprechend ca. 41 pCt. Benzylacetat. Das Oel ist klar löslich in 90-procentigem Alkohol und Aether ohne Fluorescenz. Es ist auch klar löslich in 2 Gewichtstheilen 80-procentigem Spiritus. Die Lösung trübt sich bei Zusatz von 5—6 Theilen 80-procentigem Spiritus, die Trübung verschwindet wieder bei Zusatz von absolutem Alkohol. Die beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Verseifungslauge enthält Essigsäure und Benzoësäure. Das neutrale Verseifungsproduct giebt bei Zusatz von Pikrinsäure keinen rothen Niederschlag, auch eine durch Destillation des neutralen Verseifungsproductes erhaltene, bei 230—270° siedende Fraction wird zwar bei Einwirkung von Pikrinsäure roth gefärbt, aber der bei Zusatz von Petroläther ausfallende Niederschlag giebt beim Erwärmen mit Soda-lösung keinen Indolgeruch.

8 g des durch Destillation von »Jasmin pur« erhaltenen ätherischen Jasminblüthenöls wurden im Vacuum bei 5 mm Druck fractionirt und folgende Fractionen aufgefangen:

1. 0.3 g Aether und Wasser.
2. 2.2 g Siedepunkt 70—90° bei 5 mm. Sp. Gew. 0.900 bei 15°.
3. 0.6 g » 90—115 » »
4. 0.7 g » 115—130 » »
5. 2.0 g » 130—160 » »
- 1.9 g Rückstand.
- 0.3 g Verlust.
- 8.0 g.

Sämmtliche Fractionen zeigten ebenso wie das rohe Oel keine Fluorescenz, auch nicht in Lösung.

Die Fraction 2 wurde nach dem früher angegebenen Verfahren¹⁾ durch Oxydation mit Permanganat auf den Gehalt an Benzylacetat geprüft. Es wurden ca. 5 g Kaliumpermanganat bis zum Bestehenbleiben der Rothfärbung verbraucht. Leider trat bei dieser Operation ein Materialverlust ein, sodass die Gegenwart des Benzylacetats nur durch den Geruch constatirt werden konnte, die quantitative Bestimmung aber vereitelt wurde. In der Oxydationslösung war Benzoësäure nachweisbar.

Die Fractionen 2, 3 und 4 wurden jede für sich mit Pikrinsäure nach dem früher²⁾ beschriebenen Verfahren auf Indol geprüft. Der für die Gegenwart von Indol charakteristische, rothe Niederschlag entstand nicht. Auch wurde beim Zerlegen des mit Petroläther ausgefallenen Niederschlags mit Sodalösung keine Spur eines Indolgeruches beobachtet, während ein mit 1 cem ätherischem Jasminblüthenöl aus

¹⁾ Diese Berichte 32, 775.

²⁾ Diese Berichte 32, 2612.

Jasminpomade¹⁾ angestellter Vergleichsversuch den früheren Untersuchungen entsprechend ein rothes Pikrat und beim Zerlegen relativ reichliche Mengen Indol ergab.

Beim Verdampfen der bei den Untersuchungen der Fractionen 2, 3 und 4 auf Indol erhaltenen Petrolätherlösungen wurden zusammen 3.2 g Oel erhalten, welches die Verseifungszahl 112 zeigte. Die Verseifungslauge enthielt Essigsäure und Benzoësäure. Das neutrale Verseifungsproduct zeigte einen sehr starken Jasmongeruch. Wegen der geringen Menge wurde eine Isolirung des Jasmons²⁾ nicht vorgenommen.

Die Resultate der Untersuchung des aus »Jasmin pur« gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöls eollen mit grösseren Mengen Material controllirt werden. Jedenfalls ergibt schon diese vorläufige Untersuchung die interessantesten Resultate.

1. Die Ausbeute von 25 pCt. ätherischem Oel bei der Destillation von »Jasmin pur« ergibt zusammen mit den obigen Angaben des Hrn. Pillet das Resultat, dass ca. 5600 kg Jasminblüthen nothwendig sind, um durch Extraction derselben 1 kg ätherisches Jasminblüthenöl zu erzeugen. Bei der Enfleurage werden nach früheren³⁾ und neueren Ermittlungen aus 1000 kg Jasminblüthen mehr als 1 kg ätherisches Oel erhalten. Bei der 24 Stunden dauernden Enfleurage produciren also die Jasminblüthen ca. sechsmal soviel ätherisches Oel, als sie bei Vornahme der Extraction enthielten. Bezüglich der Jasminblüthen dürften daher die Darlegungen von Passy wohl zutreffend sein⁴⁾.

2. Die Eigenschaften des durch Extraction und des durch Enfleurage gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöles zeigen ziemlich grosse Unterschiede (vgl. insbesondere den Estergehalt und das spec. Gewicht). Das ätherische Oel muss also nach dem Abpflücken der Blüthe wesentliche Veränderungen, insbesondere auch bezüglich des Estergehaltes, erleiden. Die auf den Estergehalt bezüglichen, quantitativen Bestimmungen können erst mit grösseren Materialmengen vorgenommen werden.

3. Das durch Extraction von reinen Jasminblüthen gewinnbare ätherische Oel enthält keinen Anthranilsäuremethylester, wie sich aus der Nichtfluorescenz des Rohöles und der Fractionen ergibt. Wahrscheinlich stammt der geringe Gehalt des aus Jasminpomade isolirten ätherischen Jasminblüthenöls⁵⁾ aus Orangenblüthen her, welche bei der Vorbereitung des Enfleuragefettes [angeblich zur Ver-

¹⁾ Diese Berichte 32, 567.

²⁾ Diese Berichte 32, 2618.

³⁾ Diese Berichte 32, 574.

⁴⁾ Ueber die analogen Untersuchungen mit Orangenblüthen soll später berichtet werden.

⁵⁾ Diese Berichte 32, 2616.

deckung des Fettgeruches] benutzt werden. Bei den Pomaden, welche zu meinen früheren Versuchen verwendet worden sind, war die Menge Orangenblüthen $\frac{1}{30}$ der zur Enflourage benutzten Mengen Jasminblüthen. Offenbar wird durch diese geringen Mengen Orangenblüthen eine wesentliche Aenderung der Eigenschaften des ätherischen Jasminblüthenöles nicht bewirkt, wie schon die auffallende Constanz der Eigenschaften des ätherischen Jasminblüthenöles aus Pomaden verschiedener Fabrication und verschiedener Jahre beweist. Aber bei dem verhältnissmässig grossen Gehalt der Orangenblüthen an Anthranilsäuremethylester¹⁾ kann die geringe Menge Anthranilsäuremethylester in der Jasminpomade wohl von der Vorbereitung des Enflouragefettes herrühren. Bei der bevorstehenden Jasminernte soll die Frage, ob bei der Enflourage von reinen Jasminblüthen (ohne jeden Zusatz von Orangenblüthen) etwa geringe Mengen Anthranilsäuremethylester dennoch entstehen, eingehender geprüft werden²⁾.

4. Das interessanteste Resultat der Untersuchung des durch Extraction gewonnenen ätherischen Jasminblüthenöles ist die vollständige Abwesenheit von Indol. Hierfür kann wohl keine andere Erklärung gefunden werden, als dass

das Indol in den Jasminblüthen erst entsteht, nachdem die Blüthen abgepflückt sind.

Man könnte den Einwurf machen, dass auch das Indol, wie der Anthranilsäuremethylester aus den Orangenblüthen stammen könnte. Nach den im hiesigen Laboratorium³⁾ früher vorgenommenen Bestimmungen enthält gesättigte Orangenpomade selbst aber nur sehr geringe Mengen Indol. Es ist daher unmöglich, dass der relativ grosse Gehalt der Jasminpomade an Indol von den kleinen Mengen Orangenblüthen stammen kann.

Die beiden Thatsachen, dass einerseits die Extracte der Jasminblüthen weit weniger ätherisches Oel enthalten, als die Pomaden, welche aus derselben Blüthenmenge durch Enflourage gewonnen werden, dass andererseits in den Jasminpomaden verhältnissmässig reichliche Mengen Indol vorkommen, in den Extracten dagegen nicht, sind vielleicht die Erklärung dafür, dass in der Parfümeriepraxis die Jasminpomaden den Blüthenextracten vorgezogen werden. Die Letzteren haben, obwohl sie qualitativ sehr feine Producte sind und nach einem

¹⁾ Walbaum, Journ. für prakt. Chem. [2] 59, 350, und diese Berichte 32, 1512; H. und E. Erdmann, diese Berichte 32, 1213.

²⁾ Die Firma Pilar frères in Grasse hat der Firma Heine & Co. das zu dieser Untersuchung nöthige Material in entgegenkommender Weise zugesagt.

³⁾ Ueber diese Untersuchungen soll später im Zusammenhang berichtet werden.

einfacheren Verfahren gewonnen werden, den Pomaden gegenüber keine Vortheile, weil die Ausnutzung des theuren Blütenmaterials obiger Berechnung entsprechend bei der Enfleurage viel rationeller ist, als bei der Extraction.

Auch der Indolgehalt macht die Pomade für den Parfümeur werthvoller. Die alkoholischen Auswaschungen der Jasminpomaden (Jasmin-extraits) finden bekanntlich ihre Hauptanwendung darin, dass sie zu Parfümmischungen zugesetzt werden, um den Gemischen eine gewisse Abrundung und Frische zu ertheilen. Nun hat aber, wie ich bereits früher¹⁾ dargelegt habe, gerade das Indol die Eigenschaft, den manchmal etwas stumpf riechenden Riechstoffmischungen einen frischen, natürlichen Geruch zu verleihen, weil der Geruch des sehr sorgfältig gereinigten Indols flüchtig, frisch und durchdringend ist. Der Indolgeruch ist aber auch sehr lange haftend, und das Indol wirkt daher als sehr gutes Fixirmittel.

Ich will an dieser Stelle auf die Wichtigkeit der Thatsache, dass das Indol erst in den abgepflückten Jasminblüthen sich entwickelt, insbesondere für die physiologischen Vorgänge in der Blüthe vorläufig nicht näher eingehen, da ich diese Studien zunächst mit anderen Blüthen, z. B. auch Orangenblüthen, fortzusetzen gedenke.

Leipzig, den 28. Mai 1900. Chem. Laborat. von Heine & Co.

254. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

L. Die drei Natriumnitrophenolate.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.)

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Derivate des Orthonitrophenols²⁾).

K. Auwers und K. Haymann³⁾ war es nicht gelungen, die Natriumverbindung des *o*- und *p*-Nitrophenols mit Monochlor- oder Dichlor-Essigester in gewünschter Weise in Reaction zu bringen. In den folgenden Versuchen wurde das nach Fritzsche⁴⁾ dargestellte, bei 120–130° getrocknete Natriumsalz in fein gepulvertem Zustand verwendet. 8.05 g gaben mit 9.05 g Brompropionsäureäthylester nach 4 Stunden Wasserbadhitze nur 2.13 pCt. Umsetzung, mit den homologen Bromfettsäureestern gar keine. Dagegen waren die Umsetzungen von 33.2 g mit 74 g Brompropionsäure- (A), 80 g Brombuttersäure- (B),

¹⁾ Diese Berichte 32, 2612.

²⁾ Vorläufige Mittheilung: diese Berichte 27, 1494.

³⁾ l. c. 27, 2802.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 110, 153.

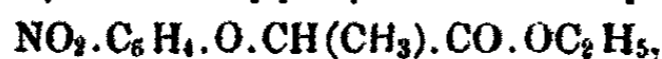
80 g Bromisobuttersäure- (D), 88 g Bromisovaleriansäure-Aethylester (D) nach 4 Stunden bei 160° erkennbar. Eine Gewichtsabnahme der Reaktionsmasse war nicht zu beobachten. Die Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle enthalten.

| | A | B | C | D |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|
| NaBr } ber. | 20.6 g | 20.6 g | 20.6 g | 20.6 g |
| } gef. | 20.5 g | 28.1 g | 30.89 g | 30.5 g |
| Proc. Br statt 77.67 | 77.25 | 20.2 | 5.7 | 6.4 |
| Mithin NaBr | 20.89 g | 7.3 g | 2.27 g | 2.51 g |
| Proc. der Umsetzung | 99 | 35 | 11 | 12 |
| Rohöl } ber. | 85.58 g | 91.6 g | 91.6 g | 99.6 g |
| } gef. | 89 g | 87.85 g | 88.09 g | 83.83 g |
| —100° | 5.21 | 7.39 | 12.45 | 8.08 |
| 100—110° | 0.4 | 0.8 | 1.3 | 0.25 |
| 110—120° | 0.32 | 0.63 | 1.03 | 0.8 |
| 120—130° | 0.35 | 0.8 | 1.0 | 0.38 |
| 130—140° | 0.59 | 0.55 | 1.45 | 0.42 |
| 140—150° | 0.75 | 0.8 | 1.95 | 0.7 |
| 150—160° | 6.60 | 1.08 | 10.5 | 0.52 |
| 160—170° | 10.86 | 3.06 | 45.2 | 5.0 |
| 170—180° | 5.6 | 41.43 | 5.15 | 4.52 |
| 180—190° | 4.56 | 11.7 | 1.0 | 52.87 |
| 190—200° | 3.6 | 4.43 | 0.79 | 5.86 |
| Rückstand | 48.43 | 14.25 | 4.89 | 3.97 |
| Destilliert bei | 9 mm | 12 mm | — | — |
| —100° | 4.4 | 1.74 | — | — |
| 100—110° | 0.39 | | — | — |
| 110—120° | 0.5 | 0.27 | — | — |
| 120—130° | 0.7 | | — | — |
| 130—140° | 0.68 | 0.24 | — | — |
| 140—150° | 0.2 | | — | — |
| 150—160° | 0.35 | 0.23 | — | — |
| 160—170° | 0.30 | | — | — |
| 170—180° | 0.35 | 0.15 | — | — |
| 180—190° | 0.3 | 0.13 | — | — |
| 190—200° | 4.2 | 0.8 | — | — |
| 200—210° | 35.87 | 8.8 | — | — |
| 210—220° | | 1.1 | — | — |
| Rückstand | 1.2 | 0.65 | — | — |
| Verlust | 1.72 | 1.07 | 1.38 | 0.96 |

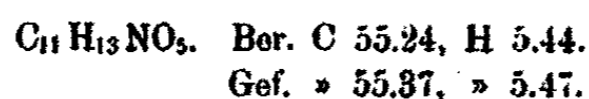
Die Tabelle lehrt Folgendes: Brompropionsäureester setzt sich in normaler Weise um. Brombuttersäureester liefert ein Gemisch aus Bromnatrium und unzersetztem Nitrophenolnatrium. Entsprechend dem geringen Umsatz (35 gegen 99 pCt.), ist auch die Hauptfraction des Verkettungsproductes geringer (8.8 g gegen 35.87 g). Die beiden Bromisofettsäureester setzen sich so unbedeutend um, dass von einer

quantitativen Fractionirung der Verkettungsproducte abgesehen werden musste. Nebenreactionen finden nicht statt: neben unzersetztem Nitrophenolnatrium enthalten die Fractionen bei 200° an der Luft die nicht in Reaction getretenen Mengen des Bromisobuttersäure- (110—200°: 69.37 g, angewandt 80 g) und Bromisovaleriansäure-Aethylesters (110—200°: 70.82 g, angewandt 88 g). Die HHru. stud. Fränkel und Gohs studirten die folgenden Verbindungen:

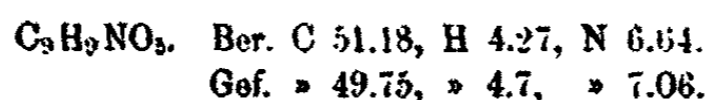
o-Nitrophen- α -oxypropionsäureäthylester.



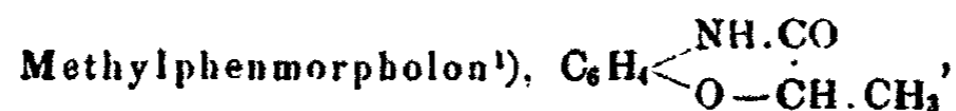
krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Schüppchen, aus starkem in laugen Nadeln. Auch aus dem Schmelzfluss erstarrt er zu Nadeln; Schmp. 48°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser. Aus der Eisessiglösung scheidet Wasser den Ester wieder ab.



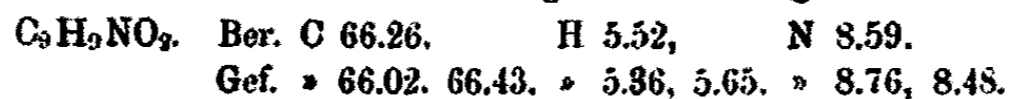
Die Verseifung mit concentrirter Kalilauge verlief glatt. Die Säure wurde aus Benzol unter Zusatz von Aceton, zuletzt aus heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, umkrystallisirt. Schwach gelblich gefärbte Nadeln, Schmp. 157—159°, schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem und heissem Benzol und Ligroin, löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform.



Die Reduction des Esters (20 g) mit Salzsäure (270 ccm, spec. Gewicht 1.11) und Zinkstaub (65 g) unter Zusatz von etwas Alkohol war nach 2—3 Stunden beendigt. Das obenauf schwimmende Harz wurde rasch abgeschöpft; das beim Erkalten der Reaktionsmasse sich Ausscheidende wurde mehrfach aus 40-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Weitere Antheile lassen sich durch Ausschütteln mit Aether gewinnen. Das



krystallisirt in kleinen Nadeln, Schmp. 143—144°, die in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind, weniger leicht in kaltem Benzol und Ligroin. In concentrirten Säuren ist der Körper gleichfalls löslich und wird durch Kalilauge wieder ausgeschieden.



¹⁾ Vergl. diese Berichte 83, 930.

o-Nitrophen- α -oxybuttersäureäthylester,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Krystallart und Löslichkeit ähnlich der Propionverbindung.
 Schmp. 40° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Ber. C 56.92, H 5.98, N 5.58.

Gef. » 57.07, » 5.99, » 5.61, 5.70.

Die Verseifung verlief glatt. Die Säure wurde aus heissem Benzol, zuletzt aus heissem Wasser unter Alkoholzusatz umkrystallisiert. Schwach gelbliche Blättchen, Schmp. $99-101^\circ$, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, Benzol, Ligroin, ferner in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_5$. Ber. C 53.33, H 4.88, N 6.34.

Gef. » 53.47, » 5.38, » 6.55.

Die Reduction des Esters führte unter Einhaltung der oben für die Propionverbindung angegebenen Verhältnisse nicht zu einem einheitlichen Product.

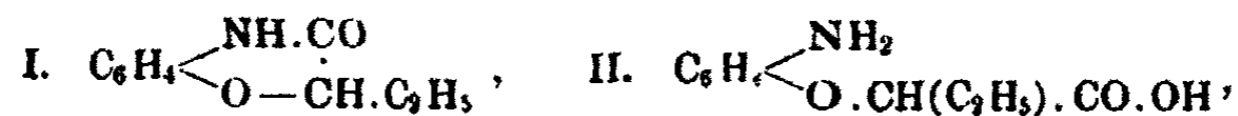
Da die Analyse des zwischen $114-120^\circ$ schmelzenden Körpers:

I. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_5$. Ber. C 67.79, H 6.21.

II. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_5$. » » 61.53, » 6.67.

Gef. » 62.54, » 5.46,

es nicht unmöglich erscheinen liess, dass hier der Ringschluss schwieriger eintrat, mithin ein Gemisch des Morpholons (I) mit der Säure (II) vorlag:



wurde die Substanz mit Sodalösung gekocht, der Rückstand heiss abfiltrirt und gewaschen. Er schmolz bei $143-146^\circ$. Aus dem Filtrat setzten sich weitere Mengen von gleichem Schmelzpunkt ab. Alle diese Antheile wurden vereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie schmolzen schliesslich constant von $144-146^\circ$ und stellten farblose, zu undurchsichtigen Warzen vereinigte Nadeln dar.

Nach der Analyse liegt hier ein



vor.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$. Ber. C 56.73, H 4.72, Cl 16.74.

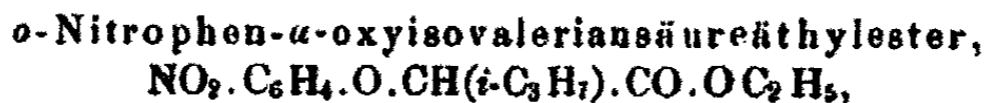
Gef. » 57.22, » 5.29, » 16.31.

Die Einwirkung der Nitrogruppe auf die Salzsäure hatte demnach Chlorirung bewirkt¹⁾. Aus der sodahaltigen Mutterlauge dieses Körpers krystallisirten niedriger schmelzende Antheile, die bei $86-96^\circ$ schmolzen und chlorfrei waren. Sie dürften das chlorfreie Morpholon enthalten. Der Ringschluss scheint hier nicht so glatt einzutreten,

¹⁾ Vergl. L. Duparc, diese Berichte 20, 1944.

wie bei der Propionverbindung. Als eine andere Menge Nitroester weniger lange reducirt wurde, entstand ein bei 97° schmelzender Körper, dessen Analysenwerthe besser zur Säure (s. o. II) als zum Morpholon stimmen: gef. C 66.34, H 6.1 pCt.

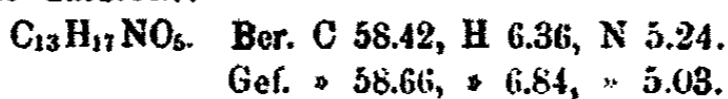
Da nach den oben mitgetheilten Verkettungsversuchen keine Aussicht war, den *o*-Nitrophen- α -oxyisobuttersäureester zu gewinnen, wurde noch untersucht, ob in den allerdings sehr geringen Mengen höher siedender Antheile der Umsetzung von *o*-Nitrophenolnatrium mit α -Bromisovaleriansäureäthylester wirklich das normale Verkettungsproduct:



vorhanden war. Es wurden 35 g Nitrophenolnatrium mit 88 g Bromisovaleriansäureäthylester 24 Stunden (Oelbad 190—200°) erhitzt. Durch Zuhülfenahme von Aether wurde vom Bromnatrium getrennt, die Aetherlösung wurde zur Entfernung freigewordenen Nitrophenols mit verdünnter Natroulauge geschüttelt, geschieden, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Erhalten 21 g Bromnatrium (ber. 22.4 g); Rohester 67 g; Verlust an *o*-Nitrophenol sowie beim Scheiden der Emulsion: 76 g. Von den 67 g gingen an der Luft bei 200° 49.5 g über, der Rest betrug 13.0 g; Verlust 4.5 g (Aether). Der Vorlauf wurde erst von 10 zu 10°, dann von 5 zu 5° destillirt. Er bestand aus einem Gemisch von Dimethacrylsäureäthylester (Sdp. 151°)¹⁾ und α -Bromisovaleriansäureäthylester (Sdp. 185—189°).

| | | | | | |
|----------|-----|----------|-----|-----------|-----|
| —150° | 3.5 | 165—170° | 5.8 | 185—190° | 5.6 |
| 150—155° | 1.4 | 170—175° | 5.4 | Rückstand | 0.5 |
| 155—160° | 3.9 | 175—180° | 7.8 | Verlust | 0.8 |
| 160—165° | 4.6 | 180—185° | 8.2 | | |

Der Nachlauf ergab schliesslich eine bei 8 mm von 198—208° siedende, braune, dicke, ölige Flüssigkeit, die der Analyse nach den gesuchten Ester darstellt:



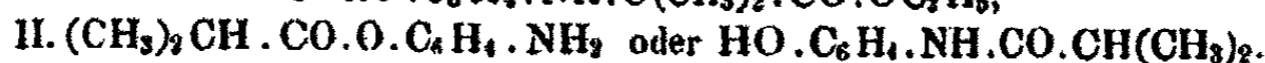
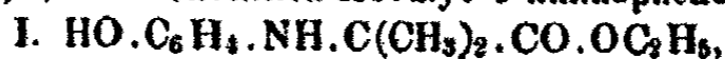
Die Verseifung führte zu einer zähflüssigen, dunkelgefärbten Masse, die nach längerem Durchrühren wachsig erstarrte. Sie wurde mit Ligroin behandelt, wobei ein Theil der Schmiere in Lösung ging. Der Rückstand wurde in Alkohol und Wasser gelöst. Nach längerem Stehen in der Kälte schieden sich lange Nadeln ab (wenig) neben Oel. Letzteres wurde allmählich fest. Schliesslich gelang es, durch langsames Verdunsten einer kalt hergestellten Ligroin-Aether-Lösung, die Säure in wenig gefärbten, radial geordneten Nadeln vom

¹⁾ M. Weiny, Ann. d. Chem. 281, 252.

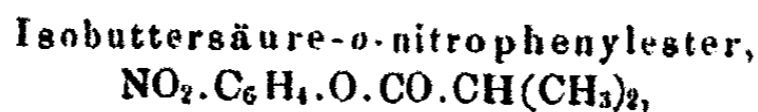
Schmp. 83—85° zu erhalten, deren Menge aber zur Analyse nicht ausreichte.

Der hindernde Einfluss der Orthonitrogruppe zeigte sich noch bei einer anderen Reaction, die hier angeführt werden soll.

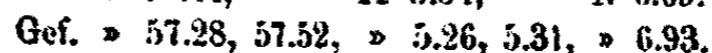
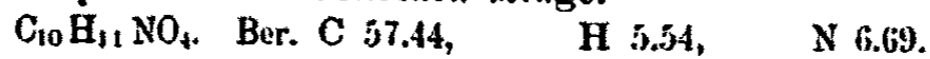
Es ist früher¹⁾ mitgetheilt worden, dass *o*-Amidophenol mit α -Bromisobuttersäureäthylester anomal reagirt und dass statt der Verbindung I, wahrscheinlich Isobutyryl-*o*-aminophenol (II) entsteht.



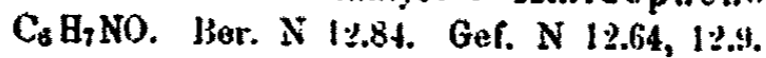
Um behufs eventueller Identificirung den ersten der sub II formulirten Körper darzustellen, liess Hr. stud. P re edit Isobutyrylchlorid auf trocknes Orthonitrophenolnatrium einwirken. Während ein Parallelversuch mit Acetylchlorid sofortige Umsetzung ergab, indem die rothe Farbe des Natriumsalzes verschwand, reagirte Isobutyrylchlorid bei 15° fast garnicht. Es wurden daher die in 100 ccm Benzol gelösten 10.59 g des letzteren Chlorids mit 16.1 g *o*-Nitrophenolnatrium 2 $\frac{1}{2}$ —3 Stunden am Rückflusskühler unter Chlorcalciumverschluss gekocht. Die rothe Farbe war verschwunden. Die Benzol-lösung wurde vom Chlornatrium durch Filtration getrennt, dann mit verdünnter Salzlösung geschüttelt, geschieden, mit Natriumsulfat getrocknet, bei 100° an der Luft und dann im Vacuum destillirt. Der Vorlauf (120—140°) enthielt Orthonitrophenol. Die Hauptfraction stellt den



dar. Gelbes, ziemlich dünnflüssiges Oel, Sdp. 163—164° bei 9 mm. Ausbeute 80 pCt. der theoretischen Menge.



Um die Nitrogruppe zur Amidogruppe zu reduciren, wurde activirtes Aluminium angewendet. In alkoholischer Lösung trat keine Einwirkung ein, auf tropfenweisen Wasserzusatz schied sich nach mehreren Stunden ein dunkelbrauner Körper ab, der, aus heissem Alkohol und aus Benzol umkrystallisirt, bei 260° schmolz und vermuthlich ein Azoderivat ist. Versuche mit Eisessig und Zink, bezw. Natriumamalgam führten zu verschieden roth gefärbten Körpern, die näher untersucht wurden. Als schliesslich mit Zinn und concentrirter Salzsäure langsam reducirt, die Masse mit Soda übersättigt und mit Aether extrahirt wurde, resultirten dunkelbraune Tafeln, die, durch Umkrystallisiren aus Aceton und Ligroin entfärbt und gereinigt, bei 170° schmolzen und nach der Analyse *o*-Amidophenol sind.



Es war also bei der Reduction gleichzeitig Verseifung eingetreten.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2528.

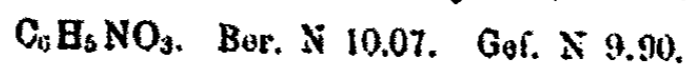
Derivate des Meta-Nitrophenols.

Die Natriumverbindung¹⁾ wurde aus Natriumäthylat und einer alkoholischen Lösung des Phenols hergestellt. Da sie mit Brompropionsäureester bei 100° nur 1.3 pCt. Umsetzung gab, wurden die Vergleiche bei 160° nach vierstündigem Erhitzen vorgenommen. — Die erhaltenen Salze, mittels Aether (bei C II mittels Aceton) vom Oel getrennt, erwiesen sich als viel reicher an Bromnatrium als die oben beim Orthonitrophenol aufgeführten. 32.2 g Natriumnitrophenolat sollten bei 100 pCt. Umsetzung 20.6 g Bromnatrium geben.

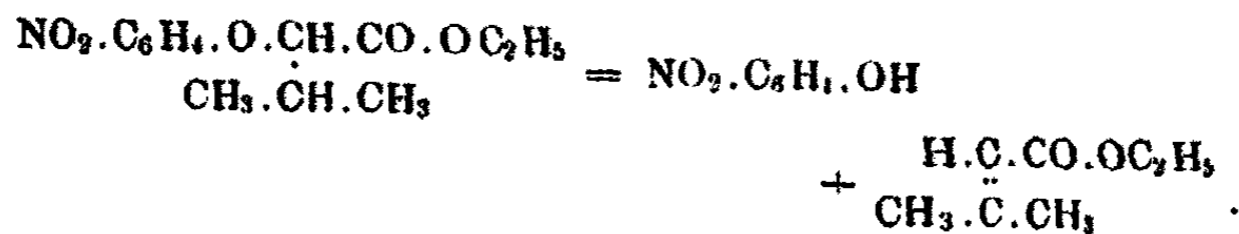
| | A | B | C | | D |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|--------|
| | | | I | II | |
| NaBr Gef. | 20.18 g | 20.39 g | 19.44 g | 19.77 g | 21.0 g |
| Proc. Br statt 77.67 | 75.58 | 76.1 | 73.58 | 77.91 | 72.67 |
| Proc. der Umsetzung | 97 | 97 | 96 | 97 | 95 |
| Roböl berechnet | 85.58 | 91.6 | 91.6 g | | 99.6 |
| » gefunden | 89.32 | 97.6 | 109.9 | 109.13 | 106.7 |
| —100° | 6.92 | 8.11 | 19.41 | 13.3 | 6.83 |
| 100—110° | 0.68 | 0.38 | 1.3 | 3.2 | 1.03 |
| 110—120° | 0.46 | 0.73 | 1.13 | 8.1 | 0.83 |
| 120—130° | 0.58 | 0.6 | 1.85 | 2.3 | 0.9 |
| 130—140° | 0.78 | 0.8 | 1.02 | 3.5 | 1.16 |
| 140—150° | 0.8 | 0.85 | 2.06 | 5.35 | 1.28 |
| 150—160° | 9.19 | 1.19 | 10.44 | 10.73 | 1.79 |
| 160—170° | 10.04 | 4.15 | 14.7 | 13.83 | 2.59 |
| 170—180° | 4.1 | 13.25 | 4.0 | 3.23 | 11.03 |
| 180—190° | 1.87 | 6.5 | 3.79 | 2.4 | 16.33 |
| 190—200° | 3.55 | 6.92 | 3.22 | 5.15 | 8.8 |
| Verlust | 1.12 | 1.52 | 1.88 | 0.85 | 1.4 |
| Rückstand | 45.28 | 52.6 | 45.1 | 42.19 | 52.78 |
| Destillirt bei | 7 mm | 5 mm | 4 mm | 25 mm | 6.5 mm |
| —100° | 1.45 | 5.69 | 3.78 | 1.98 | 8.83 |
| 100—110° | 0.37 | 0.8 | 0.28 | | 2.22 |
| 110—120° | 0.23 | 0.51 | | | 1.55 |
| 120—130° | 0.05 | 0.45 | 0.55 | 2.9 | 0.66 |
| 130—140° | — | — | 0.15 | | 0.43 |
| 140—150° | — | — | | 0.05 | 0.57 |
| 150—160° | — | — | 0.3 | | |
| 160—170° | — | — | 28.2 | | 0.19 |
| 170—180° | — | — | | 9.55 | |
| 180—190° | 33.84 | 33.41 | 6.09 | | 20.01 |
| 190—200° | 3.1 | 7.72 | 1.25 | 30.98 | 5.1 |
| 200—210° | 1.05 | 1.23 | 1.3 | 1.2 | — |
| 210—220° | 1.25 | | | — | — |
| Rückstand | 3.28 | 2.3 | 3.4 | 4.49 | 3.2 |
| Verlust | 0.66 | 0.49 | 0.05 | 0.64 | 0.17 |

¹⁾ P. Alexejew und E. Werner, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 21, 479.

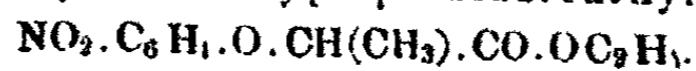
Aus der Fraction 170–180° bei 6.5 mm von D war viel, aus 180–190° wenig *m*-Nitrophenol, Schmp. 96°, zu isoliren.



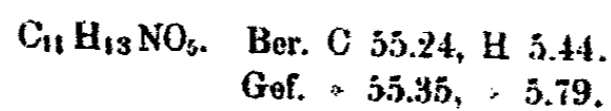
Es muss mithin bei der Umsetzung oder bei der Destillation eine Spaltung eingetreten sein:



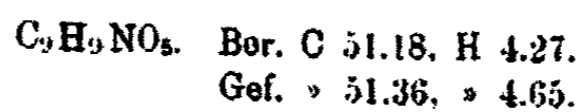
m-Nitrophen- α -oxypropionsäureäthylester,



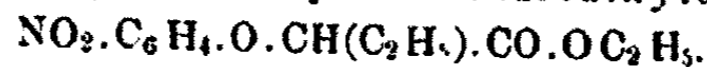
Bräunliches, schweres Oel von stechendem, zwiebelartigem Geruch. Auch im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirbar. Sdp. 187° bei 7 mm; 295–296° bei 769 mm.



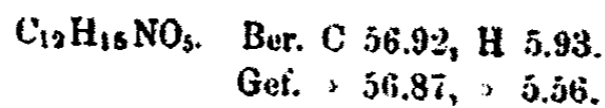
Die Verseifung ging glatt. Die Säure stellt gelbe Nadelchen dar, Schmp. 107–110°. Löslich in Wasser und Ligroin. Zersetzt sich allmählich an der Luft.



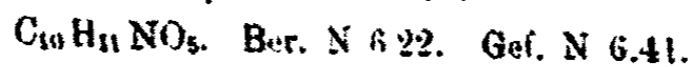
m-Nitrophen- α -oxybuttersäureäthylester,



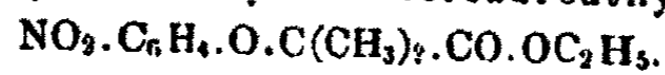
Gelbes Oel. Sdp. 184.5° bei 5 mm. Zersetzt sich auch beim Destilliren im Vacuum theilweise. Geruch dem vorigen Ester ähnlich.



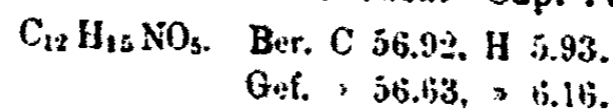
Die Säure krystallisirt aus Aether-Ligroin in schwach gelb gefärbten Nadelaggregaten, die an Kiefernzweige erinnern und sich an der Luft zersetzen. Schmp. 94.5–95.5°.



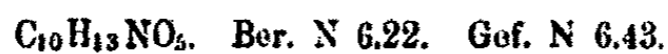
m-Nitrophen- α -oxyisobuttersäureäthylester,



Gelbes Oel, zwiebelähnlicher Geruch. Sdp. 175.8 bei 5 mm.

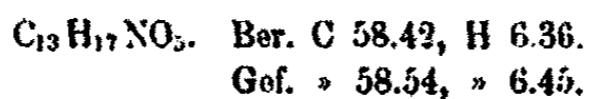


Die Säure krystallisirt aus Aether-Ligroin in schönen, gelb gefärbten, prismatischen Nadeln, die sich an der Luft zersetzen. Schmp. 97.7—98°.

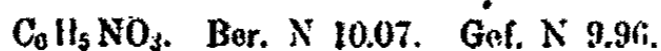


m-Nitrophen- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(i\text{-C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5.$

Gelbbraunes Oel, Sdp. 187° bei 6.5 mm.



Bei der Verseifung trat *m*-Nitrophenol, Schmp. 96°, auf, welches durch Wasserdampf aus der Rohsäure abgetrieben wurde.



Die *m*-Nitrophenoxyisovaleriansäure selbst fiel aus der eingeeengten Natriumsalzlösung als Oel aus, das nach längerem Stehen grösstentheils erstarrte.



Auf Thon vom Oel befreit und aus Ligroin umkrystallisirt, erschien die Säure in farblosen, langen Nadeln, vom Schmp. 82°, schwer löslich in Ligroin, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol. Natronlauge löst die Säure ohne Gelbfärbung (Abwesenheit von Nitrophenol).

Derivate des *p*-Nitrophenols.

Die Natriumverbindung, von Fritzsche¹⁾ in wässriger Lösung hergestellt und durch Aussalzen gewonnen, wurde bequemer durch Zusammengiessen einer Lösung von Nitrophenol in 96-procentigem Alkohol und einer gleichen Natriumhydroxydlösung dargestellt. Das im Exsiccator getrocknete Salz stellt gelbe Krystalle dar, die 4 Mol. Wasser enthalten:



Bei 120° wird das Salz wasserfrei und zeigt die von Fritzsche angeführte ziegelrothe Farbe. — 32.2 g, aus Natriumäthylat und Nitrophenol durch Erhitzen im Vacuum und Waschen mit Aether gewonnen (Ausbeute theoretisch), wie bei den isomeren Nitrophenolen umgesetzt, ergaben folgende Zahlen nach 4 Stdn. bei 160°. (In Ligroin, Sdp. 65—70°, war bei Brompropionsäureester keine Umsetzung eingetreten.)

¹⁾ Ann. d. Chem. 110, 156.

| | A | B | C | D |
|----------------------|---------|--------|---------|--------|
| NaBr gef. | 20.2 g | 23.7 g | 28.25 g | 30.6 g |
| pCt. Br. statt 77.67 | 70.27 | 28.5 | 10.2 | 7.8 |
| » Umsetzung | 92 | 42 | 18 | 15 |
| Rohöl berechnet | 85.58 g | 91.6 g | 91.6 g | 99.6 g |
| » gefunden | 87.28 | 93.1 | 92.48 | 95.67 |
| -100° | 7.93 | 13.57 | 9.62 | 8.45 |
| 100-110° | 0.7 | 0.91 | 0.75 | 0.96 |
| 110-120° | 0.6 | 0.74 | 0.5 | 0.95 |
| 120-130° | 0.39 | 0.76 | 0.67 | 0.94 |
| 130-140° | 0.9 | 0.65 | 0.56 | 1.3 |
| 140-150° | 0.55 | 1.47 | 0.74 | 1.98 |
| 150-160° | 13.45 | 9.85 | 0.89 | 10.2 |
| 160-170° | 15.95 | 8.93 | 3.68 | 45.43 |
| 170-180° | 4.1 | 5.07 | 36.6 | 3.65 |
| 180-190° | 2.03 | 2.88 | 10.53 | 1.5 |
| 190-200° | 2.34 | 2.1 | 8.64 | 1.85 |
| Verlust | 1.66 | 2 | 1.52 | 1.61 |
| Rückstand | 36.68 | 44.17 | 22.78 | 7.6 |
| Destillirt bei | 4 mm | 3 mm | 10 mm | — |
| -100° | 0.85 g | — | 2.83 | — |
| 100-110° | — | — | — | 2.51 g |
| 110-120° | — | 1.3 | — | 0.17 |
| 120-180° | — | — | — | 0.33 |
| 180-190° | 0.4 | 31.73 | 0.15 | — |
| 190-200° | 28.84 | 4.17 | 0.5 | — |
| 200-210° | 2.09 | — | 15.42 | — |
| 210-220° | 1.54 | — | 1.4 | — |
| Rückstand | 2.77 | 4.9 | 2.33 | — |
| Verlust | 0.19 | 2.07 | 0.15 | — |

Bei D ging von 180-190° sehr wenig Oel über. Der Rest war für die weitere Fractionirung zu gering. Im Kühlrohr hatten sich Krystalle abgesetzt, die als *p*-Nitrophenol erkannt wurden. Die Isolirung des Nitrophenoxyisovaleriansäureesters ist trotzdem bei einer anderen Portion gelungen, wie unten mitgetheilt wird.

Die folgenden Verbindungen wurden von Hrn. stud. Wengel dargestellt.

p-Nitrophen- α -oxypropionsäureäthylester,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Die Hauptfraction erstarrte bald. Umkrystallisiren aus Alkohol lieferte fast farblose, kleine, flechtenartig in einander gewachsene Nadelchen vom Schmp. 59-61.5°; leicht löslich in den organischen Solventien. Sdp. 195.5° bei 4 mm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_5$. Ber. C 55.24, H 5.44, N 5.86.

Gef. » 54.98, » 5.77, » 5.85, 5.86.

Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Aether und heissem Benzol gereinigt. Farblose, verfilzende Nadelchen. Schmp. 142.5—143°. Schwer löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, kaltem Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig.

$C_9H_9NO_5$. Ber. C 51.18, H 4.27, N 6.24.
Gef. » 50.66, 50.88, » 4.85, 4.61, » 6.37.

p-Nitrophen- α -oxybuttersäureäthylester,
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Hellgelbes Oel, Sdp. 207—208° bei 18 mm.

$C_{12}H_{15}NO_5$. Ber. C 56.92, H 5.93, N 5.53.
Gef. » 56.45, 56.65, » 6.09, 6.14, » 5.41.

Die normal verlaufende Verseifung lieferte die aus heissem Wasser in Blättchen, bei langsamem Erkalten in Nadeln krystallisirende Säure, Schmp. 116°. Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem und heissem Schwefelkohlenstoff und Ligroin, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig.

$C_{10}H_{11}NO_5$. Ber. C 53.33, H 4.88, N 6.22.
Gef. » 53.39, » 5.54, » 6.02, 6.04.

γ-Nitrophen- α -oxyisobuttersäureäthylester,
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Die bei 17 mm von 190—205° aufgefangene Fraction wurde zum Theil fest. Die abgezogene und aus Alkohol umkrystallisirte Substanz stellt, aus Benzol umkrystallisirt, Nadeln vom Schmp. 114° dar, die nach der Analyse *p*-Nitrophenol sind.

$C_6H_5NO_3$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.31, 10.0.

Bei der Neudarstellung wurde durch sorgfältiges Fractioniren in der unter 13 mm Druck bei 190° übergegangenen öligen Fraction der gesuchte Ester erhalten.

$C_{12}H_{15}NO_5$. Ber. C 56.92, H 5.93, N 5.53.
Gef. » 56.70, 57.09, » 5.99, 5.93, » 5.63, 5.63.

Die Verseifung ging glatt. Die Säure stellt Prismen dar, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Löslichkeit wie die der vorigen Isomeren.

$C_{10}H_{11}NO_5$. Ber. C 54.90, H 4.88, N 6.22.
Gef. » 53.11, » 5.18, » 6.51.

p-Nitrophen- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(i-C_3H_7) \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Die oben gegebenen quantitativen Ausbeutezahlen veranlassten, dass zur Isolirung des Esters grössere Mengen verarbeitet werden mussten. Hr. stud. Gohs verfuhr dabei folgendermaassen. 35 g Nitrophenolnatrium, 88 g (2 Mol.) Bromisovaleriansäureäthylester

wurden 10 Stdn. im Oelbad (180—190°) erhitzt. Nach den ersten 5 Stdn. hatte sich die breiige Masse zu einem harten Kuchen zusammengeballt, der nach dem Erkalten zerkleinert wurde. Beim weiteren Erhitzen verminderte sich das Volumen des Nitrophenolnatriums, bis schliesslich auf dem Boden pulveriges, weisses Bromnatrium sich gut absetzte. Die überstehende Flüssigkeit wurde mit Aether aufgenommen und zur Entfernung des Nitrophenols (im Vacuum quantitative Destillation) mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether im Wasserbad abdestillirt. Erhalten: 20 g (ber. 22.4 g) Bromnatrium; 77.2 g Roh-ester, mithin entferntes Nitrophenol und Verlust: 25.8 g. Der Vorlauf, an der Luft erst von 10 zu 10°, dann von 5 zu 5° destillirt, ergab Dimethacrylsäureester (Sdp. 151°) und Bromisovaleriansäureester:

| | | | | | |
|----------|-----|----------|------|-----------|------|
| —150° | 3.3 | 165—170° | 4.8 | 185—190° | 11.0 |
| 150—155° | 0.5 | 170—175° | 6.9 | Rückstand | 0.6 |
| 155—160° | 0.6 | 175—180° | 12.8 | Verlust | 1.7 |
| 160—165° | 3.1 | 180—185° | 14.2 | Rohöl | 59.5 |

Der Nachlauf (16 g) ergab bei 10 mm:

| | | | |
|----------|-------|-----------|-------|
| —195° | 1.2 g | 205—215° | 3.5 g |
| 195—205° | 9.7 » | Rückstand | 0.5 » |

Aus der Hauptfraction resultirten schliesslich die Analysenpräparate. I. 5.4 g Sdp. 195—200°; II. 3.9 g Sdp. 200—205°. Gelbe, dickflüssige Oele.

$C_{13}H_{17}NO_5$. Ber. C 58.42, H 6.36, N 5.24.
Gef. » (I) 57.45, (II) 57.78, » 6.44, 6.34, » 5.05 (II).

Die Verseifung mit wässriger Kalilauge lieferte die erwartete Säure, die aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt wurde. Schwach gelb gefärbte Blättchen, Schmp. 134—135°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin sowie in kaltem Benzol, löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform.

$C_{11}H_{13}NO_5$. Ber. C 55.24, H 5.44, N 5.86.
Gef. » 55.36, » 5.88, » 5.74.

Bei einem Theil der im Vorstehenden mitgetheilten Versuche unterstützten mich die HHrn. Dr. Guntrum und stud. Schiemann auf das Beste.

255. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LI. Derivate von gechlorten und gebromten Phenolen und Uebersicht der quantitativen Umsetzungen von Natriumverbindungen einwerthiger Phenole mit α -Bromfettsäureäthylestern.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner).

Die mit Monochlorphenolen, ortho- und para-, angestellten Versuche ergaben anomale Resultate. Der Grund hierfür lag darin, dass die von Schuchardt bezogenen Ausgangsmaterialien nicht rein waren und auch durch fractionirte Destillation nicht zu reinigen waren.

Das Orthochlorphenol erwies sich als ein Gemisch von diesem Phenol mit nicht gechlortem (Cl ber. 27.62; gef. 14.3). Das Verkettungsproduct mit Brompropionsäureäthylester, Fraction 255—256° bei 766.5 mm, ergab C 59.72; H 6.15; ber. C 57.76; H 5.69; die daraus gewonnene Säure, Schmp. 92°, war offenbar durch Phenoxypropionsäure, Schmp. 116°, verunreinigt:

$$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}_3. \text{ Ber. C } 52.94, \text{ H } 4.41.$$

$$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3. \text{ Ber. C } 65.06, \text{ H } 6.03.$$

$$\text{Gef. } \approx 61.89, \approx 5.90.$$

Das sog. Orthochlorphenolnatrium reagierte mit α -Bromisobuttersäureester normal, das Product, Sdp. 247—249° bei 757 mm, war natürlich auch mit Phenoxyisobuttersäureester verunreinigt.

$$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ClO}_3. \text{ Ber. C } 59.88, \text{ H } 6.18.$$

$$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3. \text{ Ber. C } 69.23, \text{ H } 7.69.$$

$$\text{Gef. } \approx 60.57, \approx 6.53.$$

Die durch Verseifung erhaltene Säure, Schmp. 84—86°, ist nach Analysen und Molekular-Gewichtsbestimmung ein Gemisch von *o*-Chlorphenoxyisobuttersäure mit Phenoxyisobuttersäure (Schmp. 98°).

$$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_3. \text{ Ber. C } 55.94, \quad \text{H } 5.13, \quad \text{Cl } 16.55, \quad \text{Mol.-Gew. } 214.4,$$

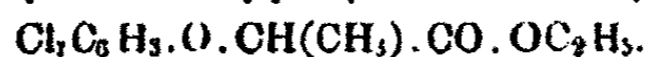
$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3. \text{ Ber. C } 66.67, \quad \text{H } 6.67, \quad \text{Cl } \text{—}, \quad \text{Mol.-Gew. } 180.$$

$$\text{Gef. } \approx 60.25, 60.88, \approx 5.84, 6.12, \approx 8.41, \quad \approx \approx 187, 181.$$

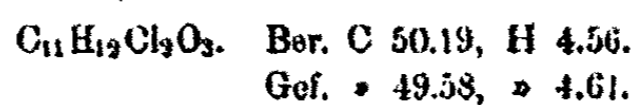
Immerhin zeigen diese von Hrn. stud. Herr durchgeführten Versuche, dass Chlor in der Orthostelle nicht den hindernden Einfluss ausübt wie die Nitrogruppe. Das als Parachlorphenol bezeichnete Präparat enthielt einmal 34.71, von einer anderen Sendung: 39.3—40.7 pCt. Chlor; ber. für Monochlorphenol: 27.6, für Dichlorphenol: 43.7 pCt. Die letztere Beimengung verhinderte die Verkettungen nicht, wie Hr. stud. Jentschmen fand. Die höher sie-

denden Fractionen der Einwirkungsproducte sind fast reine Dichlorphenoxykörper. Die Umsetzungen verliefen normal.

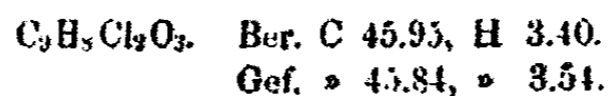
Dichlorphen- α -oxypropionsäureäthylester,



Gelbliches Oel, Sdp. 173—176° bei 12 mm.



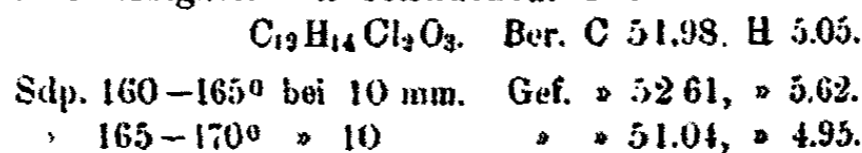
Die Säure krystallisiert aus Aceton in grossen, langgestreckten Prismen, Schmp. 117—118°. Schwer löslich in Wasser, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aceton, Alkohol, Aether, heissem Benzol.



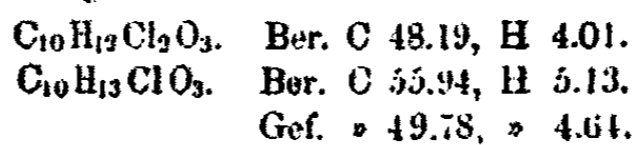
Dichlorphen- α -oxyisobuttersäureäthylester,



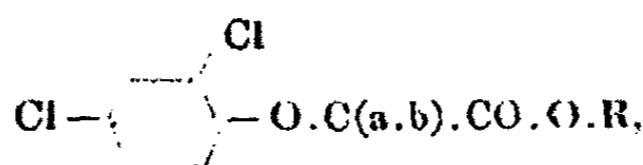
Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch.



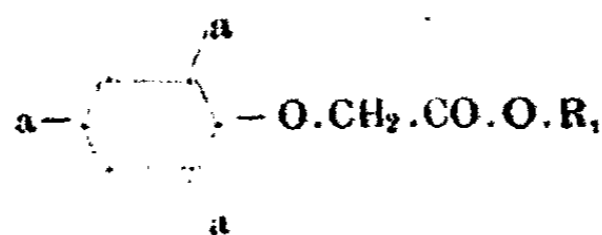
Die durch Verseifung gewonnene, mit Aether ausgeschüttelte Säure hinterließ ölig und ist auch nun nach 5 Jahren nicht erstarrt.



Der Analyse zu Folge besteht die Säure fast nur aus der Dichlorverbindung. In diesem Körper liegen offenbar Derivate des 2,4-Dichlorphenols vor:



sodass auch hier kein hindernder Einfluss des Orthosubstituenten zu Tage trat. Von Hrn. stud. Seyrotschkin wurden die folgenden Derivate des Trichlor- und Tribrom-Phenols,



dargestellt.

20 g Trichlorphenol wurden mit einer 2.3 g Natrium enthaltenden alkoholischen Natriumäthylatlösung im Vacuum bis zum constanten Gewicht erhitzt. Die restirende Masse wurde mit 13 g Monochlor-essigsäureäthylester 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es trat neutrale Reaction ein. Der mit Aether vom Chlornatrium getrennte Ester (ber. 24.9 g) destillirte bei 8 mm in folgenden Fractionen :

80–120°: 0.7 g, 170–185°: 16.6 g,
120–170°: 1.1 „, bei 180°: 5.3 „. Summe 23.7 g.

Die Hauptfraction erstarrte vollständig. Die farblosen Krystalle (Nadelbüschel aus Alkohol) schmelzen bei 41°. (Sdp. 18.0° bei 8 mm). Sie sind nicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ebenso in Aether, Ligroin, Chloroform, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff.

Trichlorphenoxyessigsäureäthylester,
 $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_3$. Ber. C 42.83, H 3.17.
Gef. » 42.80, » 3.11.

Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, verfilzten, farblosen Nadelchen, Schmp. 177°, die in Wasser, Ligroin, Schwefelkohlenstoff auch in der Hitze, in kaltem Benzol und Chloroform schwer, in Aether, Aceton und heissem Alkohol leicht löslich sind.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$. Ber. C 37.57, H 1.96.
Gef. » 37.90, » 2.26.

Tribromphenoxyessigsäureäthylester,
 $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

Der analog dem vorigen Ester dargestellte Körper hinterbleibt aus der ätherischen Lösung krystallinisch. Aus Ligroin bildeten sich farblose Nadeln, Schmp. 81°.

Löslich in Alkohol, Aether, besonders in der Hitze, ferner in kaltem Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

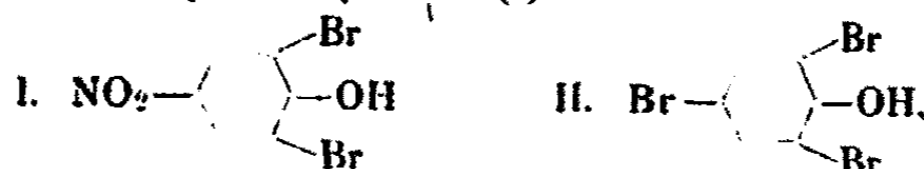
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}_3$. Ber. C 28.78, H 2.15.
Gef. » 28.92, » 2.22.

Die Säure wurde aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt. Nadeln, Schmp. 200°. Schwer löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroin auch in der Hitze, wenig löslich in kaltem Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, besonders in der Wärme.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_3$. Ber. C 24.68, H 1.28.
Gef. » 25.54, » 1.49.

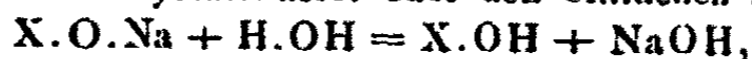
Ganz anders als die Trihalogenphenole verhält sich Trinitrophenolnatrium (Pikrat). Dasselbe trat unter keinen Umständen mit Brompropionsäureester in Reaction.

K. Anwers und K. Haymann¹⁾ haben eine glatte Umsetzung erzielt durch die Combination von Natriumäthylat-Lösung mit *o*-Bromphenol und Monochloroessigester, während dieser Ester sich mit dem *o,o*-Dibrom-*p*-nitrophenol (I):



nicht verketteten liess. Nach dem oben mitgetheilten Verhalten des Tribromphenols (II) kann der hindernde Einfluss nicht von den beiden *o*-Substituenten ausgeübt worden sein, sondern die Schuld muss an der Nitrogruppe liegen. Dass nitrierte Phenole das Natrium sehr fest halten, ist leicht verständlich. Besondere Versuche haben ergeben, dass Natrium-ortho-, -meta- und -para-Nitrophenolat mit α -Brompropionsäureester bei 70° nur eine minimale Umsetzung zeigten: 0–2 pCt. Das Natriumortho-phenolat reagirte ferner bei 100° weder mit α -Brombuttersäure-, noch mit Bromisobuttersäure- und Bromisovaleriansäureäthylester. Die Natriumnitrophenolate sind auch die einzigen unter den von mir bisher untersuchten Phenolaten, die luftbeständig sind. Nachdem nunmehr die Verkettungen der einwerthigen Phenole abgeschlossen sind, will ich in der folgenden Zusammenstellung zeigen, wie das Verhältniss der relativen Beständigkeit sich herausgestellt hat und in welche Skala die einzelnen Phenole sich einreihen lassen.

Die Luftbeständigkeit wurde in der Weise ermittelt, dass eine abgewogene Menge (ca. 1 g) des reinen feingepulverten Natriumsalzes in einem breiten Wäggläschen unter eine Glasglocke neben ein Schälchen mit Wasser gestellt und die Gewichtszunahme nach 48 und nach 96 Stunden ermittelt wurde. Zum Vergleich sind die Gewichtszunahmen auf die Molekulargewichte der Salze umgerechnet worden, sodass die Aufnahme von einer Molekel Wasser die Zahl 18, von zweien 36 etc. hätte ergeben müssen. Natürlich handelt es sich hier nicht um die Aufnahme von Krystallwasser oder den einfachen Zerfall:

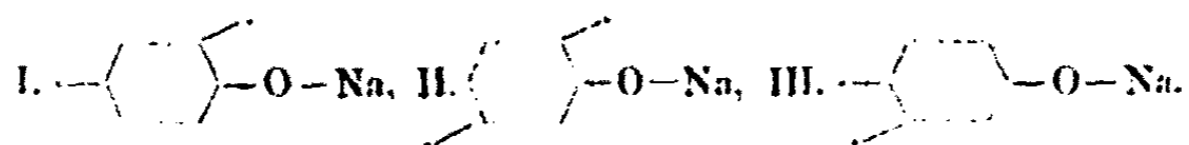


denn die Spaltungsproducte sind ja auch ihrerseits mehr oder weniger hygroskopisch. Zwischen Unbeständigkeit an der Luft und den Verkettungszahlen mit den α -Bromfettsäureestern bestehen keine einfachen Beziehungen. Die dritte Colonne enthält die Umsetzungsprocente mit α -Brompropionsäureäthylester nach einstündigem Kochen in Ligroin (Sdp. 65–70°).

¹⁾ Diese Berichte 27, 2799.

| Natriumsalz des: | Zunahme in Grammmolekeln | | Verkettungs- zahl: |
|--------------------------------------|---|----------------------|-----------------------|
| | nach 2 Tagen: | nach 4 Tagen: | |
| <i>m</i> -Oxybenzoesäureäthylester . | 23 unverändert weiss. | 33 | 29 |
| <i>o</i> -Oxybenzoesäureäthylester . | 27 zusammengebaken, weiss. | 85 | 22 |
| Guajacol | 37 zusammengebaken, grünlich. | 48 | 40 |
| <i>p</i> -Oxybenzoesäureäthylester . | 42 unverändert, | 64 farbloses Oel. | 15 |
| Phenol | 44 fest, grau, | 71 braunes Oel. | 92 |
| <i>p</i> -Kresol | 47 unverändert weiss. | 67 | 62 |
| <i>m</i> -Kresol | 51 graubraun, | 72 braun, fest. | 68 |
| <i>p</i> -Xylenol | 52 weiss, bedeckt mit Nadeln. | 67 | 59 |
| <i>o</i> -Xylenol | 54—60 weiss, zusammengebaken. | 60—64 | 70 |
| <i>o</i> -Kresol | 54 braunes Oel. | 80 | 93 |
| <i>p</i> s-Cumamol | 54 unten dunkel, oben weisse Nadeln. | 77 | 44 |
| <i>o</i> -Naphtol | 54 zusammengebaken. schwarzbraun. | 83 | 82 |
| <i>β</i> -Naphtol | 57 wie voriges. | 83 | 91 |
| <i>m</i> -Xylenol | 60—62 theilweise ölig. | 90—91 | 98 |
| Carvacrol | 66 dunkelbraunes Oel. | 99 | 92 |
| Thymol | 75 ebenso. | 94 | 98 |

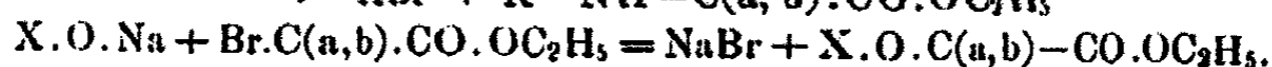
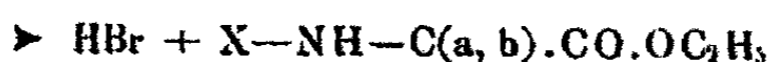
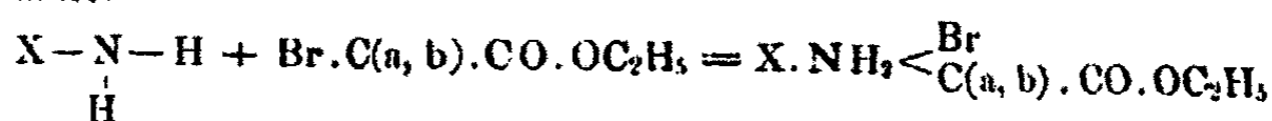
Die Skala ist mithin nach 4 Tagen dieselbe wie nach 2 Tagen. Die luftbeständigsten Glieder sind diejenigen Phenolate, die in der Seitenkette Sauerstoff enthalten. Sie schliessen sich in dieser Hinsicht, wie in den Verkettungszahlen, den Nitrophenolaten an. Der Einfluss der Ortsisomerie zeigt sich bei den Kresolen in der Weise, dass die Ortho-Verbindung sich am stärksten verkettet und, wenigstens nach 4 Tagen, stärker zersetzt ist als die Para- und Meta-Verbindung. Bei den Xylenolen ist die sogen. Meta-Verbindung (I) am hygroskopischsten und am günstigsten zur Verkettung:



während »Para« (II) und »Ortho« (III) dem Wasserdampf gegenüber keine Unterschiede zeigen, bei der Verkettung aber III sich günstiger als II erweist.

Die beiden Naphtole und das Isomerenpaar Carvacrol-Thymol zeigen keine grosse Unterschiede. Schliesslich muss auf das Pseudocumenol aufmerksam gemacht werden. Der Hygroskopicität nach schliesst es sich dem *o*-Kresol an, der Verkettungstendenz nach aber ist es das ungünstigste unter allen alkylirten Phenolen.

Nachdem ich schon den Einfluss der Kohlenwasserstoffreste auf den Verkettungsprocess der Natriumphenolate mit den vier α -Bromfettsäureestern charakterisirt habe ¹⁾, will ich hier noch auf das Verhältniss dieser Reaction zu den früher beschriebenen Umsetzungen mit den aromatischen Basen hinweisen. Ein directer Vergleich erscheint mir deswegen unzulässig, weil letztere Reaction offenbar als Additions-, erstere als Substitutions-Vorgang aufgefasst werden muss:



Damit muss es wohl zusammenhängen, dass der Einfluss des Methylortes bei den Toluidinen ein anderer ist als bei den Kresolen:

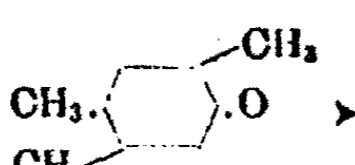

| | Propionsäurerest | | | Isobuttersäurerest ²⁾ | | |
|---------------------|------------------|--------|---------|----------------------------------|-----|-----|
| Toluidine | meta | < para | > ortho | m | > p | > o |
| Kresole | | o | > m | > p | | |

Auch die früher ³⁾ geschilderten Valenzwinkelverhältnisse lassen einen störenden Einfluss des Orthomethyls bei den Basen erwarten.

Der Einfluss der Nitrogruppe äussert sich gleichmässig beim

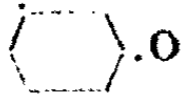

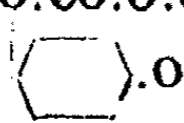
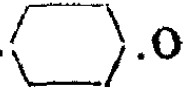
| | | | |
|------------|---|-----|-----|
| Anilin | m | > p | > o |
| und Phenol | m | > p | > o |

Was schliesslich die Substituenten betrifft, die Sauerstoff und Kohlenstoff in der Seitenkette enthalten, so schliesst sich das Guajacol noch am engsten an das schlechteste alkylirte Phenol, das *ps*-Cumenol, an:

| | Prop. | Butt. | Isobutt. | Isoval. |
|---|-------|-------|----------|---------|
|  | 44 | 49 | 10 | 5 |
|  | 40 | 28 | 3 | 3 |

¹⁾ Diese Berichte 33, 1275. ²⁾ l. c. 31, 3025. ³⁾ l. c. 33, 939.

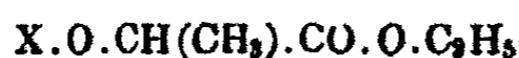
Die drei Oxybenzoesäureester stellen die Uebergangsglieder zu den Nitrophenolen dar:

| | | | | |
|---|---|----|----|---|
| $\text{O.CO.O.C}_2\text{H}_5$ | | | | |
|  | ➤ | 29 | 13 | 3 |
| $\text{O.CO.O.C}_2\text{H}_5$ | | | | |
|  | ➔ | 22 | 9 | 1 |
| $\text{O.CO.O.C}_2\text{H}_5$ | | | | |
|  | ➔ | 15 | 12 | 3 |
| NO_2 | | | | |
|  | ➔ | 0 | — | — |

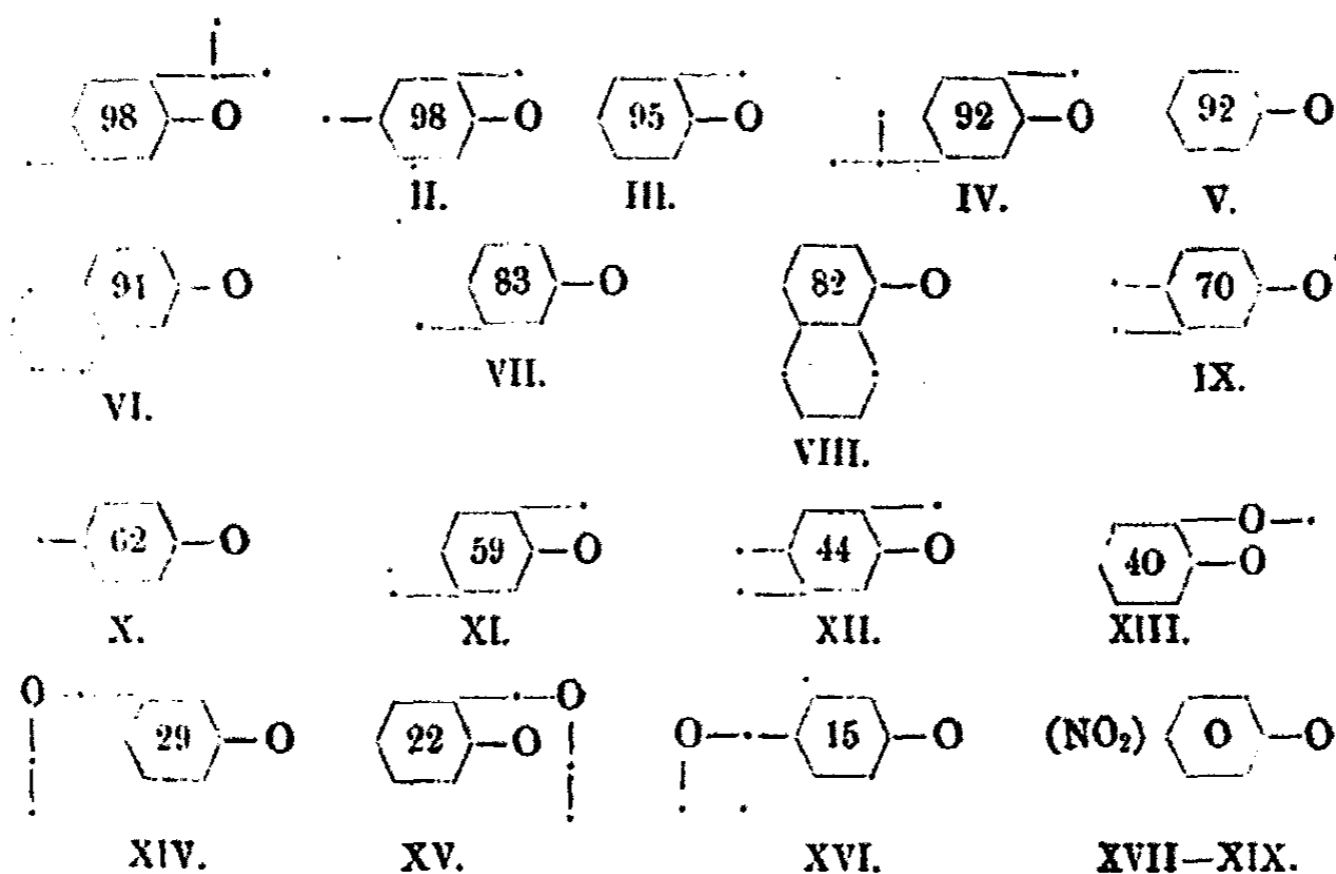
Da bei den 96 quantitativ verfolgten Umsetzungen von Natriumphenolaten mit den vier α -Bromfettsäureestern sich stets das Verhältniss:

Propion- > Butter- > Isobutter- > Isovalerian-Säureester

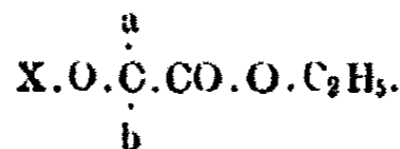
ergeben hatte, will ich zum Schluss noch die Skala für den ersten Ester, also den Typus



zusammenstellen, wobei die nach einstündigem Kochen in Ligroin vom Sdp. 65–70° erhaltenen »Verkettungsproducte« in die Formel eingeschrieben sind.

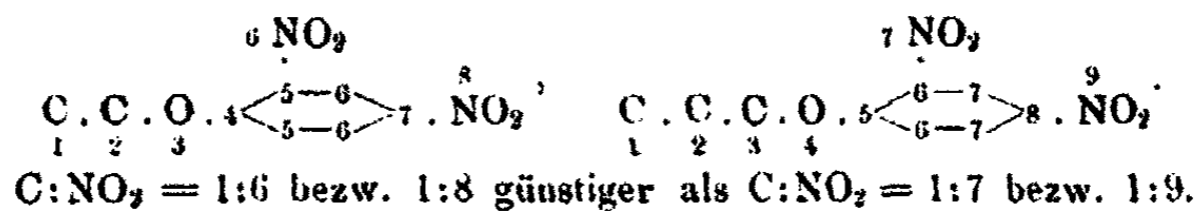


Sauerstoffhaltige Reste deprimieren (XIII – XIX), ebenso Kohlenwasserstoffreste, falls eine Meta- oder Para-Stelle besetzt ist (VII–XII).

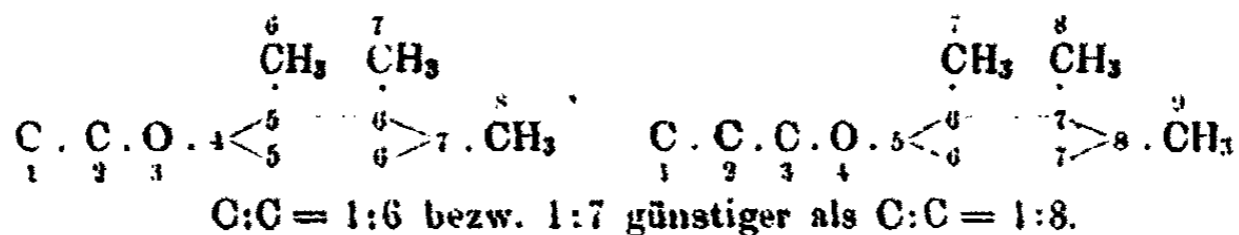


Was den Einfluss der Substituenten a und b anlangt, so ist, falls
a = H, b = CH₃ oder C₂H₅,

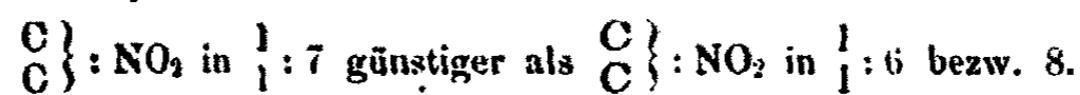
der grösste Abfall von Methyl zu Aethyl beim *o*-Nitrophenol (64) und beim *p*-Nitrophenol (50) beobachtet worden. 9–16 pCt. betrug er beim *p*-Kresol, Carvacrol, Guajacol, Salicylsäure- und *m*-Oxybenzoësäure-Ester. Bei allen übrigen Phenolaten fällt die Differenz in die Versuchsfehler. Sollten die grossen Differenzen auf die Anzahl der Kettenglieder zurückzuführen sein, so hätte man für diese heterocatenen Gebilde das Verhältniss der Nitrokörper:



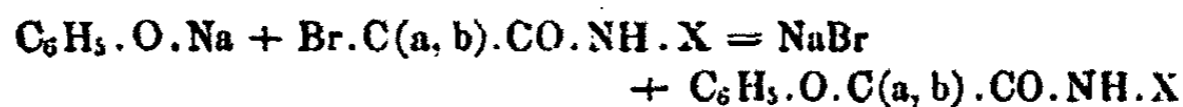
Bei den Kresolen aber wäre:



Kommt dadurch, dass a und b 2 Methylene repräsentieren (Isobuttersäureester) oder dadurch, dass a = H, b = CH(CH₃)₂, eine weitere Verzweigung der Seitenkette hinzu, so ist der Abfall gegenüber den obigen Fällen fast überall sehr stark, während der spezifische Unterschied der beiden letzten Fälle nirgends auffallend gross ist. Auffallend ist indess auch hier das abweichende Verhältniss bei den Nitrophenolen, da selbst nach der Umsetzung bei 160° die Metaverbindung auch den Verzweigungen gegenüber sich indifferent zeigt, die *o*- und *p*-Verbindungen aber eine Differenz zwischen Propionsäure- und Isobuttersäure-Rest von 88 bzw. 74 pCt. hervorrufen. Den obigen Kettenziffern entsprechend erscheint:



Diese Umkehr der Einflüsse von analogen Stellungen aus veranlasste mich zu einer neuen Versuchsreihe, die sich auf das Schema



bezieht. Da Phenyl am Sauerstoff und X (z. B. auch Phenyl) am Stickstoff sich in der Position 1:6 befinden, darf man mit Sicherheit auf einen deutlichen Einfluss der für X variirten Reste auf den Verkettungsverlauf rechnen.

**256. Carl Friedheim und C. Castendyck:
Ueber Silicovanadinmolybdate.**

(Eingegangen am 30. Mai.)

[I. Mittheilung.]

Unter Silicovanadinmolybdate werden im Folgenden bislang unbekannte Verbindungen verstanden, welche neben Wasserstoff, Ammonium und event. Kalium, Silicium, Vanadin, Molybdän und Sauerstoff enthalten und ihrer Entstehung nach als wasserhaltige Salze von verschiedenen, bisher nicht isolirten, condensirten Silicovanadiummolybdänsäuren betrachtet werden können.

Veranlassung zu ihrer Darstellung gaben die von dem Einen von uns, z. Th. in Gemeinschaft mit Mitarbeitern, angestellten Untersuchungen über sogenannte complexe Verbindungen, welche sich von Säuren der allgemeinen Formel X_2O_3 und XO_3 ableiten¹⁾.

Dieselben hatten zu folgenden Endergebnissen geführt²⁾: »Bei den sich von den Säuren X_2O_3 und XO_3 ableitenden sogenannten complexen Verbindungen steht deren Zusammensetzung in inniger Abhängigkeit von derjenigen der sauren Salze, die beide Säuren zu bilden im Stande sind, und von dem mehr oder weniger basischen Charakter des betreffenden Trioxyds.

Eine Durchmusterung der gut durchforschten, übrigen »complexen« Verbindungen zeigt, dass ähnliche Gesetzmässigkeiten auch dort obwalten müssen.

In chemischer Beziehung kann über die Natur sämtlicher hierher gehörender Körper überhaupt ein Zweifel kaum noch obwalten: ob die »freie Säure« existirt oder nicht, ist für die Beurtheilung der Natur derselben ganz gleichgültig; sie gehören sämtlich in eine Kategorie. Hat das eine Säureanhydrid dem andern gegenüber einen ausgesprochenen basischen Charakter, so ist, unter Zuhilfenahme der Elemente des Wassers — nicht nur bei Gegenwart von Basis — der Zusammentritt beider zu salzartigen Verbindungen möglich, wobei,

¹⁾ Diese Berichte 23, 1505, 1530, 2600; 24, 1173. Zeitschr. für anorgan. Chem. II, 314; IV, 279; V, 437; VI, 11, 27, 273.

²⁾ Vergl. Zeitschr. für anorgan. Chem. VI, 300.

ebenso wie bei der Salzbildung, die Minimalzahl der aufgenommenen Moleküle des einen Antheils von dessen basischer Natur abhängig ist.

Nähern sich beide Säureanhydride in ihrem chemischen Charakter, so bedarf es zu ihrem Zusammentritt u. U. der Gegenwart von Basis, die entweder den sauren Charakter des einen oder beider abschwächt; so bilden sich Condensationsproducte von Säuren mit saurem Salz oder von sauren Salzen, deren Anzahl um so grösser sein wird, je mannigfaltigere Formen die sauren Salze beider Säuren aufweisen.

Eine werthvolle Erweiterung mussten diese bislang erzielten Ergebnisse dann erfahren, wenn es gelang, nicht nur zwei, sondern drei Säurereste mit derselben Basis zu kuppeln; wollte man zu diesem Zwecke bei den bisher benutzten Säuren X_2O_3 und XO_3 stehen bleiben, also etwa Phosphorarsenmolybdate bezw. Phosphormolybdänwolframate darstellen, so waren, bei der Isomorphie der sich von demselben Säuretypus ableitenden Salze verschiedener Elemente, kaum unter allen Umständen klare Versuchsergebnisse zu erwarten. Es mussten deswegen drei Säuren von verschiedener Constitution, etwa solche von der Formel XO_2 , X_2O_3 und XO_3 mit einander zu verbinden gesucht werden.

Die Wahl fiel auf Siliciumdioxid, Vanadinpentoxid und Molybdäntrioxid aus den folgenden Gründen:

1. Die scharfe Trennung elektronegativer, besonders nahe verwandter Elemente und deren Bestimmung neben einander ist an sich in der Regel mit grösseren Schwierigkeiten verbunden, als diejenige elektropositiver. Schon deswegen ist oft die Feststellung der wahren Formel einer sich nur von zwei Säuren ableitenden, hierher gehörenden Verbindung nicht leicht. Dies kommt besonders dann in Betracht, wenn, wie dies häufig bei diesen Körpern der Fall ist, die Menge des einen sauren Bestandtheiles im Vergleich zu derjenigen des anderen stark überwiegt; ein kleiner Fehler in der Bestimmung des Säureanhydrids mit niederem Molekulargewicht kann dann zu ganz falschen Formeln führen. Bei der Analyse von Körpern, welche drei Säurereste enthalten, müssen diese Schwierigkeiten natürlich wachsen. Da nun, wie weiter unten zu zeigen ist, die scharfe Trennung von Silicium, Vanadin und Molybdän und deren Bestimmung neben einander — allerdings auch nur unter Beobachtung der peinlichsten Sorgfalt — gelingt, fiel die Wahl auf die genannten drei Elemente.

2. Ebenso, wie es gelungen ist (s. o.), die Formeln der sich von zwei Säuren ableitenden Körper in Beziehung zu den Salzen jeder einzelnen dieser Säuren zu bringen, musste es wünschenswerth erscheinen, auch Verbindungen von drei Säuren mit denen, welche nur eine oder zwei derselben enthalten, zu vergleichen. Nun sind einerseits die sauren Vanadate, Silicate und Molybdate, andererseits Vana-

dimolybdate und Silicomolybdate¹⁾ eingehend studirt — Silicovanadate sind bislang unbekannt²⁾. Deswegen erschien es nicht aussichtslos, die Erforschung eines bisher so gut wie unbekanntes Gebietes³⁾ mit derjenigen von solchen Verbindungen, welche die genannten drei Säuren enthalten, zu beginnen.

Bildungsweisen und Darstellungsmethoden der Silicovanadinmolybdate.

Silicovanadinmolybdate entstehen durch Einwirkung von Silicofluorwasserstoffsäure auf Gemenge von Vanadaten und Molybdaten oder auf Vanadinmolybdate, ferner durch Behandeln eines Gemenges von Salzen zweier dieser Säuren oder einer Verbindung, welche diese enthält, mit der dritten Säure oder durch Einwirkung von Vanadinmolybdaten auf Silicomolybdate. Am schnellsten führt die Umsetzung von Vanadaten und Silicomolybdaten zum Ziel.

Die Natur der hierbei entstehenden Körper hängt ab von der Sättigungsstufe der sauren Salze, von dem Mengenverhältniss der auf einander einwirkenden Stoffe, von der Concentration der Lösungen, der Temperatur und vielen anderen Bedingungen.

Einwirkung von normalem Ammoniumvanadat auf Ammoniumsilicomolybdat.

Das weisse, in Wasser schwer lösliche Ammoniumvanadat, $\text{NH}_4\text{VO}_3[(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5]^4)$, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren des käuflichen Präparates aus mit Ammoniak versetztem, siedendem Wasser rein dargestellt. Das gelbe, gleichfalls in Wasser sehr schwer lösliche Ammoniumsilicomolybdat,



¹⁾ Ich bin leider ausser Stand gesetzt, die Ergebnisse einer, auf meine Veranlassung angestellten erneuten Untersuchung der von Parmentier zuletzt studirten Silicomolybdate mitzuthellen. Hr. Wolf Asch, welcher 1895 und 1896 in meinem Berliner Laboratorium dieses Thema bearbeitete, hat unmittelbar vor Abschluss dieser Dissertation das Institut verlassen. Fr.

²⁾ Das häufige Vorkommen des Vanadins in Thonen, Bohnerzen u. s. w. lässt die Existenz natürlicher Silicovanadate vermuthen. Vanadinhaltige Schlacken kommen desgleichen häufig vor. Berzelius hat aus Taberger Frischschlacke eine Phosphorsilicovanadinsäure, $3\text{SiO}_2, 2\text{V}_2\text{O}_5, 2\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$, erhalten.

³⁾ Sowohl natürlich vorkommende als künstlich dargestellte Verbindungen, welche sich von drei Säuren ableiten, sind bekannt. W. Gibbs hat einzelne der Letztgenannten beschrieben.

⁴⁾ Die dualistische Schreibweise der Formeln wird hier beibehalten werden, um die Uebersicht zu erleichtern.

wurde nach der Angabe Parmentier's¹⁾ aus mit Chlorwasserstoffsäure versetzter Kaliwasserglaslösung, Ammoniumparamolybdat und Ammoniumchlorid oder — in besserer Ausbeute — in Anlehnung an eine gleichfalls von Parmentier gegebene Vorschrift²⁾ in folgender Weise gewonnen: Eine kalt bereitete Lösung von 200 g Ammoniumparamolybdat in einem Liter Wasser wird auf dem siedenden Wasserbade mit 160 cem 30-procentiger Silicofluorwasserstoffsäure versetzt, wobei sie sich sofort intensiv gelb färbt. Nach kurzem Erwärmen fällt die Verbindung in analysenreinem Zustande in fast quantitativer Ausbeute aus.

Trotz der Schwerlöslichkeit beider Körper setzen sie sich, mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt, sehr leicht, besonders beim Erwärmen, um; dabei bildet sich eine klare, rotgefärbte Lösung von der Farbe der sauren Vanadate, deren Intensität mit steigendem Zusatz von Vanadat wächst und bei Anwendung von 1 Gew.-Theil $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5$ auf 4.4 Gew.-Theile $2(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{SiO}_2, 12\text{MoO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ ihr Maximum erreicht³⁾.

Da hierbei, wie weiter unten zu zeigen ist, die verschiedenartigsten Verbindungen entstehen, muss man, um dieselben in genügender Ausbeute und in analysenreinem Zustande zu erhalten, stets mit sehr grossen Mengen arbeiten. Deswegen wurden je 800 g des Silicomolybdats in ca. 1.5 L Wasser suspendirt, zu dem auf dem siedenden Wasserbade⁴⁾ befindlichen Gemenge in kleinen Antheilen 180 g Vanadat hinzugefügt und bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die tiefdunkelrothe Flüssigkeit wird nun bei möglichst niedriger Temperatur auf ca. 1 L eingedampft und über Schwefelsäure der fractionirten Krystallisation unterworfen.

Die sich hierbei bildenden Körper sind zweierlei Art: Eine Reihe von Anschüssen besteht aus glänzend rothen, ausgezeichnet ausgebildeten, in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen, die oft bis 2 cm Kantenlänge besitzen, eine weitere aus gelb oder gelbgrün bis braunroth gefärbten, in Wasser so gut wie unlöslichen, mikrokrySTALLINISCHEN Krusten oder verfilzten Massen. In den Ersteren

¹⁾ Compt. rend. 94, 213: 104, 686.

²⁾ Compt. rend. 112, 1234. Auch Gibbs hat sich dieser Methode bedient. (Proc. Americ. Acad. of Sciences and Arts 30, 1234). Später verfuhr Péchard in analoger Weise zur Darstellung von Molybdän-Titanaten und -Zirkonaten (Compt. rend. 117, 788).

³⁾ Wendet man andere Mengenverhältnisse an, so entstehen Verbindungen, welche mit den später zu beschreibenden dem Aeusseren nach nicht identisch und noch zu untersuchen sind.

⁴⁾ Beim Arbeiten auf directer Flamme tritt Abscheidung von Hydraten des Vanadinpentoxyds und anderen Zersetzungsproducten ein.

liegt stets ein und dasselbe Ammoniumsilicovanadinmolybdat, in den Letzteren Ammoniumvanadinmolybdate von wechselnder Zusammensetzung vor.

Schon aus der Schwer- bzw. Unlöslichkeit dieser ergibt sich, dass sie sich — wie dies ja bei einem so complicirt zusammengesetzten System nur natürlich ist — je nach Konzentrationsverhältnissen und Gleichgewichtsbedingungen erst allmählich aus den Componenten bilden. Dies ist auch der Grund dafür, dass beide Körperklassen, trotz der so verschiedenen Löslichkeit, meistens gleichzeitig auskrystallisiren, was bei fortschreitender, freiwilliger Verdunstung der Lösung immer wieder von Neuem eintritt. Nun kann, wie später ausführlich gezeigt wird, das Ammoniumsilicovanadinmolybdat nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisirt werden. Deswegen muss es auf mechanischem Wege von den meistens an der Schalenwandung fest anhaftenden Ammoniumvanadinmolybdaten getrennt werden. Diese selbst können in Folge ihrer Schwerlöslichkeit durch Waschen mit kleinen Mengen eiskalten Wassers von jenem befreit und nach dem Trocknen auf Thon an der Luft in analysenreinem Zustand erhalten werden.

Zusammensetzung der entstehenden Ammoniumvanadinmolybdate.

In der folgenden Tabelle findet sich die Zusammensetzung derselben in der Reihenfolge der Ausscheidung angegeben¹⁾.

| Nr. des Anschusses | Zusammensetzung | (NH ₄) ₂ O | V ₂ O ₅ | MoO ₃ | H ₂ O | Farbe und Structur |
|--------------------|---|-----------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------|
| 1.2 | 2(NH ₄) ₂ O, 2V ₂ O ₅ , 5MoO ₃ , 8H ₂ O | ber. 7.80 gef. 7.94 | 27.37 27.19 | 54.02 53.80 | 10.80 — | gelb |
| 3.4 | (NH ₄) ₂ O, V ₂ O ₅ , 2MoO ₃ , 4H ₂ O | ber. 8.74 gef. 8.51 | 30.69 30.99 | 48.46 48.73 | 12.11 — | gelb- grün |
| 5.6 | 2(NH ₄) ₂ O, 3V ₂ O ₅ , 4MoO ₃ , 11H ₂ O | ber. 7.29 gef. 7.34 | 38.39 38.51 | 40.42 40.81 | 13.89 — | hell- braun |
| 7 | (NH ₄) ₂ O, 2V ₂ O ₅ , 2MoO ₃ , 8H ₂ O | ber. 6.12 gef. 6.18 | 42.97 43.10 | 33.96 33.67 | 16.96 — | roth- braun |
| 8 | 4(NH ₄) ₂ O, 12V ₂ O ₅ , 5MoO ₃ , 24H ₂ O | ber. 5.88 gef. 5.82 | 61.68 61.80 | 20.28 20.42 | 12.17 — | braun- roth |

¹⁾ Die analytische Untersuchung erfolgte nach früher mitgetheilten Methoden. Vergl. Friedheim und Euler, diese Berichte 28, 2062 und 2067.

Sämmtliche Körper sind wohlcharakterisirte Verbindungen, die sich zahlreichen, früher beschriebenen Vanadinmolybdaten anreihen¹⁾. Von ihnen ist bislang nur die erste, jedoch auf ganz anderem Wege, erhalten worden²⁾.

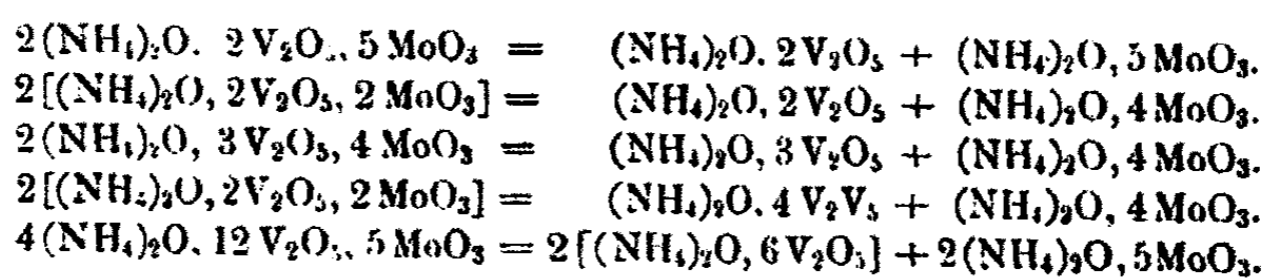
Ohne dass man nöthig hätte, hier die Frage nach ihrer Constitution näher zu erörtern, kann man sich leicht eine Vorstellung von ihren Beziehungen zu einander machen, wenn man das gegenseitige Verhältniss der sauren Bestandtheile auf dieselbe Menge von Basis bezogen berechnet.

Es ist das Folgende:

| Anschluss | | (NH ₄) ₂ O : V ₂ O ₅ : MoO ₃ | | |
|-----------|---|--|-----|------|
| 1.2 | — | 1 | 1 | 2.5 |
| 3.4 | = | 1 | 1 | 2 |
| 5.6 | = | 1 | 1.5 | 2 |
| 7 | = | 1 | 2 | 2 |
| 8 | = | 1 | 3 | 1.25 |

Mit steigender Concentration der krystallisirenden Lösung wächst also der Vanadinegehalt und fällt der Molybdängehalt dieser Körper, was gut durch die folgende Zerlegung der oben angegebenen Formeln zum Ausdruck gebracht wird:

Es ist:



Untersuchungsmethode des Ammoniumsilicovanadinmolybdates.

Trennung und Bestimmung des Siliciums: Gelegentlich seiner Untersuchung der Silicomolybdate hebt Parmentier³⁾ die grossen Schwierigkeiten der scharfen Trennung und Bestimmung des Siliciumdioxys in denselben hervor. Es gelingt nicht, dasselbe in üblicher Weise durch Eindampfen mit einer Säure zur Abscheidung zu bringen, weswegen er derartig verfuhr, dass die Substanz mit soviel Natriumcarbonat geschmolzen wurde, als nothwendig war, das vorhandene Molybdäntrioxyd möglichst vollständig in normales Salz zu verwandeln. Beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser bleibt das

¹⁾ Vergl. Euler, Dissertation Berlin 1895.

²⁾ Nämlich aus 2 Mol.-Gew. Ammoniumvanadat und 3 Mol.-Gew. Molybdäntrioxyd: vergl. Euler, Dissertation Seite 31 ff.

³⁾ loc. cit.

Siliciumdioxid in krystallisirtem Zustande zurück und wird nach dem Wägen durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure auf einen Gehalt an Molybdäntrioxyd und Alkali geprüft. Richtige Resultate können hierbei jedoch, nach den Angaben Parmentier's, nur unter Befolgung einer langen Reihe von Cautelen erhalten werden.

Auch die Trennung des Siliciumdioxids vom Vanadiumpentoxyd bietet bislang grosse Schwierigkeiten! Wohl noch heute gilt hierfür der Ausspruch Rose's¹⁾: »Die Kieselsäure hängt hartnäckiger als andere Substanzen der Vanadinsäure an. In Verbindung mit Letzterer ist sie oft in Säuren löslich, und wenn man sie durch eine Säure abgeschieden hat, so löst sie sich beim Auswaschen oft etwas auf.« Deswegen wird von ihm u. A. auch hier, für eine sichere Bestimmung, die Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure empfohlen.

Da für die Zwecke der vorliegenden Arbeit unter allen Umständen Siliciumdioxid und Molybdäntrioxyd in derselben Substanzprobe direct bestimmt werden mussten, benutzten wir den folgenden, bislang unbekanntem Weg zur Trennung des Ersteren von den beiden anderen Säuren.

Die in einem Platinschiffchen befindliche Substanz wird durch gelindes, sehr vorsichtiges Erhitzen von Wasser und Ammoniak befreit²⁾ und sodann in einem Glasrohre, bei mässig erhöhter Temperatur, der Einwirkung von gasförmiger, trockner Chlorwasserstoffsäure ausgesetzt. Hierdurch werden Oxychloride des Molybdäns und Vanadins verflüchtigt, die sich in einer angeschliffenen, mit Wasser gefüllten Vorlage verdichten. Ist nach einiger Zeit die Hauptmenge übergegangen, so lässt man — nach Abstellen der Flammen — aus einem vor dem Eintrittsende der Chlorwasserstoffsäure eingeschalteten T-Stück Luft zu dem noch warmen, dunkel gefärbten Schiffcheninhalt treten. Hierdurch werden stets vorhandene niedere Oxyde beider Säuren, welche sich nicht verflüchtigen lassen³⁾, oxydirt, worauf nach erfolgtem Verschluss von Neuem erhitzt wird, bis der Rückstand rein weiss erscheint.

Nach dem Erkalten des Apparates wird das Schiffchen aus demselben entfernt und einen Augenblick zur Entfernung anhaftender Chlorwasserstoffsäure an der Luft gelinde erhitzt. Lässt man jedoch

¹⁾ Vergl. Rose-Finkener, *Analyt. Chemie* II, 693. Ferner Valer. von Kleck, *Analyt. Chemie des Vanadins* (Hamburg 1894), S. 35.

²⁾ Hierbei entstehen zunächst Reductionsproducte bezw. Stickstoffverbindungen des Vanadiumpentoxyds und Molybdäntrioxyds, die durch weiteres Erhitzen in die Oxyde zurückverwandelt werden.

³⁾ Einmal können geringe Mengen derselben anfänglich der Reoxydation entgehen, sodann scheint unter Umständen bei der geschilderten Operation auch eine geringe Menge Salzsäure durch V_2O_5 oxydirt werden zu können, wobei V_2O_4 bezw. V_2O_3 entsteht.

das so erhaltene, schneeweiss gefärbte Siliciumdioxyd kurze Zeit im Exsiccator stehen. so nimmt es stets einen gelblichen, von einem minimalen Vanadinegehalt herrührenden Farbton an. Die Entstehung desselben ist offenbar darauf zurückzuführen, dass das äusserst hygroskopische, sehr fein vertheilte Siliciumdioxyd dem Trockenmittel eine sehr geringe Menge Wasser entzieht, welche genügt, die vielleicht vorhandene Spur Silicovanadinsäure, welche farblos sein wird, zu hydratisiren und dadurch anzufärben. Diese Ansicht wird dadurch gestützt, dass beim erneuten Erhitzen an der Luft die Gelbfärbung verschwindet, um dann nach kurzem Stehen der Substanz an feuchter Luft wieder aufzutreten.

Da es nun nicht gelingt, durch wiederholte Behandlung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure diese geringen Mengen von Vanadinpentoxyd abzudestilliren, muss man nach erfolgter Wägung das Siliciumdioxyd durch Behandlung mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure entfernen, den verbleibenden Rückstand, nach Abrauchen der Schwefelsäure, gelinde glühen und dessen Gewicht als Vanadinpentoxyd in Rechnung ziehen.

Unterlässt man dies, was wir im Beginn unserer Arbeit für zulässig erachten, so erhält man für die Silicovanadinmolybdate äusserst complicirte Formeln, die gänzlich fehlerhaft sind. Bei dem niedrigen Vanadin- und Silicium-Gehalt dieser Verbindungen ist nämlich schon ein kleiner Fehler in der Bestimmung des Letzteren für die Aufstellung der Formeln von grosser Bedeutung, wie an folgendem Beispiel gezeigt sein möge.

Der titrimetrisch ermittelte wahre Vanadinegehalt einer Verbindung betrug 7.22 pCt. V_2O_5 . Gefunden wurden in 0.6390 g einer anderen Probe derselben Substanz durch Aufschliessen in gasförmiger Chlorwasserstoffsäure 0.0181 g Siliciumdioxyd, das nach der geschilderten Behandlung einen Rückstand von nur 0.0026 g V_2O_5 ergab; statt 2.83 pCt. Siliciumdioxyd ungereinigt, also ein wahrer Siliciumdioxyd-Gehalt von 2.42 pCt. So geringer Werth sonst oft auf solche Analysendifferenzen bei der Aufstellung einer Formel zu legen ist, so wichtig ist doch hier dieser an sich kleine Gewichtsunterschied, da sich aus dem uncorrigirten Werthe das Verhältniss $V_2O_5 : SiO_2 = 0.395 : 0.47 = 5 : 6$ berechnen würde, während es in Wahrheit $0.395 : 0.401 = 1 : 1$ ist!

Es soll an dieser Stelle ausdrücklich hervorgehoben werden, dass die Verflüchtigung des Molybdäntrioxyds und Vanadinpentoxyds in einem Strome von Chlorwasserstoffsäure bereits zur Trennung jeder einzelnen der genannten Säuren von basischen Bestandtheilen benutzt worden ist. Rose hat nämlich bereits dieses Verhalten zur Bestimmung des Alkaligehaltes in Molybdaten benutzt und Péchard

beschrieb ohne Kenntniss dieser Angabe die Methode von Neuem¹⁾. Andererseits haben Edg. F. Smith und J. G. Hibbs festgestellt²⁾, dass auch Natriumvanadat in analoger Weise in flüchtiges Oxychlorid und zurückbleibendes Natriumchlorid zerlegt werden kann. Zur quantitativen Trennung saurer Oxyde von einander ist, unseres Wissens, dieses oder ein analoges Verfahren bislang nicht beschrieben worden³⁾, und es soll demnächst auf weitere Anwendungen desselben zurückgekommen werden.

2. Bestimmung des Molybdäns: Der stark saure Inhalt der Destillationsvorlage wird unter Druck mit Schwefelwasserstoff behandelt, das frei von Vanadin ausfallende Molybdänsulfid im Gooch-tiegel gesammelt⁴⁾ und nach der Methode von Friedheim und Euler⁵⁾ in Molybdäntrioxyd übergeführt.

3. Bestimmung des Vanadins: Will man das Vanadin in der gleichen Probe wie Silicium und Molybdän bestimmen, so kann man es entweder nach dem Fortrauchen der Chlorwasserstoffsäure durch Zusatz von Salpetersäure in Vanadinpentoxyd verwandeln oder in schwefelsaurer Lösung nach erneuter Reduction mit Schwefeldioxyd mit Kaliumpermanganat titrieren. Besser, weil genauer und bequemer, ist es jedoch, in einer besonderen Substanzprobe den Vanadinhalt maassanalytisch auf jodometrischem Wege zu ermitteln⁶⁾.

4. Bestimmung des Ammoniaks: Sie erfolgt in üblicher Weise auf titrimetrischem Wege.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Ammonium-silicovanadinmolybdats.

Von den schön ausgebildeten, rothen, schwach gelbstichigen, anscheinend monoklinen Krystallen desselben wurden zehn Fractionen erhalten, deren jede für sich mehrfach analysirt werden musste, da, wie weiter unten zu zeigen ist, ähnlich wie bei anderen complexen Verbindungen, auch hier zwar verschiedenartig zusammengesetzte,

¹⁾ Ausführliche Literaturangaben finden sich bei Friedheim und Euler, Zur quantitativen Bestimmung des Molybdäns, Diese Berichte 28, 2061.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 7, 41.

³⁾ Smith und Oberholtzer beschreiben (Zeitschr. für anorgan. Chem. 1, 236) ein Verfahren zur Entfernung von MoO_3 aus unreinem WO_3 unter Benutzung gasförmiger Salzsäure bei einer Temperatur von nicht mehr als 400° , und Péchard will eine quantitative Trennung von WO_3 und MoO_3 auf diesem Wege erzielen (Compt. rend. 114, 173). Dieselbe gelingt jedoch nicht, da sich auch WO_3 im Salzsäure-Strom verflüchtigen lässt. (Vergl. Debray, Compt. rend. 55, 287; Schafarik, Wien. Acad. Ber. 47, 246).

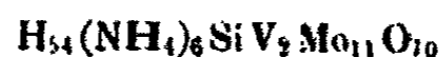
⁴⁾ Vorschlag von Muthmann, vergl. diese Berichte 31, 2014.

⁵⁾ loc. cit.

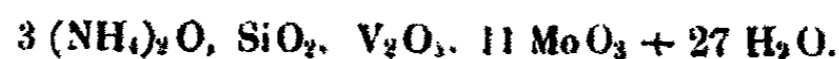
⁶⁾ S. Friedheim und Euler, loc. cit.

jedoch äusserlich kaum von einander zu unterscheidende, hierhergehörende Körper existiren.

Sämmtliche, bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode erhaltenen Anschüsse haben die Zusammensetzung



oder



| | (NH ₄) ₂ O | SiO ₂ | V ₂ O ₅ | MoO ₃ | H ₂ O | |
|-------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|---|
| Berechnet | 6.32 | 2.48 | 7.39 | 64.17 | 19.68 | |
| Gefunden { | Durchschnitt . . . | 6.29 | 2.48 | 7.35 | 64.21 | — |
| | Maximum | 6.46 | 2.50 | 7.50 | 64.41 | — |
| | Minimum | 6.18 | 2.42 | 7.22 | 63.98 | — |
| Anzahl der Bestimmungen | 6 | 7 | 10 | 5 | — | |

Verdünnte, wässrige Lösungen des Körpers werden bei allmählichem Zusatz von Ammoniak zuerst hellgelb gefärbt, sodann unter Abscheidung von Siliciumdioxydhydrat vollständig entfärbt. Concentrirte, kalt gesättigte Lösungen geben bei tropfenweisem Zusatze desselben einen röthlich-gelben, pulverigen Niederschlag, während sich aus der über diesem stehenden, hellgelb gefärbten Lösung nach längerem Stehen hellgelbe, grosse, nadelförmige Krystalle bilden¹⁾. Bei Zusatz von mehr Ammoniak treten die eben erwähnten Erscheinungen auch hier ein.

Verdünnte Schwefelsäure färbt die kalt gesättigte Lösung besonders beim Kochen intensiv roth, während concentrirte Säure in der Kälte einen gelben Niederschlag erzeugt, der beim Kochen unter sofortiger Abscheidung von Siliciumdioxydhydrat mit blutrother Farbe in Lösung geht.

Verdünnte Chlorwasserstoffsäure zersetzt beim Kochen zunächst unter Abscheidung eines gelben, krystallinischen Körpers, während die Farbe der Lösung hellgelb wird. Bei weiterem Zusatz und Kochen tritt vollständige Lösung, sodann Chlorentwicklung, Abscheidung von Siliciumdioxydhydrat und Blaufärbung ein.

Blei-, Silber- und Mercur-Nitrat erzeugen gelbe, voluminöse Niederschläge, welche sich beim Stehen in der Mutterlauge in charakteristischer Weise verändern. (Siehe Tabelle auf S. 1623.)

¹⁾ Die Natur der hierbei entstehenden Körper, unter denen sich vielleicht Silicovanadate befinden, muss Rückschlüsse auf die Constitution dieser Verbindungen gestatten. Die diesbezüglichen Untersuchungen sind im Gange. Fr.

Mangan-, Kobalt-, Nickel-, Ferri-, Magnesium- und Baryum-Salze fällen die kalt gesättigte Lösung nicht. Die Letztgenannten geben jedoch nach längerem Stehen prächtig ausgebildete, grosse, rothe Krystalle, welche neben den drei Säuren Ammonium und Baryum enthalten¹⁾.

Eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumchlorid fällt die gleichfalls kalt gesättigte Lösung des Ammoniumsilicovanadinmolybdats unter Bildung einer später zu beschreibenden (vergl. S. 1625) Kalium-Ammoniumverbindung.

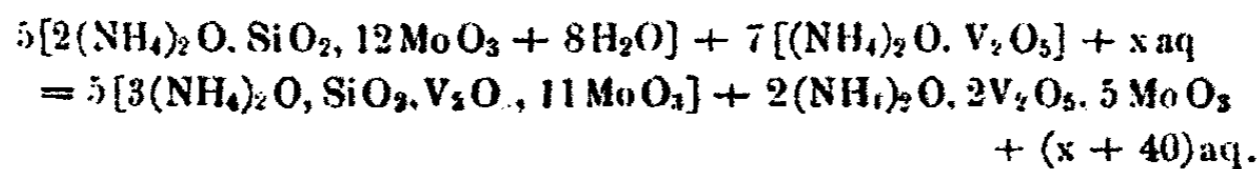
Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung finden sich in der S. 1626 gegebenen Tabelle zusammengestellt.

Verlauf der Reaction zwischen Ammoniumvanadat und Ammoniumsilicomolybdat.

Für die Umsetzung der beiden genannten Körper mit einander ergibt sich aus der Zusammensetzung der oben beschriebenen Vanadinmolybdate der Schluss, dass das Ammoniumvanadat unter Abspaltung von Ammoniak in saure Vanadate von verschiedener Acidität übergeführt wird, während das Silicomolybdat Molybdäntrioxyd abgibt. Die sauren Vanadate vereinigen sich mit den sauren Molybdaten zu Ammoniumvanadinmolybdaten, deren Acidität in Bezug auf Vanadinpentoxyd mit steigender Concentration der krystallisirenden Lösung zu-, in Bezug auf Molybdäntrioxyd dagegen abnimmt (s. o.).

Hand in Hand mit dieser Umsetzung der Ausgangsmaterialien geht des Weiteren, wie ein Vergleich der Formeln $2(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, 12MoO_3 mit $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, 11MoO_3 zeigt, die Aufnahme der Elemente des Ammoniumvanadats $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ durch den Rest des Silicomolybdats.

Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des zuerst ausgeschiedenen Ammoniumvanadinmolybdats lässt sich demnach der Reactionsverlauf zwischen beiden Körpern wie folgt darstellen:



Eine derartige einfache Gleichung lässt sich jedoch nicht aufstellen, wenn man die Zusammensetzung der übrigen, oben beschriebenen Ammoniumvanadinmolybdate in dieselbe hineinziehen will. Es

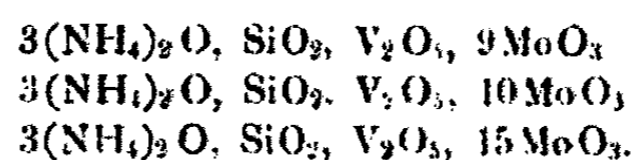
¹⁾ Ueber die Zusammensetzung derselben soll später berichtet werden.

dürfte sich dies jedoch erübrigen, wenn man die dauernde Veränderung der Gleichgewichtsbedingungen in dem so complicirt zusammengesetzten System im Auge behält¹⁾.

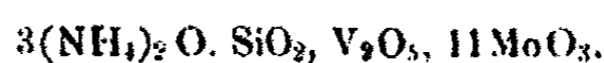
Verhalten des Ammoniumsilicovanadinmolybdats
beim Umkrystallisiren.

Wie bereits oben (S. 1615) hervorgehoben wurde, lässt sich die Verbindung nicht unzersetzt umkrystallisiren. Gleichgültig, ob man eine kalt- oder heiss-gesättigte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt, nie bildet sie sich zurück, vielmehr entstehen neue, gut charakterisirte, hierher gehörende Körper.

Dieselben haben die folgende Zusammensetzung:



Sie stimmen also mit dem Ausgangskörper:



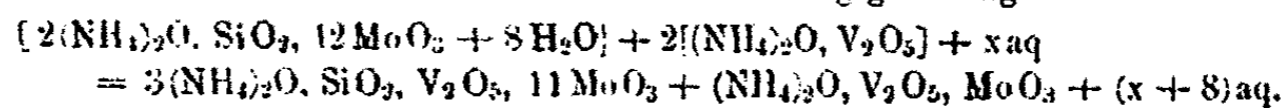
vollständig in dem relativen Verhältniss $(\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{V}_2\text{O}_5$ überein und unterscheiden sich nur von diesem und unter einander durch dasjenige des Molybdäntrioxyds zu den übrigen Bestandtheilen.

Aus der kalt gesättigten Lösung der letztgenannten Verbindung werden alle drei, aus der heiss gesättigten nur die zweite und dritte erhalten.

Ueber die Zusammensetzung dieser Körper giebt die folgende Tabelle Aufschluss:

¹⁾ Da (vergl. oben S. 1614) auf 1 Gewichtstheil Ammoniumvanadat 4.4 Gewichtstheile des Silicomolybdats zur Anwendung gelangten, entspricht dies einem Molekularverhältniss $\frac{1}{234.4} : \frac{4.4}{2036} = 4.366 : 2.16 = 2 : 1$.

Demnach hätte man die einfachere Umsetzungsgleichung:



Das Ammoniumvanadinmolybdat, $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{V}_2\text{O}_5, \text{MoO}_3$ scheint nun aber, wie aus den Untersuchungen Euler's (Dissertation S. 48) hervorgeht, nicht existenzfähig zu sein, sondern sich sofort zu complicirter zusammengesetzten Körpern umzuwandeln.

Auch hier konnte diese, am einfachsten von allen Ammoniumvanadinmolybdaten zusammengesetzte Verbindung — eine analoge Baryunverbindung existirt (siehe Euler S. 55) — nicht isolirt werden, obgleich sie sich jedenfalls in dem Reactionsproduct befindet: deswegen die oben angegebene, etwas complicirtere Gleichung.

| | Zahl der | | Gefunden | | | Be-rechnet |
|---|-------------------------|---------------|----------|---------|--------|------------|
| | unter-suchten Anschüsse | Bestim-mungen | Maximum | Minimum | Mittel | |
| 8(NH₄)₂O, SiO₂, V₂O₅, 9MoO₃, 20H₂O | | | | | | |
| (NH ₄) ₂ O . . . | 3 | 5 | 7.47 | 7.36 | 7.42 | 7.59 |
| SiO ₂ | 3 | 5 | 2.98 | 2.92 | 2.95 | 2.92 |
| V ₂ O ₅ | 4 | 6 | 8.92 | 8.80 | 8.84 | 8.87 |
| MoO ₃ | 3 | 4 | 63.33 | 63.24 | 63.28 | 63.08 |
| 3(NH₄)₂O, SiO₂, V₂O₅, 10MoO₃, 21H₂O | | | | | | |
| (NH ₄) ₂ O . . . | 3 | 4 | 7.12 | 6.79 | 6.93 | 7.03 |
| SiO ₂ | 3 | 4 | 2.76 | 2.68 | 2.78 | 2.70 |
| V ₂ O ₅ | 3 | 7 | 8.35 | 8.14 | 8.27 | 8.23 |
| MoO ₃ | 3 | 5 | 65.21 | 64.74 | 65.01 | 64.97 |
| 3(NH₄)₂O, SiO₂, V₂O₅, 15MoO₃, 24H₂O | | | | | | |
| (NH ₄) ₂ O . . . | 3 | 4 | 5.32 | 5.10 | 5.18 | 5.21 |
| SiO ₂ | 3 | 4 | 2.17 | 2.08 | 2.12 | 2.00 |
| V ₂ O ₅ | 3 | 7 | 6.15 | 5.99 | 6.08 | 6.09 |
| MoO ₃ | 3 | 5 | 72.38 | 71.93 | 72.05 | 72.33 |

Eigenschaften der Ammoniumsiliovanadiummolybdate.

Weder in der Farbe, noch in der Krystallform differiren dieselben stark von einander und dem oben beschriebenen Körper. Auch gegen die auf Seite 1620 angeführten Säuren, Basen und Salze verhalten sie sich im Allgemeinen wie der Letztere. Gewisse Unterschiede lassen sich nur bei der Einwirkung von Silber-, Blei- und Mercurosalzen auf die kalt gesättigten Lösungen der vier Verbindungen beobachten, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

| | 3(NH ₄) ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 9MoO ₃ | 3(NH ₄) ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 10MoO ₃ | 3(NH ₄) ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 11MoO ₃ | 3(NH ₄) ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 15MoO ₃ |
|-----------------------------------|--|---|---|---|
| AgNO ₃ | erzeugt mit allen vier Verbindungen einen gelben, dichten Niederschlag, der sich beim Stehen in der Mutterlauge | | | |
| | theilweise in purpurrothe Nadeln | nicht | in grosse rothe Krystalle | in braunrothe Krystalle |
| | verwandelt | | | |
| HgNO ₃ | erzeugt mit allen vier Verbindungen einen gelben, voluminösen Niederschlag, der sich beim Stehen in der Mutterlauge | | | |
| | in braunschwarze, körnige Krystalle | in braunrothe Nadeln | in grosse, körnige, gelbe und schwarze Krystalle | in schwarze und braunrothe Krystalle |
| | verwandelt | | | |
| Pb(NO ₃) ₂ | erzeugt mit allen vier Verbindungen einen voluminösen, gelben Niederschlag; die über demselben befindliche Lösung bleibt gelb gefärbt. Aus ihr scheiden sich mit der Zeit Krystalle aus. | | | |
| | der Niederschlag wird allmählich krystallinisch | | der Niederschlag verändert sich nicht | |

An einer charakteristischen Reaction für jede einzelne der hier beschriebenen Verbindungen fehlt es also bislang. Dagegen erlaubt die Bestimmung einiger physikalischer Constanten deren scharfe Unterscheidung.

Soweit dieselben bisher ermittelt wurden, finden sie sich in der folgenden Tabelle:

| Ammoniumsilio- vanadinmolybdat | I. Spec. Gewicht des festen Körpers in Benzol bei 18° bestimmt | II. Spec. Gewicht der bei 18° ge- sättigten Lösung | III. Gehalt von II an krystallisirter Substanz in 1 cem |
|-----------------------------------|--|---|---|
| 3:1:1: 9 + 20H ₂ O | 2.8020 | 1.21322 | 0.32016 |
| 3:1:1: 10 + 21H ₂ O | 2.8044 | 1.25275 | 0.35026 |
| 3:1:1: 11 + 27H ₂ O | 2.8074 | 1.29266 | 0.38086 |
| 3:1:1: 15 + 24H ₂ O | 2.8162 | 1.43761 | 0.48997 |

Hier walten fraglos bestimmte, noch näher zu untersuchende Gesetzmässigkeiten ob: Mit zunehmendem Gehalt an Molybdäntrioxyd steigt das specifische Gewicht der festen Körper und zwar für 6 Mol. MoO₃ um 0.0142. Dies würde pro Molekül einer Differenz von 0.00237 entsprechen, während 0.0024, 0.003 und 0.0088 (4 · 0.0022) gefunden worden sind. (Vergl. Columne I.)

Auch die specifischen Gewichte der bei 18° gesättigten Lösungen zeigen ein ähnliches regelmässiges Ansteigen. Hier beträgt der Unterschied für 6 Mol. MoO₃ 0.22436, für 1 Mol. also 0.0374, während die Differenzen 0.0295, 0.0399, 0.1449 (4 · 0.0362) gefunden worden sind. (Vergl. Columne II.)

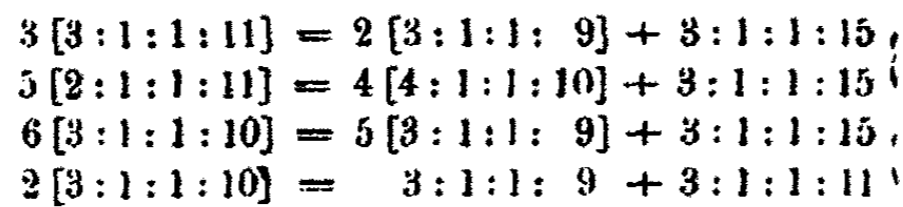
Schliesslich ergibt sich eine fernere Regelmässigkeit, wie aus Columne III der Tabelle zu ersehen ist, bei der Bestimmung des Gehaltes der bei 18° gesättigten Lösungen: Für die 6 Mol. MoO₃ ist hier die Differenz 0.17981, für 1 Mol. also 0.02997, während die gefundenen Differenzen 0.03013, 0.03057 und 0.10911 (4 · 0.0275) betragen.

Verhalten der Verbindungen beim Umkrystallisiren aus Wasser.

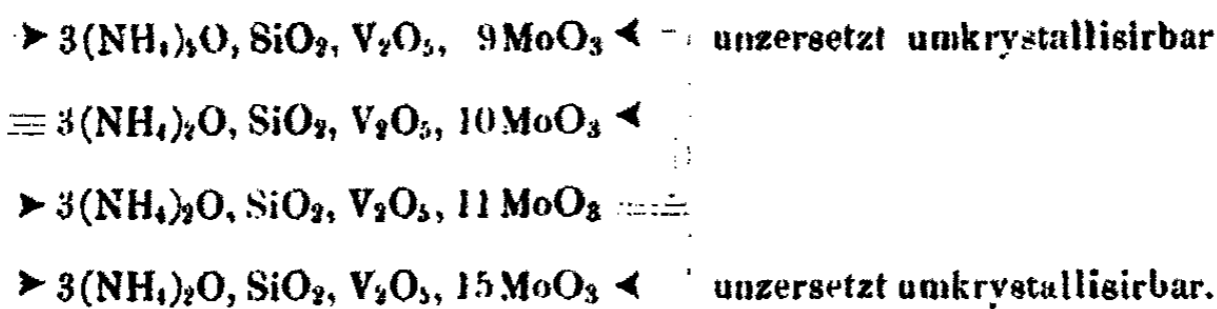
Wie oben erwähnt, wurden die Verbindungen 3(NH₄)₂O, SiO₂, V₂O₅, 9MoO₃, 3(NH₄)₂O, SiO₂, V₂O₅, 10MoO₃ und 3(NH₄)₂O, SiO₂, V₂O₅, 15MoO₃ beim Umkrystallisiren der Verbindung 3(NH₄)₂O, SiO₂, V₂O₅, 11MoO₃ erhalten. Es zeigt sich nun, dass die Körper

mit dem niedrigsten und höchsten Gehalt an MoO_3 unersetzt umkrystallisierbar sind, während derjenige, welcher 10 Mol. MoO_3 enthält, sich hierbei wieder in die drei anderen Körper verwandelt.

Man hat also die Umwandlungsgleichungen:



Das Verhalten sämtlicher vier Ammoniumsilicovanadinmolybdate beim Umkrystallisieren lässt sich also durch folgendes Schema darstellen, in welchem die Richtung der Pfeile die hierbei eintretende Veränderung anzeigt.



Verhalten der vier Ammoniumverbindungen gegen Kaliumchlorid.

Versetzt man die kalt gesättigten Lösungen derselben mit einer gleichfalls kalt gesättigten Lösung von Kaliumchlorid, so entstehen bei der 9 bzw. 10 Mol. MoO_3 enthaltenden Verbindung sofort, bei den beiden anderen erst nach kurzem Rühren, grob krystallinische, gelbrothe Fällungen. Dieselben werden an der Pumpe abgesaugt, mit kleinen Mengen eiskalten Wassers gewaschen und müssen, wegen grosser Neigung zum Verwittern, nach schnellem Trocknen zwischen Fliesspapier sofort analysirt werden.

Sämtliche, so erhaltene Körper stehen in gleicher Beziehung zu den Ammoniumverbindungen. Stets sind 2 Mol. $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ dieser durch die äquivalente Menge K_2O ersetzt. Sie haben die Zusammensetzung:

1. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 9\text{MoO}_3 + 20\text{H}_2\text{O}.$
2. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 10\text{MoO}_3 + 21\text{H}_2\text{O}.$
3. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 11\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}.$
4. $(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{K}_2\text{O}, \text{SiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, 15\text{MoO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}.$

Analysenresultate¹⁾:

| No. | | (NH ₄) ₂ O | K ₂ O | SiO ₂ | V ₂ O ₅ | MoO ₃ |
|-----|-----------|-----------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| 1 | berechnet | 2.45 | 8.86 | 2.88 | 8.60 | 61.12 |
| | gefunden | 2.60 2.48 | 8.98 | 2.99 2.93 | 8.60 8.63 | 61.81 |
| 2 | berechnet | 2.37 | 8.57 | 2.73 | 8.32 | 65.68 |
| | gefunden | 2.44 | 8.72 | 2.81 | 8.28 | 66.00 |
| 3 | berechnet | 2.28 | 8.24 | 2.68 | 7.99 | 69.40 |
| | gefunden | 2.25 | 8.40 | 2.72 | 8.10 8.15 | 68.97 68.75 |
| 4 | berechnet | 1.79 | 6.49 | 2.07 | 6.30 | 74.66 |
| | gefunden | 2.20 2.28 | 6.12 | 2.22 | 6.40 | 74.27 |

Eigenschaften der vier Ammonium-Kalium-Silico-Vanadin-Molybdate.

Die wässrigen Lösungen derselben verhalten sich, gegen die Seite 1620 angeführten Säuren, Basen und Salze, wie die entsprechenden Ammoniumverbindungen. Eine sofortige Unterscheidung ist auch hier durch Ermittlung der physikalischen Constanten, welche sich in der folgenden Tabelle aufgeführt finden, möglich:

| Zusammensetzung | I. Spec. Gew. des festen Körpers. in Benzol bestimmt | Diffe- renz | II. Spec. Gew. der bei 18° gesättig- ten Lösg. | Diffe- renz | III. 1 ccm der Lösung II enthält in g | Diffe- renz |
|--|---|----------------|--|----------------|---|----------------|
| (NH ₄) ₂ O, 2 K ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 9 MoO ₃ + 20 H ₂ O | 2.8648 | 34 | 1.17031 | 0.02153 | 0.24021 | 0.01898 |
| (NH ₄) ₂ O, 2 K ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 10 MoO ₃ + 21 H ₂ O | 2.8682 | | 1.19184 | | 0.25914 | |
| (NH ₄) ₂ O, 2 K ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 11 MoO ₃ + 12 H ₂ O | 2.8704 | 22 | 1.21378 | 0.02194 | 0.27914 | 0.0200 |
| (NH ₄) ₂ O, 2 K ₂ O, SiO ₂ , V ₂ O ₅ , 15 MoO ₃ + 14 H ₂ O | 2.8803 | 4×25 | aus Materialmangel vorläufig nicht bestimmbar | | | |

¹⁾ Man benutzt das S. 1616 geschilderte Verfahren der Analyse, laugt aber den in dem Platinschiffchen verbleibenden Rückstand mit wenig Wasser zur Entfernung des Kaliumchlorids aus. Letzteres wird in üblicher Weise zur Wägung gebracht.

Ähnlich wie bei den Ammoniumverbindungen zeigen sich demnach auch bei den Kalium-Ammonium-Verbindungen bestimmte Regelmässigkeiten in der Veränderung der physikalischen Constanten, welche mit dem steigenden Molybdängehalt der Körper in offenbarem Zusammenhange stehen, wie dies aus den in der Tabelle angegebenen Differenzen ohne Weiteres ersichtlich ist.

Beziehungen zwischen den Ammonium- und Ammonium-Kalium-Verbindungen.

Auch zwischen den Constanten der entsprechenden Ammonium- und Kalium-Ammonium-Verbindungen herrschen Gesetzmässigkeiten, die sich in der folgenden Zusammenstellung finden:

Unterschiede
in den specifischen Gewichten der festen Körper.

| Verbindung mit | Kalium-Ammonium | Ammonium | Differenz | Abweichung vom Mittel |
|--------------------------|-----------------|----------|----------------|-----------------------|
| 9 Mol. MoO ₃ | 2.8648 | 2.8020 | 0.0628 | - 0.0006 |
| 10 Mol. MoO ₃ | 2.8682 | 2.8044 | 0.0638 | + 0.0004 |
| 11 Mol. MoO ₃ | 2.8704 | 2.8074 | 0.0630 | - 0.0004 |
| 15 Mol. MoO ₃ | 2.8803 | 2.8162 | 0.0641 | + 0.0007 |
| | | | Mittel: 0.0634 | |

Beim Eintritt von vier Kaliumatomen für vier NH₄-Gruppen wächst also das specifische Gewicht constant um 0.0634.

Unterschiede in den specifischen Gewichten der gesättigten Lösungen.

| Verbindung mit | Ammonium | Kalium-Ammonium | Differenz |
|--------------------------|----------|-----------------|---------------------|
| 9 Mol. MoO ₃ | 1.21322 | 1.17031 | 0.04291 = 2.0.02146 |
| 10 Mol. MoO ₃ | 1.25275 | 1.19184 | 0.06091 = 3.0.02030 |
| 11 Mol. MoO ₃ | 1.29266 | 1.21387 | 0.07888 = 4.0.01972 |

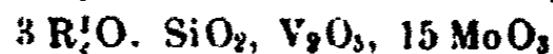
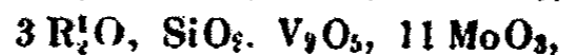
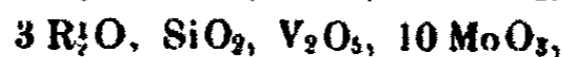
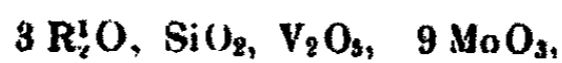
Das specifische Gewicht der Lösungen der Kalium-Ammonium-Verbindungen zeigt also zu demjenigen der entsprechenden Ammoniumverbindungen eine Abnahme, die sich pro Mol. MoO₃ in regelmässiger Weise vergrössert.

Unterschiede in dem Gehalt der gesättigten Lösungen.

| Verbindung mit | Ammonium | Kalium-Ammonium | Differenz |
|--------------------------|----------|-----------------|-----------|
| 9 Mol. MoO ₃ | 0.32016 | 0.24021 | 0.07995 |
| 10 Mol. MoO ₃ | 0.85026 | 0.23514 | 0.09512 |
| 11 Mol. MoO ₃ | 0.78086 | 0.27914 | 0.10172 |

Der Unterschied zwischen den für die sich entsprechenden Ammonium- und Kalium-Ammonium-Verbindungen ermittelten Werthen steigt also pro Mol. MoO₃ um 0.01.

Die unerwartete Mannigfaltigkeit der Siliciumdioxid, Vanadin-pentoxid und Molybdäntrioxid enthaltenden Verbindungen einerseits, ihre engen Beziehungen zu einander andererseits, welche in den allgemeinen Formeln



zum Ausdruck kommen, lässt es begreiflich erscheinen, dass die im Obigen mitgetheilten Untersuchungen nach den verschiedensten Seiten hin weiter geführt werden. Abgesehen von den im Laufe der Arbeit bereits angedeuteten Richtungen, ist man zunächst bemüht, die zwischen den Körpern mit 11 und 15 Mol. MoO₃ liegenden darzustellen.

Der Zufall will es, dass die, bei hierher gehörenden anorganischen Verbindungen wohl selten beobachtete, regelmässige, an homologe Reihen erinnernde Veränderung in der Zusammensetzung, fast gleichzeitig von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Minna Samelson auch bei den sogenannten Permanganmolybdaten¹⁾ entdeckt worden ist. Hier wie dort liegt ein neues, zweifellos ungemein ergiebiges Arbeitsgebiet vor, welches, wie die in dieser Mittheilung gemachten Angaben bereits zeigen, bei der Durchforschung in physikalisch-chemischer Beziehung sicher zu sehr interessanten Ergebnissen führen wird.

Ueber die Constitution der hier beschriebenen Körper kann mit Sicherheit noch nichts gesagt werden. Nur soviel lässt sich aus den mitgetheilten Ergebnissen folgern, dass offenbar vier NH₄-Gruppen leichter gegen Kalium ausgetauscht werden, als die beiden

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 24, Heft 1.

übrigen, dass also ihre Bindung wohl eine andere als die der Letzteren sein muss. Des Weiteren zeigt das Verhalten der Verbindungen beim Umkrystallisiren, dass der Atomcomplex $R_3SiV_2O_{10}$ ($3 R_2O$, SiO_2 , V_2O_5) sicher viel stabiler ist, als dies für die Bindung der Molybdänsäurereste mit jenem und unter einander der Fall ist. Da sich nun bei den sauren Molybdaten eine ganz ähnliche Beweglichkeit der Molybdänsäurereste beobachten lässt, wie dies aus eingehenden Untersuchungen, die auf Veranlassung des Einen von uns von Marckwald ¹⁾, Westphal ²⁾ und Manassewitsch ³⁾ angestellt worden sind, hervorgeht, kann man weiter folgern, dass die Constitution der hier beschriebenen neuen Körper in inniger Beziehung zu derjenigen der sauren Molybdate steht; deswegen bedarf es zunächst der Discussion der Letzteren, was demnächst in diesen Berichten von dem Einen von uns geschehen wird.

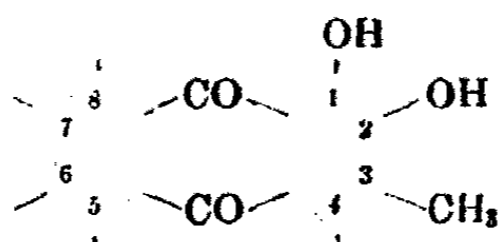
Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

25. Mai 1900.

257. St. von Niementowski: Ueber neue Homologe des Alizarins, Hystazarins und Chinizarins.

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau am 7. Mai 1900.]
(Eingegangen am 19. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Auffallender Weise ist trotz der grossen Bedeutung des Alizarins über seine nächsten Homologen sehr wenig bekannt. Von sechs theoretisch möglichen Methylalizarinen verzeichnen Beilstein's Handbuch und Richter's Lexicon der Kohlenstoffverbindungen nur ein einziges, nämlich das von O. Fischer ⁴⁾ im Jahre 1875 entdeckte, dessen Structur



fünf Jahre später A. Baeyer und G. Fraude ⁵⁾ bestimmten. Von einer vor mehreren Jahren durchgeführten Untersuchung ⁶⁾ sind in

¹⁾ Dissertation Berlin 1895.

²⁾ Dissertation Basel 1895.

³⁾ Dissertation Bern 1900.

⁴⁾ Otto Fischer, diese Berichte 8, 676.

⁵⁾ Adolf Baeyer und Georg Fraude, Ann. d. Chem. 202, 166.

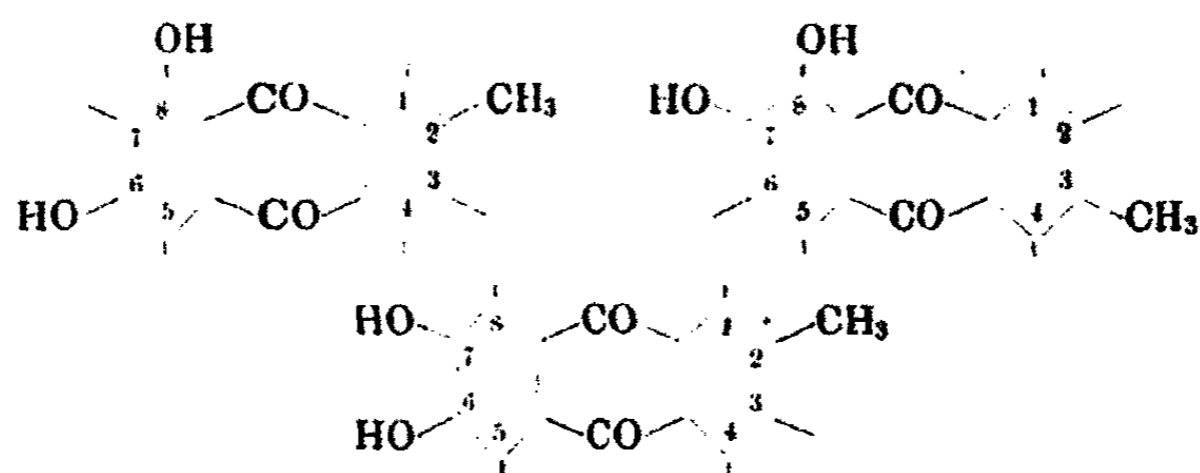
⁶⁾ Stefan von Niementowski, Monatsh. f. Chem. 12, 620.

meinem Laboratorium ca. 25 g des Anhydrids der α -Methyl-*o*-phtalsäure übrig geblieben, welche ich angesichts der angedeuteten Lücken der Literatur auf neue Methylanthrachinondiole verarbeitete. Ich condensirte nämlich obiges Anhydrid mit Brenzcatechin, wodurch ein Methylalizarin und ein Methylhystazarin entstanden, und erweiterte dann die Untersuchung auf ein bei der Condensation mit Hydrochinon resultirendes Methylchinizarin. Leider konnte das interessanteste von allen Isomeren, das Methylalizarin, wegen Mangel an Material nur recht oberflächlich untersucht werden, es entsteht neben dem Methylhystazarin nur in untergeordneter Menge.

Bei der experimentellen Durchführung meiner Aufgabe befolgte ich den von Baeyer und Caro¹⁾ (Alizarin), Liebermann und Schoeller²⁾ (Hystazarin), Grimm³⁾ (Chinizarin) und Nietzki⁴⁾ (Methylchinizarin) vorgezeichneten Weg; die Angaben von Lagodziński⁵⁾ konnte ich nicht ausnützen, da meine Untersuchungen zum grössten Theil noch vor dem Erscheinen seiner Arbeiten, nämlich im Jahre 1894, vollendet waren.

Condensation des Brenzcatechins mit dem Anhydrid der α -Methyl-*o*-phtalsäure.

Die Condensation des Brenzcatechins mit dem Anhydrid der α -Methyl-*o*-phtalsäure sollte drei verschiedene Methyl-Anthrachinondiole ergeben, nämlich



zwei Methylalizarine und ein Methylhystazarin. Aus dem in organischen Solventien löslichen Antheil des Condensationsproductes wurden ein in Benzol leicht löslicher, dem Alizarin entsprechender, und ein

¹⁾ Adolf Baeyer und Heinrich Caro, diese Berichte 7, 972.

²⁾ C. Liebermann, diese Berichte 21, 2501; August Schoeller, diese Berichte 21, 2505; 22, 683.

³⁾ F. Grimm, diese Berichte 6, 506.

⁴⁾ R. Nietzki, diese Berichte 10, 2011.

⁵⁾ K. Lagodziński, diese Berichte 28, 116. 1428.

anderer, in Benzol äusserst schwer, etwas leichter in Alkohol löslicher Körper, ein Homologes des Hystazarins, isolirt. Da die insgesamt ausgeschiedene Menge des alizarinähnlichen Körpers kaum etwas über 1 g betrug, so konnte seine einheitliche Natur nicht mit der gewünschten Schärfe festgestellt werden, es konnte also die Entscheidung zwischen den beiden Methylalizarinformeln als seinen Structurbildern nicht gefällt werden, es musste auch dahingestellt bleiben, ob der Körper vielleicht ein Gemisch beider Isomeren darstellt.

Gleiche Gewichtstheile Brenzcatechin und des Anhydrids der α -Methyl-*o*-phtalsäure (die Säure selbst kann auch zur Condensation verwendet werden) wurden mit 8–10 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure zwei Stunden lang anfangs auf 165°, gegen Ende der Operation auf 185° erhitzt. Durch Eingiessen der erkalteten Reactionsmasse in's Wasser wurde das Product in dunkel-grünlich gefärbten Flocken gefällt, sodann filtrirt und nach dem Auswaschen getrocknet. Das Filtrat enthält in der Regel gewisse Mengen des unveränderten Brenzcatechins und der Methylphtalsäure, es ist also zweckmässig, dasselbe bis zur beginnenden Schwefligsäuregasentwicklung über freiem Feuer einzudampfen und im Kolben einige Stunden auf 170–185° zu erhitzen, um auf diese Weise weitere Mengen des Condensationsproductes darzustellen; wiederholt man dieses Vorgehen noch zum dritten oder vierten Mal, so ist die Ausnutzung der Ausgangsmaterialien vollkommen und die Ausbeute an Dioxymethylanthrachinon um ca. ein Drittel höher als sonst.

Das getrocknete rohe Condensationsproduct konnte auf zwei Wegen weiter verarbeitet werden: entweder erschöpft man es völlig mit Alkohol, dampft die Alkoholauszüge zur Trockne ein und extrahirt daraus mit Benzol das Methylalizarin — im Rückstande verbleibt das Methylhystazarin —, oder man extrahirt das Rohproduct mit Benzol, so lange dasselbe das rothe Methylalizarin leicht löst; sobald aber im Extracte das nur sehr schwer lösliche, gelbe Methylhystazarin erscheint, unterbricht man das Ausziehen mit Benzol und erschöpft die rückständige Masse mit Alkohol, welcher das Methylhystazarin leicht löst und dasselbe dem Rohproducte so vollständig entzieht, dass im Extractor schliesslich nur ein schwarzer, kohligter, in organischen Solventien unlöslicher Rückstand verbleibt.

Bezüglich der Ausbeuten an beiden Methylanthrachinonen sei erwähnt, dass in einem Fall aus 17 g des Gemisches gleicher Theile α -Methyl-*o*-phtalsäureanhydrid und Brenzcatechin 0.5 g Methylalizarin und 3.2 g Methylhystazarin, in einem anderen aus 13 g der Mischung 0.72 g Methylalizarin und 2 g Methylhystazarin in reinem Zustande isolirt wurden.

2-Methyl-(heteronuclear)-alizarin.

Zur Analyse wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus geringen Mengen Benzol gereinigt; allenfalls im Extractionsproduct noch enthaltenes Methylhystazarin bleibt dann ungelöst auf dem Filter zurück.

0.149 g Sbst.: 0.3331 g CO_2 , 0.0524 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.

Gef. » 70.01, » 3.91.

Das Methylalizarin ist in siedendem Eisessig, Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform leicht löslich, schwerer löslich in Benzol und Aether, praktisch kaum löslich in Ligroin und Wasser. Es krystallisirt in orangeröthen Nadeln, die meist büschelförmig gruppirt sind, besonders schön aus Essigsäure oder Essigester; sublimirt ohne Zersetzung; schmilzt bei 216° .

Die Lösungsfarbe des Methylalizarins in Ammoniak ist kirschroth, gleich derjenigen des Alizarins; am Absorptionsspectrum beider Körper wurden keine Unterschiede wahrgenommen.

Die blaasgelbe Farbe der verdünnten alkoholischen Lösung des Methylalizarins wurde auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge grau-korublumenblau, mit einem kaum merkbaren Stich in's Violette. Das sehr charakteristische Absorptionsspectrum dieser Lösung entspricht vollkommen demjenigen des Alizarins, nur scheinen die Absorptionsstreifen des Methylalizarins etwas gegen Violet verschoben, was jedoch in einem kleinen Browning'schen Spectral-Apparat à vision directe nicht sicher zu constatiren war.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Methylalizarin mit blutrother Farbe; falls nur wenig Farbstoff in der Lösung enthalten ist, erscheint die Färbung kirschroth. Der Absorptionsstreifen der Lösung liegt zwischen den Linien b und F; im Vergleich mit demjenigen des Alizarins ist er an den Rändern mehr verwaschen und sein Maximum der Dunkelheit ist etwas gegen Roth verschoben.

In verdünnter Salzsäure ist das Methylalizarin praktisch unlöslich, durch kochende verdünnte Salpetersäure wird es unter lebhafter Gasentwicklung gelöst, zweifellos unter gleichzeitiger Oxydation.

In Laugen löst es sich mit violetter Farbe. Aus der ammoniakalischen oder alkalischen Lösung des Methylalizarins fallen die Chloride des Baryums und Calciums violette, in Wasser unlösliche Lacke.

Die Eigenschaften des Methylalizarins als Farbstoff scheinen, soweit dies mit den geringen Quantitäten festgestellt werden konnte, denjenigen des Alizarins zu gleichen.

Diacetylmethylalizarin.

Es wurde dargestellt, wie für Oxyanthrachinone üblich, durch halbstündiges Kochenlassen einer Mischung von Methylalizarin mit Essig-

säureanhydrid und essigsaurem Natrium. Das in Wasser eingegossene Reactionsproduct wurde nach dem Auswaschen und Austrocknen aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1649 g Sbst.: 0.4058 g CO₂, 0.0618 g H₂O.
C₁₀H₁₄O₃. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.11, » 4.16.

Elliptisch geformte, zu Sternchen vereinigte, hellgelbe Nadeln, Schmp. 176°, unter vorübergehendem Erweichen. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, wodurch es sich vom Diacetylmethylhystazarin scharf unterscheidet.

2-Methylhystazarin-6.7.

Das rohe Methylhystazarin wurde zur Analyse durch Lösen in Alkohol und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser dargestellt.

0.2114 g Sbst.: 0.5493 g CO₂, 0.077 g H₂O.
C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 70.86, » 4.03.

Es krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadelchen, aus Eisessig in derben, gelben Nieren und Kugelchen; schmilzt unscharf: von 320–340° schwärzt es sich und schmilzt unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, in den meist gebrauchten organischen Solventien sehr schwer löslich, verhältnissmässig am besten (aber immer nur sehr schwer) löst es sich in Alkohol und Eisessig.

Die gelblich gefärbte, alkoholische Lösung des Methylhystazarins wird auf Zusatz einiger Tropfen Kalilauge grünblau. Das Absorptionsspectrum einer solchen Lösung besteht aus zwei Streifen auf D und C und aus einer Verdunkelung des violetten Theils des Spectrums. Die Lage der Streifen ist mit derjenigen des Hystazarins fast übereinstimmend, obwohl die Hystazarinlösung blass kornblumenblau ist, während die Methylhystazarinlösung eine deutlich grünblaue Nuance zeigt.

Das Methylhystazarin ist in Ammoniak mit violetter, in Natronlauge mit grünblauer und in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe löslich.

Zur Feststellung der Abstammung des Methylhystazarins vom 2-Methylanthracen wurden 0.7 g des Körpers, mit Zinkstaub gemischt, aus einer schwer schmelzbaren Röhre in der Rothgluth im Wasserstoffstrom destillirt. Es resultirten 0.35 g eines im rohen Zustande bei 195° schmelzenden Kohlenwasserstoffes, der nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist, in welchem er nur sehr schwer löslich ist, bei 202° schmolz und alle Eigenschaften des 2-Methylanthracens besass. Die weingeistigen, Methylanthracen enthaltenden Mutterlaugen wurden nach O. Fischer's Angaben¹⁾ durch Erwärmen mit Salpetersäure

¹⁾ O. Fischer, diese Berichte 8, 675.

(spec. Gewicht 1.4) zu Methylanthrachinon oxydirt. Der Schmelzpunkt dieses letzteren Körpers wurde nach wiederholten Sublimationen bei 166° beobachtet, während Fischer 162—163°, Perkin und Cope 177° angeben¹⁾. Bedenkt man, dass nach Mittheilung dieser letzten Forscher die letzten Spuren von Verunreinigungen, welche dem Methylanthrachinon anhaften, nur schwer zu entfernen sind, so erscheint die Uebereinstimmung für die Identificirung der Substanzen in diesem Falle genügend.

Diacetylmethylhystazarin.

Es krystallisirt aus Alkohol in strohgelben, verästelten Nadeln vom Schmp. 208°. Es ist löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigester u. dgl.

0.1633 g Sbst.: 0.4063 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₆. Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. * 67.85, * 4.26.

Condensation des Hydrochinons mit dem Anhydrid der α-Methyl-o-phthalsäure.

2-Methylchinizarin-5.8.

Die günstigste Ausbeute an diesem Methylanthrachinondiol wurde beobachtet, als äquimolekulare Mengen des Hydrochinons und Anhydrids der Methylphthalsäure mit der sechsfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure von 140 auf 160° im Laufe von fünf bis zehn Stunden langsam erhitzt wurden. Ueber 165° hinaus darf man die Temperatur des Bades nicht steigern, wegen der Gefahr der unfehlbaren Verkohlung der reagirenden Masse. Die erkaltete schwefelsaure Lösung wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag filtrirt²⁾, ausgewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahirt.

Zum Umkrystallisiren des rohen Methylchinizarins wurde zweckmässig ein Gemisch aus Alkohol und Benzol verwendet, da der Körper in Benzol allein viel zu leicht löslich ist, und zwar wurden die heissen Benzollösungen des Methylchinizarins mit heissem Alkohol versetzt und langsam erkalten gelassen, wodurch nach und nach alles Methylchinizarin in goldglänzenden, orangen Blättern auskrystallisirt. Aus grossen Mengen heissen Alkohols krystallisirt es in rubinrothen, derben Nadeln. Es schmilzt bei 165°; die einmal geschmolzene, dann erstarrte Substanz schmilzt bei nochmaligem Erhitzen bei 175°. Dieses ist auch der Schmelzpunkt des sublimirten Präparates.

¹⁾ A. G. Perkin und F. Cope, Soc. 65, 843.

²⁾ Die sauren Filtrate können mit Rücksicht auf den Gehalt an ursprünglichen Rohmaterialien auf ein geringes Volum eingedampft und nochmals condensirt werden.

0.139 g Sbst.: 0.3605 g CO₂, 0.05 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.86, H 8.93.

Gef. » 70.72, » 4.00.

Das Methylchinizarin ist in Aether und Alkohol wenig löslich, bedeutend leichter löslich in Eisessig, Aceton und Benzol. In Natronlauge wenig löslich mit violetter Farbe. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist rosaroth und zeigt im Spectralapparat zwei Absorptionsstreifen, welche anscheinend denselben Charakter haben wie diejenigen des Chinizarins und des Methylchinizarins von Nietzki. Bei unmittelbarem Vergleich der Spectren ergab sich jedoch, dass die Streifen meines Methylchinizarins bedeutend näher an Roth liegen als diejenigen des Körpers von Nietzki; die Lösungsfarbe meines Präparates ist kirschroth, des Nietzki'schen gelbroth.

Als ich bei dieser Gelegenheit auch das Absorptionsspectrum des Chinizarins in Augenschein nahm, fiel es mir auf, dass der dunklere, näher bei D liegende Streifen, bei stufenweiser Verdünnung der Lösung mit Schwefelsäure, in zwei besondere, scharf abgegrenzte, schmale Streifen zerfällt. Merkwürdiger Weise enthalten die Mittheilungen der älteren Beobachter des Chinizarinspectrums¹⁾ darüber keine Andeutung. Sollte sich das von mir an einem nur einmal aus Benzol umkrystallisirten Chinizarinpräparat beobachtete Verhalten künftig an chemisch reinem Chinizarin bewahrheiten, so würde man ein Beispiel des merkwürdigen Einflusses des Eintritts einer Methylgruppe auf die Art des Absorptionsspectrums besitzen; der dunklere, bei D liegende Streifen meines Methylchinizarins wird nämlich beim Verdünnen der Lösung mit Schwefelsäure nicht in zwei besondere zerlegt, er hellt sich auf und verschwindet allmählich; das Maximum der Dunkelheit befindet sich bei ihm ungefähr in der Mitte der beiden Chinizarinstreifen.

Diacetylmethylchinizarin.

Es krystallisirt aus Alkohol in gelben, länglichen, schief abgeschnittenen Platten vom Schmp. 204°. In Alkohol ist es leichter löslich als das Methylchinizarin, in Benzol leicht löslich.

0.156 g Sbst.: 0.384 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1439 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₆. Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. » 67.13, 67.02, » 4.16, 4.18.

Zur besseren Charakteristik der isomeren Methylanthrachinondirole wurde die Darstellung der entsprechenden Dibenzoate nach der

¹⁾ C. Liebermann und St. von Kostanecki, diese Berichte 19, 2327. R. Nietzki, daselbst 10, 2013. Kundt, daselbst 6, 506. G. Krüss, Zeitschr. für phys. Chem. 2, 324, spricht von drei gut sichtbaren Absorptionsbanden.

Methode von Baumann und Schotten, als auch durch directe Einwirkung von Benzoylchlorid in der Wärme versucht, jedoch konnten bis jetzt diese Derivate in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden.

Lemberg, Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

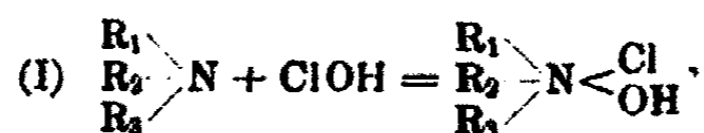
259. Richard Willstätter und Fritz Iglauer: Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Juni.)

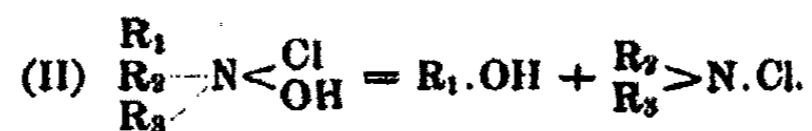
Das uns heute zugegangene Heft 9 der »Berichte« enthält eine sehr interessante Abhandlung von J. v. Braun¹⁾, welche in umfassenden Versuchen über die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine eine Umwandlung der Letzteren in Derivate secundärer Basen verfolgt; im Besonderen reagiren offene Amine unter glatter Bildung von dia-substituirten Cyanamiden und Bromalkylen. Eine ganz ähnliche Reaction, welche gleichfalls tertiäre in secundäre Basen überzuführen gestattet, haben wir bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine beobachtet; wir möchten uns nun durch die vorläufige Veröffentlichung unserer, leider noch durchaus unfertigen Versuche die Möglichkeit sichern, die Reaction gründlicher und in weiterer Ausdehnung zu verfolgen, soweit dies ohne eine Berührung mit dem Arbeitsfeld des Hrn. v. Braun möglich ist.

Unterchlorige Säure wirkt auf tertiäre Basen heftig ein unter Abtrennung eines Alkyls und Bildung von dialkylierten Stickstoffchloriden oder Iminchloriden, die mit den Producten der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf secundäre Amine identisch sind und die sich leicht und glatt durch Reduction in secundäre Basen umwandeln lassen. Wiewohl sich Zwischenproducte dieser Reaction — Verbindungen mit fünfwerthigem Stickstoff — nicht fassen liessen, liegt es nahe, anzunehmen, dass in der ersten Phase der Reaction unterchlorige Säure an das tertiäre Amin addirt wird:



¹⁾ Diese Berichte 38, 1438.

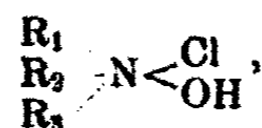
und dass weiterhin die Ammoniumverbindung, welche zwei negative Substituenten enthält ¹⁾, alsbald in der zweiten Phase unter Abspaltung eines Alkohols und Bildung des Iminchlorids zerfällt:



Diese Erklärung entspricht genau der Annahme v. Braun's, dessen Versuche zur Isolirung des Zwischenproducts, $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{array} N \begin{array}{l} \leftarrow Br \\ \leftarrow CN \end{array}$,

allerdings ebenfalls erfolglos blieben. Auf die Labilität des Additionsproductes von unterchloriger Säure deutet die Beobachtung hin, dass auch bei Anwendung von weniger als der molekularen Menge unterchloriger Säure Abscheidung des Stickstoffchlorids erfolgt.

Es sind indessen Beobachtungen bekannt, welche in scharfem Widerspruch zu der Annahme derartig unbeständiger Hydroxydchloride stehen, und in diesem Punkte sind wir auch anderer Ansicht als v. Braun²⁾. Wohl sind nach den Untersuchungen von E. Bamberger und F. Tschirner³⁾ die Additionsproducte von schwefliger Säure, salpetriger Säure, Formaldehyd und Jodmethyl an Dimethylanilinoxyd durch grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, allein andere Additionsproducte von Aminoxyden, und zwar besonders die halogenwasserstoffsäuren Salze, welche bis jetzt formulirt werden:



zeigen eine ausserordentliche Beständigkeit.

Es sei beispielsweise erinnert an die Eigenschaften der Salze von Alkylpiperidinoxyden nach den Untersuchungen von R. Wolfenstein und seinen Mitarbeitern⁴⁾, von Dialkylanilinoxyden nach E. Bamberger und F. Tschirner⁵⁾ und von Trimethylhydroxylamin nach A. Hantzsch und W. Hilland⁶⁾. Schon G. Merling⁷⁾ hatte ge-

¹⁾ Ueber die Unbeständigkeit solcher fünfwerthiger Stickstoffverbindungen mit zwei negativen Radicalen cfr. E. Wedekind: Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs (Leipzig 1899), S. 109, und A. Lachman, diese Berichte 33, 1037.

²⁾ cfr. l. c. S. 1444 ff.

³⁾ Diese Berichte 32, 1882.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 1553; 32, 2507.

⁵⁾ Diese Berichte 32, 342.

⁶⁾ Diese Berichte 31, 2058; cfr. Dunstan und Goulding, Journ. Chem. Soc. 69, 839 u. 75, 792. Ferner A. Lachman, diese Berichte 33, 1022: hinsichtlich einer Erklärung für die Existenz der isomeren Triäthylaminoxyde, sei auf die Fussnote 2, S. 1638, hingewiesen.

⁷⁾ Diese Berichte 25, 3123.

zeigt, dass die Producte der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf *N*-Methylpiperidin und Tropidin (gerade dieser Fall ist von Interesse für den Vergleich mit unserer Beobachtung) durch Erhitzen mit Salzsäure auf über 140° keine Veränderung erleiden, und bei höherem Erhitzen mit Salzsäure wird nach W. Wernick und R. Wolfenstein¹⁾ nur der Sauerstoff abgespalten. Von der Vollendung unserer Versuche erhoffen wir eine Aufklärung über diesen Widerspruch zwischen dem Verhalten der tertiären Basen gegen unterchlorige Säure und den Angaben über die Derivate der Aminoxyde²⁾.

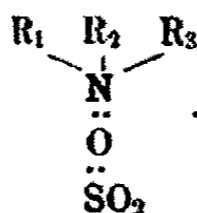
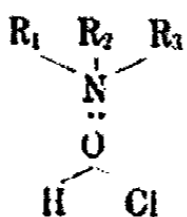
Die Einwirkung der unterchlorigen Säure haben wir zu untersuchen begonnen bei tertiären, aliphatischen Basen, bei cyclischen Basen (*N*-Methylpiperidin, Tropan, Tropidin) und bei aromatischen Aminen; das Dimethylanilin liefert ein stechend riechendes, unbeständiges Oel, wahrscheinlich Methylphenylchlorstickstoff, welcher sich rasch durch Wanderung des Halogens in den Kern umwandelt, wie dies nach den eingehenden Untersuchungen von F. D. Chattaway und K. J. P. Orton³⁾ über halogensubstituirte Anilide zu erwarten war. Die v. Braun'sche Reaction und unser Versuch schliessen sich hinsichtlich des Dialkylanilins eng an die Beobachtung von W. Städel⁴⁾ über die Einwirkung von Acetylbromid auf Dimethylanilin an. Ausführlichere Angaben seien zunächst nur mitgetheilt über

¹⁾ Diese Berichte 31, 1553.

²⁾ Nicht unmöglich ist es, dass die unterchlorige Säure auf die Addi-

tionsproducte $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} N \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OH \end{matrix}$ oxydirend einwirkt, weit wahrscheinlicher er-

scheint es mir indessen auf Grund unserer Versuche, dass den Derivaten der Aminoxyde eine andere Constitution zukommt, dass nämlich in diesen Verbindungen nicht die Stickstoffsauerstoffdoppelbindung der Angriffspunkt bei den Additionen ist, sondern der Sauerstoff allein, indem er in den 4-werthigen Zustand übergeht. (Man vergl. hierzu die Versuche von J. N. Collie und Th. Tickle (Journ. Chem. Soc. 75, 710) und die Arbeiten von F. Kehrman, diese Berichte 32, 2601). Den Hydroxylamindoppelsalzen und Derivaten der Aminoxyde wären nach dieser Auffassung Formeln zuzuschreiben, wie die folgenden:



Willstätter.

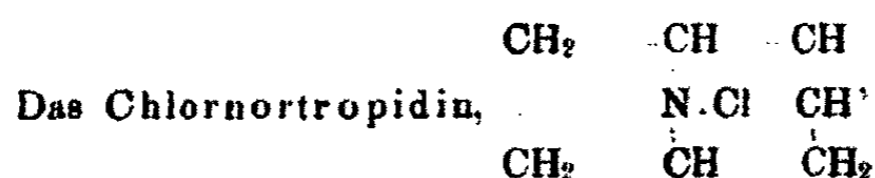
³⁾ Diese Berichte 32, 3573.

⁴⁾ Diese Berichte 19, 1947.

die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tropicidin.

Dieser Versuch wurde in der nämlichen Absicht unternommen, welche Merling zur Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd geführt hat, nämlich um Tropicidin in Tropin überzuführen; es zeigte sich aber, dass das Reagens ungleich leichter auf den Stickstoffcomplex einwirkt als auf die Kohlenstoffdoppelbindung. A. Einhorn ¹⁾ hat vor längerer Zeit bereits die Reaction von unterchloriger Säure mit Tropicidin zu studiren begonnen; dem von ihm beobachteten Reactionsproduct, welchem die Formel $C_8H_{13}N(HOCl)_2$ zugeschrieben wurde und das vermuthlich durch einen Ueberschuss von unterchloriger Säure entstanden war, sind wir noch nicht begegnet ²⁾.

Wenn man Tropicidin in eine wässrige Lösung von unterchloriger Säure einträgt, so findet unter lebhafter Erwärmung die Abscheidung eines zu Boden sinkenden Oeles statt, und die Umwandlung ist nach kurzem Schütteln vollendet; die Menge des Products betrug bei Anwendung von 2—3 Mol.-Gew. $ClOH$ mehr als 75 pCt. der angewandten Base; wir sind aber über die geeigneten Mengenverhältnisse noch nicht im Klaren. Das Reactionsproduct wurde durch Ausäthern isolirt, die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum eingedunstet. Das hinterbleibende, schwach gelbliche Oel (Chlorgehalt 26.09 und 26.58 pCt.) konnte zur Umwandlung in die secundäre Base direct Anwendung finden, wurde aber für die Analyse unter vermindertem Druck destillirt.



siedet unter 15 mm Druck bei $79-80^\circ$ (Therm. i. D. bis 20°) und zwar destillirt es in der Hauptmenge unzersetzt; zum Schluss aber tritt, wenn man nicht vor dem Uebergehen der letzten Antheile die Destillation unterbricht, explosionsartige Zersetzung ein. Das Destillat, ein farbloses Oel von stechendem, die Schleimhäute reizendem Geruch, ist nun leichter als Wasser; beim Aufbewahren, auch im verschlossenen Gefäss, beginnt es langsam sich zu zersetzen.

0.1806 g Sbst.: 0.1791 AgCl.

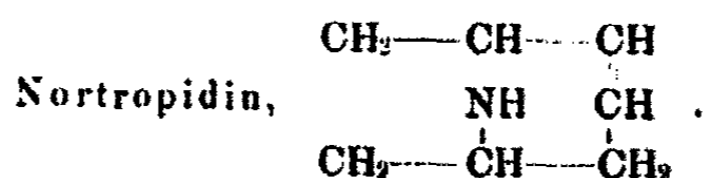
$C_7H_{10}NCl$. Ber. Cl 24.69. Gef. Cl 24.52.

Das Aminchlorid ist leicht flüchtig mit Wasserdampf und nicht löslich in Wasser, dagegen löst es sich in einem Ueberschuss verdünnter Mineralsäuren und wird durch Zusatz von Ammoniumsulfat

¹⁾ Diese Berichte 32, 2889.

²⁾ Aus Tropin erhielten A. Einhorn und L. Fischer (diese Berichte 25, 1319) eine Substanz von der Zusammensetzung $C_7H_6NCl_2O$, die wir nach der Beschreibung für ein Iminchlorid halten.

unverändert wieder abgeschieden; es besitzt also die Eigenschaften einer sehr schwachen Base. Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure bildet es eine feste weisse Ausscheidung, die sich unter Erwärmung rasch auflöst; die Lösung enthält die Substanz nicht mehr in unverändertem Zustand. Beim Erhitzen im Reagirrohr verflüchtigt sich ein Theil des Körpers unzersetzt, dann erfolgt stürmische Zersetzung unter Bildung eines kohligen Rückstands. Beim Behandeln mit beliebigen Reductionsmitteln, z. B. mit Zinkstaub und Wasser, Natriumamalgam, sogar mit Bisulfidlösung, vertauscht das Stickstoffchlorid sein Halogen gegen Wasserstoff und geht quantitativ über in



In der Gruppe des Atropins und Cocaïns sind bisher drei Methoden für die Entmethylierung angewandt worden: beim Tropan von A. Ladenburg¹⁾ die trockne Destillation des Chlorhydrats, die Oxydation mit Kaliumpermanganat zuerst von G. Merling²⁾ beim Tropin, neuerdings von G. Ciamician und P. Silber³⁾ hohes Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Während die beiden letzteren Methoden beim Tropidin nicht anwendbar sind, würde die erste keine reine entmethylierte Base liefern; so mag die Anwendung der unterchlorigen Säure in manchen Fällen bei der Untersuchung von Alkaloiden zweckdienlich sein.

Das Nortropidin siedet völlig constant bei 160° (corr.), mithin etwas niedriger als Tropidin.

0.3345 g Sbst.: 0.9409 g CO₂, 0.3019 g H₂O. — 0.2392 g Sbst.: 26.8 com N (10°, 715 mm).

C₇H₁₁N. Ber. C 77.06, H 10.09, N 12.84.
Gef. » 76.71, » 10.03, » 12.61.

Vom Tropidin, das sich in heissem Wasser schwer löst, unterscheidet es sich charakteristisch dadurch, dass es mit Wasser bei jeder Temperatur mischbar ist. Es wird aus trockner ätherischer Lösung durch Kohlensäure als Carbonat in Form feiner weisser Nadeln ausgefällt; es bildet ein gut krystallisirendes Nitrosamin, ein schwer lösliches Pikrat und ein ziemlich schwer lösliches, schön krystallisirendes Platindoppelsalz.

Reaction mit Tropan und N-Methylpiperidin.

Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Tropan entsteht ein dem oben beschriebenen sehr ähnliches Iminchlorid, welches

¹⁾ Diese Berichte 20, 1647.

²⁾ Ann. d. Chem. 216, 340.

³⁾ Diese Berichte 27, 2851 und 29, 484.

bei der Reduction Nortropan (Norhydrotropidin) lieferte; die Base wurde zur Charakterisirung in ihr Carbamat, in das Chlorhydrat, (Schmp. 280°) und in das Nitrosamin übergeführt, welches aus heissem Wasser in federfahnenartig gruppirtten Prismen vom Schmp. 135° krystallisirte. (Schmelzpunkt nach A. Ladenburg¹⁾ 116–117°, nach G. Ciamician und P. Silber²⁾ 139°.) Auf gleiche Weise liefert *N*-Methylpiperidin den »Piperylenchlorstickstoff«, welchen O. Bally³⁾, sowie E. Lellmann und W. Geller⁴⁾ bei der Einwirkung von Chlor bezw. Hypochlorit auf Piperidin erhalten haben; der von diesen Autoren gegebenen Beschreibung haben wir nichts beizufügen.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeit beabsichtigen wir, das Nicotin in den Bereich der Versuche zu ziehen.

259. Einar Billmann: Ueber die Einwirkung von Allylalkohol und Aethylen auf Mercurisalze.

(Eingegangen am 26. Mai.)

Durch die Mittheilungen von K. A. Hofmann und Julius Sand⁵⁾ im letzten Hefte dieser Berichte, werde ich veranlasst, die Resultate einiger Untersuchungen, mit denen ich in der letzten Zeit beschäftigt bin, schon jetzt zu veröffentlichen. Dieselben stimmen in verschiedenen Punkten mit den Beobachtungen der HHrn. Hofmann und Sand nicht überein.

Als ich vor ungefähr 2 Jahren mit einer Prüfung der Darstellungsweisen der Acrylsäure beschäftigt war und in der Bildung von Mercurioacrylat ein empfindliches Reagens auf Acrylsäure fand, bemerkte ich, dass bei Zusatz von Mercuronitrat zu einer Lösung, die Allylalkohol enthielt, metallisches Quecksilber ausgeschieden wurde. Das klare Filtrat davon gab nun bei Zusatz von Allylalkohol keine Quecksilberausscheidung mehr, mit Salzsäure dagegen einen weissen Niederschlag, welcher kein Calomel war, da er sich in Natronlauge und in Ammoniak löste und in diesen Lösungen mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag gab. Eine vorläufige Untersuchung der Sache ergab das Resultat, dass Allylalkohol mit Mercurisalzen Verbindungen von ähnlicher Beschaffenheit bildet, natürlich ohne dass dabei eine Ausscheidung von Quecksilber stattfindet. Erst in diesem Frühjahr hatte ich die Gelegenheit, diese Ver-

¹⁾ Diese Berichte 20, 1649.

²⁾ Diese Berichte 29, 464.

³⁾ Diese Berichte 21, 1772.

⁴⁾ Diese Berichte 21, 1922.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 1340, 1353, 1358.

bindungen näher zu untersuchen; irgend welche vorläufige Mittheilungen über meine Resultate habe ich nicht gemacht.

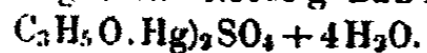
Allyloxydmercurisulfat, $(C_3H_5O.Hg)_2SO_4 + 4H_2O$.

Diese Verbindung wird auf folgende Weise dargestellt: 75 g Quecksilberoxyd werden in 300 ccm Wasser und 180 ccm einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und Schwefelsäure gelöst; weniger Säure lässt sich nicht wohl anwenden. Ist die Lösung trübe, wird sie filtrirt, und nachdem sie auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt ist, werden unter Umrühren 30 ccm Allylalkohol zugefügt. Binnen 2—4 Stunden wird dann ein reichlicher Niederschlag von Allyloxydmercurisulfat ausgeschieden. Zuweilen lässt die Krystallisation ziemlich lange auf sich warten; sie kann aber dann durch Zusatz von Impfkristallen aus einer früheren Darstellung hervorgehoben werden. Hat man solche Krystalle nicht zur Verfügung, so kann man auch in einem Reagensglas eine kleine Probe der Mischung ganz schwach erwärmen, wodurch die Krystallisation beschleunigt wird. Nach der Abkühlung wird diese Probe dann der Hauptlösung zugesetzt, und ruft nun in dieser die Krystallisation hervor. Dagegen darf man nicht die Hauptlösung selbst erhitzen, weil dann eine weitere Reaction unter Bildung von Mercurosalz oder Abscheidung von metallischem Quecksilber eintritt.

Uebrigens ist die Reaction zwischen Allylalkohol und der Mercurisulfatlösung von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet, sodass die Temperatur der Mischung bald um 10—15° steigt.

Die ausgeschiedene Krystallmasse wird auf einem Planfilter filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und gut abgesaugt. Die Ausbeute beträgt ca. 60 g. Das Salz muss in Wasser, Natronlauge und Ammoniak klar löslich sein; häufig ist es indessen mit einer geringen Menge metallischen Quecksilbers gemischt oder es enthält ein wenig Mercurosalz, welches leicht zu erkennen ist, indem es bei Zusatz von Ammoniak schwarzes Quecksilber ausscheidet. Man kann das Salz dann reinigen durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von ein wenig Allylalkohol. Dadurch wird das Mercurosalz vollständig zerlegt, und die filtrirte Lösung enthält nun nur Allyloxydmercurisulfat, welches sich bei der Abkühlung als eine blendend weisse Krystallmasse ausscheidet. Die Umkrystallisation ist indessen mit erheblichem Verluste verbunden.

Die Analyse zeigte, dass das Salz folgende Zusammensetzung hat:
 0.7029 g Sbst.: 0.2696 g CO_2 , 0.1308 g H_2O . — 0.5467 g Sbst.: 0.2160 g CO_2 ,
 0.1251 g H_2O . — 0.6923 g Sbst.: 0.4733 g HgS. — 0.6316 g Sbst.: 0.2144 g $BaSO_4$.
 — 0.6923 g Sbst.: 0.2363 g $BaSO_4$.



Ber. C 10.55. H 2.66. Hg 58.67, SO_4 14.07.

Gef. » 10.46, 10.77. » 2.07, 2.54. » 58.93, » 13.97, 14.05.

Ausserdem wurde das Krystallwasser durch Trocknen über Chlorcalcium zu constantem Gewicht bestimmt; zuletzt wurde im Vacuum getrocknet. 0.5738 g verloren in 8 Tagen 0.0601 g = 10.46 pCt. Einem Verlust von 4H₂O entsprechen 10.56 pCt. Bei nachfolgendem Stehen über Wasser bis zu constantem Gewicht wurden wieder 0.0602 g im Laufe von 14 Tagen aufgenommen. Man sieht also, dass das Krystallwasser wieder vollständig aufgenommen wird.

Allyloxydmercurisulfat ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in warmem bedeutend leichter als in kaltem. Eine Lösung des reinen Salzes verträgt das Kochen längere Zeit ohne Zersetzung; auch beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure findet keine Zersetzung statt.

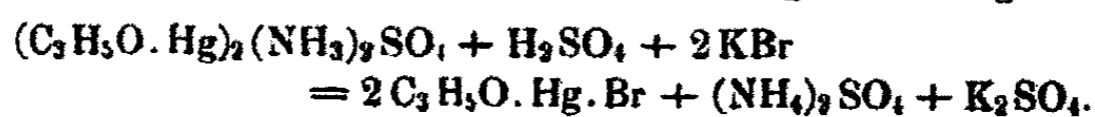
Hofmann und Sand theilen mit, dass durch Einwirkung von Allylalkohol auf einen Ueberschuss von Mercurisulfat sich eine Verbindung HSO₄.Hg.C₃H₅ bildet. Leider wird keine SO₄-Bestimmung angegeben, welche ja das Entscheidende sein würde, wenn es zu bestimmen gilt, ob die von Hofmann und Sand dargestellte Verbindung wirklich verschieden ist von der Verbindung, die ich dargestellt habe, und deren Zusammensetzung durch die oben gegebenen analytischen Daten über jeden Zweifel erhaben ist. Ich komme weiter unten hierauf noch zurück. Hier möchte ich nur einen ferneren Beweis für die angeführte Zusammensetzung geben. Die wässrige Lösung von Allyloxydmercurisulfat reagirt sauer; wird sie aber mit Bromkalium in geringem Ueberschusse versetzt, so wird Allyloxydmercuribromid quantitativ gefällt und die Lösung reagirt jetzt neutral. Bei der Fällung von 0.8566 g Allyloxydmercurisulfat in wässriger Lösung mit titrirter Bromkaliumlösung, Abfiltriren des ausgeschiedenen Bromids und Zurücktitriren im Filtrate mit Silbernitrat und mit Kaliumchromat als Indicator, fand ich, dass die bei der Fällung gebundene Brommenge 25.15 ccm einer Silbernitratlösung entsprach, welche in 100 ccm 1.692 g AgNO₃ enthielt. Auf 1 Molekül (C₃H₅O.Hg)₂SO₄ + 4H₂O war dann 1.9954 Atom Brom gefällt, während die Theorie 2 erfordert.

Allyloxydmercuriamminsulfat, (C₃H₅O.Hg)₂(NH₃)₂SO₄.

20 g rohes Allyloxydmercurisulfat wurden in 20 ccm 20-procentigen Ammoniakwasser gelöst; die Lösung wird, wenn nöthig, durch wiederholte Filtration von wenig ausgeschiedenem metallischem Quecksilber befreit. Darauf wird sie mit ca. 3 Volumen Alkohol gefüllt; der Niederschlag wird filtrirt, mit Alkohol gewaschen und abgesaugt. Man erhält dann ca. 18 g der Verbindung als ein weisses, in Tafeln oder Säulen krystallisirendes Pulver; es ist in Wasser vollständig klar löslich; die Lösung wird beim Kochen nicht trübe, gibt aber Ammoniak ab.

Die Lösung des Salzes wird durch Bromkalium gefällt, indem Allyloxydmercuribromid ausgeschieden und Ammoniak frei wird.

Die Ammoniakmenge lässt sich bestimmen durch Zusatz eines Ueberschusses an titrierter Säure. Niederschlagen mit Bromkalium, Abfiltrieren des ausgeschiedenen Bromids und Zurücktitrieren mit Alkali im Filtrate. Die gebrauchte Säuremenge muss dann der Ammoniakmenge entsprechen, indem die Reaction wie folgt vor sich geht:



2.1620 g brauchten auf diese Weise 11.9 ccm 0.5056-normale Schwefelsäure = 4.75 pCt. NH_3 .

Man kann die Ammoniakmenge auch bestimmen durch Zusatz von Bromkalium und Natronlauge und Abdestillieren des Ammoniaks. Ich fand dann, dass 1.4584 g 7.93 ccm 0.5056-normaler Schwefelsäure erforderten; dieses entspricht 4.69 pCt. Ammoniak.

Ausserdem fand ich, dass 0.8281 g Substanz nach Zersetzung durch Kochen mit Salzsäure 0.2686 g $\text{BaSO}_4 = 13.35$ pCt. SO_4 gab.

Von 4.69 pCt. NH_3 und 13.35 pCt. SO_4 wird das Aequivalentverhältniss $2\text{NH}_3:\text{SO}_4$ zu 1.0108 anstatt 1 gefunden. Die hier angeführten Daten beweisen, dass die Verbindung, welche wasserhaltig ist, die Zusammensetzung $(\text{C}_3\text{H}_5.\text{O}.\text{Hg})_2(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ besitzt. Die Wassermenge habe ich noch nicht bestimmt.

Allyloxydmercurinitrat, $\text{C}_3\text{H}_5.\text{O}.\text{Hg}.\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Hofmann und Sand erhalten bei der Einwirkung von Allylalkohol auf einen Ueberschuss von Mercurinitratlösung eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_5.\text{Hg}.\text{NO}_3$, auf welche ich unten zurückkommen werde. Ich habe bei meinen Versuchen immer einen Ueberschuss von Allylalkohol angewendet.

Zur Darstellung des Allyloxydmercurinitrats werden 25 g Quecksilberoxyd in einer Mischung von 50 ccm Wasser und 35 ccm ca. 40-procentiger Salpetersäure gelöst. Nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur werden 20 ccm Allylalkohol zugesetzt. Unter bedeutender Wärmeentwicklung wirken die Stoffe auf einander ein, und bald wird eine Menge von schönen, weissen Krystallen ausgeschieden. Das Salz wird mit kaltem Wasser gut gewaschen, abgesaugt und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; es ist im Gegensatz zu der von Hofmann und Sand gefundenen Verbindung in Wasser leicht löslich. Es löst sich auch klar in Alkalilaugen und in Ammoniakwasser, und diese Lösungen geben mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag.

Bei der Darstellung des Salzes ist es von Bedeutung, dass das Reaktionsgemisch kalt gehalten wird, indem man sonst Producte er-

hält, welche in Wasser und Alkalien nicht klar löslich sind, mit den Letzteren aber metallisches Quecksilber ausscheiden.

Die wässrige Lösung von Allyloxydmercurinitrat reagirt sauer; bei Zusatz von überschüssigem Bromkalium wird Allyloxydmercuribromid quantitativ gefällt und die Lösung reagirt jetzt neutral. Indem die einer bestimmten Menge des Salzes entsprechende Bromkaliummenge auf dieselbe Weise bestimmt wurde, wie ich beim Allyloxydmercurisulfat beschrieben habe, fand ich, dass 0.8380 g eine Bromkaliummenge brauchte, die 26.9 ccm einer Silbernitratlösung entsprach, welche in 100 ccm 1.0203 g Silber enthält. Hiernach wird das Molekül zu 337.3 berechnet, während $C_3H_5O.Hg.NO_3, H_2O$ 337.4 ergibt.

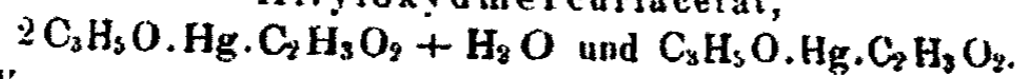
Allyloxydmercuriamminnitrat. $C_3H_5O.Hg(NH_3).NO_3$.

Ca. 25 g frisch hergestelltes, noch feuchtes Allyloxydmercurinitrat wurden in 10 ccm 20-procentigen Ammoniakwassers gelöst. Die Auflösung fand unter erheblicher Wärmeentwicklung statt; einen Augenblick war die Lösung klar, aber wenige Secunden später begann die Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Körpers und zuletzt erstarrte die ganze Mischung zu einer breiartigen Masse. Es wurden nun 70 ccm absoluter Alkohol zugesetzt; der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen, gut abgesaugt und dann an der Luft getrocknet. Die Ausbeute war 20 g Allyloxydmercuriamminnitrat. Man erhält es als einen weissen, feinkrystallisirten Körper, der in Wasser ausserordentlich leicht und vollständig klar löslich ist; die wässrige Lösung hat alkalische Reaction und giebt beim Kochen Ammoniak ab. Mit Bromkalium wird Allyloxydmercuribromid gefällt, indem Ammoniak freigemacht wird.

Durch Zusatz von titrirter Säure zu der Lösung des Salzes. Niederschlagen mit Bromkalium und Zurücktitriren mit Alkali in dem Filtrate von dem ausgeschiedenen Bromid fand ich, dass 1.5157 g des Salzes 8.8 ccm 0.5056-normaler Schwefelsäure entspricht, d. h. es wurden 0.988 Aequivalente Schwefelsäure auf 1 Molekül der Verbindung gebraucht: $2 C_3H_5O.Hg(NH_3).NO_3 + 2 KBr + H_2SO_4 = 2 C_3H_5O.Hg.Br + 2 NH_4.NO_3 + K_2SO_4$.

Bei der Abdestillation des Ammoniaks unter Zusatz von Bromkalium und Natronlauge fand ich, dass 1.8971 g Substanz 10.85 ccm 0.5056-normaler Schwefelsäure entspricht; das giebt 4.06 pCt. N, Theorie 4.17 pCt. N. Weiter gaben 0.7452 g 0.5140 g HgS, d. i. 59.46 pCt. Hg, Theorie 59.53 pCt. Hg.

Allyloxydmercuriacetat,



Wenn man zu einer Lösung von Quecksilberoxyd in verdünnter Essigsäure Allylalkohol setzt, scheidet sich langsam ein weisser, kry-

stallinischer Niederschlag aus, der, nachdem er abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet ist, die folgende Zusammensetzung hat:

[0.3365 g Sbst.: 0.2290 g CO₂, 0.0835 g H₂O. — 0.3931 g Sbst.: 0.2670 g CO₂, 0.0984 g H₂O. — 0.3635 g Sbst.: 0.2601 g CO₂. — 0.9309 g Sbst.: 0.6622 g HgS.]



Ber. C 18.44, H 2.79, Hg 61.56.
Gef. » 18.56, 18.54, 18.55, » 2.53, 2.78, » 61.92.

Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als ganz kleine, sternförmige Krystalle. Es ist in Wasser löslich und kann durch Umkrystallisation aus heissem Wasser wasserfrei gewonnen werden; es krystallisirt dann in mikroskopischen, kantigen Säulen.

0.3995 g Sbst.: 0.2765 g CO₂, 0.0946 g H₂O. — 0.9146 g Sbst.: 0.6635 g HgS.

C₃H₅O.Hg.C₂H₃O₂. Ber. C 18.96, H 2.55, Hg 63.31.
Gef. » 18.88, » 2.63, » 63.01.

Die wässrige Lösung des Acetats hat übrigens die Eigenschaften, die man von ihm erwarten dürfte: Sie wird von Bromkalium und von Salzsäure gefällt, nicht aber durch Ammoniak oder Alkalien. Die alkalischen Lösungen geben mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag. Auch die essigsäure Lösung wird mit Schwefelwasserstoffgas weiss gefällt. Die wässrige Lösung verträgt Sieden ohne Zersetzung. Wenn bei der Herstellung des Acetats dasselbe nicht auskrystallisiren will, braucht man daher nur die Lösung bis zur Syrupdicke einzudampfen. Bei der Abkühlung geseht dann die Lösung zu einer harten Krystallmasse, aus welcher das Acetat durch Umkrystallisation rein erhalten wird. Die Umkrystallisation ist indessen mit erheblichem Verluste verbunden, und das rohe Salz ist auch für manche Zwecke hinlänglich rein.

Aus den Lösungen von Allyloxydmercuri-Sulfat, -Nitrat und -Acetat können nun viele andere Salze durch Fällung gewonnen werden. Unter Anderen erhält man das Bromid, ein weisses, krystallinisches Pulver, sehr leicht durch Fällung mit Bromkalium. Aus unreinen Allyloxydmercurisalzen erhält man es in reinem Zustande durch Auflösung in Ammoniak, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Quecksilber und Zusatz von Essigsäure und Bromkalium zum Filtrat.

C₃H₅O.Hg.Br. Ber. Br 23.70. Gef. Br 23.61, 23.57.

Das Brom wurde durch Erhitzen mit Soda und Titiren nach Volhard bestimmt. 0.5434 g Sbst. entsprach 16.97 ccm einer Silbernitratlösung, welche in 100 ccm 1.0203 g Silber enthielt. — 0.4971 g Sbst. entsprach 15.5 ccm derselben Lösung.

Das Chlorid erhält man auf analoge Weise; durch Digestion mit Silberoxyd und Wasser bildet es Chlorsilber und eine wässrige Lösung der Base. Diese reagirt alkalisch, wird von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure gefällt und schlägt verschiedene schwer lösliche Basen aus den Lösungen der Metallsalze nieder.

Auch durch Schütteln von gefällttem Quecksilberoxyd mit Allylalkohol und Wasser wird die Base gebildet, sodass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Ein aus dieser Lösung mit Bromwasserstoffsäure ausgefälltes Bromid enthielt 23.34 pCt. Brom, berechnet 23.70.

Wie schon oben bemerkt, wirkt der Allylalkohol auf Mercurosalze unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber ein. Durch Einwirkung einer abgewogenen Menge Allylalkohol auf überschüssige Mercuronitratlösung fand ich, dass 1 Atom Quecksilber auf 1 Molekül Allylalkohol ausgeschieden wird. Das Mercuronitrat wird also einfach in Quecksilber und Mercurinitrat zersetzt, welches dann auf gewöhnliche Weise mit Allylalkohol reagirt. Durch Ueberschuss von Allylalkohol wird das Mercuronitrat vollständig auf diese Weise zersetzt.

Aethanolmercurisulfat, $[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}]_2\text{SO}_4$.

Hofmann und Sand (l. c. S. 1351) haben durch Einwirkung von Aethylen auf eine Mercurisulfatlösung eine Verbindung von der folgenden merkwürdigen Zusammensetzung: $\text{C}_6\text{Hg}_4(\text{S}_2\text{O}_8)\text{O}_4\text{H}_{16}$ erhalten. Ich habe auch die Reaction zwischen Aethylen und Mercurisalzen untersucht, bin indessen dabei zu einem anderen Resultate gekommen.

Die Mercurisulfatlösung, welche benutzt wurde, hatte dieselbe Zusammensetzung, wie die bei der Darstellung des Allyloxydmercurisulfats angewendete. Sie wurde in einem fast horizontalen Rohr angebracht, und in der Kälte wurde dann ein langsamer Aethylenstrom hindurchgeleitet. Die Absorption des Gases war leicht kenntlich, und nach Verlauf einiger Stunden war ein weisser Niederschlag ausgeschieden. Dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und über Chlorcalcium zu constantem Gewicht getrocknet. Die Analyse entsprach der Zusammensetzung:

0.6425 g Subst.: 0.5221 g HgS. — 0.5364 g Subst.: 0.2206 g BaSO₄.

$[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}]_2\text{SO}_4$. Ber. Hg 69.86. SO₄ 16.37.

Gef. » 70.06. » 16.16.

Aethanolmercurisulfat ist ein weisser, krystallinischer Körper. Durch Wasser wird er in der Kälte nur in geringem Grade aufgelöst; in warmem Wasser ist er leichter löslich, und diese Lösung scheint nicht durch Kochen zersetzt zu werden, da sie nachher mit Ammoniak und Schwefelammonium einen weissen Niederschlag giebt.

Das Salz löst sich ebenfalls klar in Ammoniakwasser und in Alkaliläugen. Von verdünnter Schwefelsäure wird es leichter gelöst

als von Wasser. Die alkalischen Lösungen vertragen das Kochen sehr gut, die sauren werden dagegen zersetzt, indem Mercurisulfat gebildet wird.

Bromkalium und Rhodankalium fällen selbst die saure Lösung des Sulfats. Die wässrige Lösung wird auch durch Kaliumchromat und Natriumbichromat gefällt; die Niederschläge sind indessen schon in Essigsäure löslich. Mit Fluorsiliciumwasserstoff giebt die wässrige Lösung einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich in Ammoniakwasser löst. Diese Lösung scheidet natürlich nach wenigen Sekunden Kieselsäure aus.

Concentrirte Salzsäure zersetzt die Verbindung augenblicklich unter Entwicklung von Aethylen.

Aethanolmercuribromid, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$.

Die Mutterlauge vom Aethanolmercurisulfat wurde mit Ammoniak übersättigt; ein dadurch ausgeschiedener, ganz kleiner, grauschwarzer Niederschlag wurde abfiltrirt und die Lösung nun mit Essigsäure übersättigt. Sie wurde dann mit Bromkalium gefällt; dadurch entstand ein weisser Niederschlag von Aethanolmercuribromid, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$; dasselbe ist in Ammoniakwasser ganz klar löslich und giebt in dieser Lösung mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag.

0.5483 g Sbst.: 0.1526 g CO_2 , 0.0819 g H_2O . — 0.2829 g Sbst.: 0.4060 g HgS .

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$. Ber. C 7.38, H 1.54, Hg 61.58, Br 24.58.

Gef. » 7.59, » 1.66, » 61.73, » 24.30, 24.47.

Das Brom wurde durch Erhitzen mit Natriumcarbonat und Titiren nach Volhard bestimmt. 0.4256 g entsprachen 13.7 cem einer Silbernitratlösung, von welcher 100 cem 1.0203 g Silber enthielten. 0.7672 g entsprach 24.84 cem Silbernitratlösung.

Hofmann und Sand erhielten beim Auflösen der durch Einwirkung von Aethylen auf Mercurisulfat gebildeten Verbindung in Alkalien, Zusatz von Bromkalium und Sättigung mit Kohlensäure als Niederschlag ein Bromid, welchem sie die Zusammensetzung $\text{Br}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$ geb-n. Die von den Verfassern mitgetheilte Analyse kann aber ebenso gut auf Aethanolmercuribromid Anwendung finden, denn

$\text{O}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br})_2$. Ber. Hg 63.20, C 7.60, H 1.26.

$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$. » » 61.58, » 7.38, » 1.54.

(Hofmann u. Sand.) Gef. » 62.27, » 7.37, » 0.96.

Ich kann nicht einsehen, weshalb sich so ganz verschiedene Stoffe bilden sollten, da doch die Versuche der Hauptsache nach auf dieselbe Weise ausgeführt zu sein scheinen. Hofmann und Sand geben leider weder bei der Verbindung $\text{C}_6\text{Hg}_1(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_4\text{H}_{10}$, noch bei

einer anderen, vermeintlich analogen Verbindung $C_6Hg_2Cl_4O_4H_{10}$ an, ob diese Verbindungen in Alkalien löslich sind, oder durch dieselben zersetzt werden. Diese Aufklärungen haben aber grosse Bedeutung für die Beurtheilung, ob hier eine Mischung oder ein chemisches Individuum vorgelegen hat. Die recht grossen Differenzen zwischen den berechneten und den gefundenen Procentmengen der Bestandtheile scheinen darauf hinzudeuten, dass das Erste der Fall ist.

In dem Vorhergehenden habe ich die Hauptresultate der Versuche mitgetheilt, welche ich ausgeführt hatte, als Hofmann und Sand's Abhandlungen mir in die Hände kamen. Ueber die Constitution der Aethanolverbindungen war ich zu demselben Resultat gekommen, wie die genannten Verfasser. Ich will deshalb hier nur hervorheben, dass ich bei der Einwirkung von Aethylen auf eine Mercurisulfatlösung nur Aethanolverbindungen erhalten habe, wie es aus dem Mitgetheilten hervorgeht.

Ueber die Allenverbindungen von Hofmann und Sand.

Durch die Einwirkung von Allylkohol auf überschüssige Mercurinitratlösung erhält man nach Hofmann und Sand Allenverbindungen. Da der Unterschied zwischen Hofmann und Sand's Verfahren und dem meinigen nur der ist, dass sie im Gegensatz zu mir immer einen Ueberschuss der Mercurisalzlösung gebraucht haben, so versuchte ich, ihre Versuche nachzumachen. Bei der Herstellung von Allenmercurinitrat schreiben die Verfasser (l. c. S. 1359): «Das Nitrat, $NO_2.Hg.C_3H_5$, wurde aus 10 g Mercurinitrat in concentrirter, wässriger Lösung bei Gegenwart von 20-procent. Salpetersäure mit 8 g Allylkohol dargestellt.» Dies giebt leider nicht viel Aufklärung über das Verfahren. Ich stellte deshalb folgende zwei Versuche an, um das Verfahren nachzunehmen.

1. 50 g Mercurinitrat wurden in 50 g Wasser und 45 cem 20-procentiger Salpetersäure gelöst; die Lösung wurde mit 5 cem Allylkohol versetzt. Erst am nächsten Tage war ein Niederschlag ausgeschieden. Derselbe war in Wasser leicht löslich, löste sich auch in Ammoniakwasser und Alkalilösungen klar auf und wurde in diesen Lösungen durch Schwefelammonium weiss gefällt. Das Allenmercurinitrat soll dagegen in Wasser so gut wie unlöslich sein.

2. 50 g Mercurinitrat wurden in 50 cem 20-procentiger Salpetersäure gelöst, und die Lösung wurde dann mit 5 cem Allylkohol versetzt. Bald begann ein krystallinischer Niederschlag sich auszuscheiden, der nach 20 Minuten abfiltrirt wurde, an der Pumpe mit Salpetersäure von abnehmender Stärke, dann mit Wasser und endlich mit Alkohol gewaschen wurde. Das Waschen mit Wasser ist mit grossem Verluste verbunden. In Zwischenräumen von ca.

$\frac{1}{2}$ Stunde wurden zwei andere Fractionen auf dieselbe Weise gewonnen; zuletzt wurde die Mutterlauge mit Wasser verdünnt; sie gab dann wieder einen Niederschlag, der auf dieselbe Weise wie die vorigen behandelt wurde. Alle vier Fractionen waren schon in kaltem Wasser leicht löslich und lösten sich auch in Ammoniakwasser vollständig klar auf; die ammoniakalischen Lösungen wurden von Schwefelammonium weiss gefällt. In dieser Beziehung stimmen sie also mit dem von mir oben beschriebenen Allyloxydmercurinitrat überein.

In der ersten Fraction wurde das Molekulargewicht in derselben Weise, wie es beim Allyloxydmercurinitrat angeführt ist, bestimmt. Ich fand dann mit dem einige Stunden an der Luft getrockneten Präparate die Zahl 324.5, während einem wasserfreien Allyloxydmercurinitrat, $C_3H_5O.Hg.NO_3$, 319.38 entspricht. Das Salz wurde demächst im Vacuum über Chlorcalcium zu constantem Gewichte getrocknet. Es enthielt nun 63.01 pCt. Hg; $C_3H_5O.Hg.NO_3$ erfordert 62.71 pCt. Hg, während Allenmercurinitrat, $C_3H_5.Hg.NO_3$, 66.44 pCt. Hg enthält (0.4661 g gab 0.3407 g HgS).

Nach meinen Versuchen entsteht also auch bei der Einwirkung von Allylkohol auf einen Ueberschuss von Mercurisalz eine Allyloxydverbindung, nicht aber eine Allenverbindung.

Bei der Einwirkung von Allylkohol auf Mercurichlorid wird nach Hofmann und Sand ein Doppelsalz zwischen Mercurichlorid und Allenmercurichlorid gebildet. Auch ich habe einmal die Einwirkung von Allylkohol auf Mercurichlorid untersucht und dabei einen weissen, krystallinischen Niederschlag erhalten, der sich jedoch nicht ganz klar in Alkalien löste. Er enthielt 12.79 pCt. Cl. $C_3H_5.O.Hg.Cl$ erfordert 12.11 pCt., Hofmann und Sand fanden in einem Präparate von dieser Zusammensetzung 12.69 pCt. Cl. Dagegen stimmt die Analyse, welche Hofmann und Sand bei dem Doppelsalze mittheilen, ebenso gut auf eine Allyloxydverbindung, wie auf eine Allenverbindung, wie es aus den berechneten und den gefundenen Zahlen hervorgeht:

| | | | | | |
|----------------------------|------|-----------|---------|-----------|---------|
| $HgCl_2 + 2Cl.Hg.C_3H_5$ | Ber. | Hg 73.17, | C 8.78, | Cl 17.72, | H 0.73. |
| $HgCl_2 + 2Cl.Hg.O.C_3H_5$ | | » 70.14, | » 8.40, | » 16.55, | » 1.17. |
| (Hofmann und Sand.) | Gef. | » 72.90, | » 8.55, | » 15.93, | » 0.98. |

Man sieht, dass die Analyse keiner der beiden Zusammensetzungen den Vorzug giebt.

Endlich erwähnen Hofmann und Sand eine dritte Allenverbindung, das saure Allenmercurisulfat, $C_3H_5.Hg.SO_4H$. Ich habe schon gesagt, dass ich eine solche Verbindung nicht erhalten konnte. Aber durch die Angaben von Hofmann und Sand veranlasst, habe ich auch einen Versuch über die Einwirkung von Allylkohol auf einen Ueberschuss von Mercurisulfat angestellt. Eine

Lösung von 11 g Mercurioxyd in 50 ccm Wasser und 30 ccm einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und Schwefelsäure wurde mit 2 ccm Allylkohol versetzt. Nach dem Verlaufe von 4 Stunden war ein ganz kleiner Niederschlag ausgeschieden. Er wurde abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Alkohol gewaschen. Der Niederschlag schien aus Mercurosulfat zu bestehen; jedenfalls wurde er von Ammoniakwasser geschwärzt, und die ammoniakalische Flüssigkeit wurde von Schwefelammonium nicht gefällt, enthielt also keine Verbindung der gewöhnlichen Art. Mit Wasser befeuchtet, reagirte der Niederschlag sauer; nach Zusatz von Bromkalium wurde dagegen weder das rothe, noch das blaue Lakmuspapier verändert. Ein Niederschlag, der sich bis zum nächsten Tage gebildet hatte, war von derselben Beschaffenheit. Die Mutterlauge liess ich noch 24 Stunden stehen; sie schied dabei einen reichlichen, weissen, krystallinischen Niederschlag aus, der die Eigenschaften einer Mischung des oben erwähnten Allyloxydmercurisulfats mit ein wenig Mercurosulfat zeigte. Er war in Wasser fast klar löslich und wurde von Ammoniakwasser schwach geschwärzt. Die ammoniakalische Lösung wurde von Schwefelammonium weiss gefällt. 1.0871 g des Salzes, welches mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet war, wurden in Wasser gelöst; diese Lösung reagirte sauer. Sie wurde mit Bromkalium gefällt, das Filtrat vom ausgeschiedenen Bromide wurde mit Lakmusklösung versetzt und reagirte damit schwach sauer. Ein Zusatz von 0.1 ccm $\frac{2}{1}$ -normuler Natronlauge zum ganzen Filtrat gab indessen alkalische Reaction. Ausserdem wurde das Bromid in Wasser aufgeschlämmt und mit 0.1 ccm der Natronlauge und ein wenig Lakmusklösung versetzt; auch hier reagirte die Mischung bleibend stark alkalisch. Es kann somit kein saures Sulfat gebildet worden sein.

Hofmann und Sand geben leider keine qualitativen Proben für das saure Allenmercurisulfat an, auch theilen sie keine SO_4 -Bestimmung mit. Es ist daher nicht möglich zu entscheiden, ob ein chemisches Individuum oder eine Mischung von verschiedenen Stoffen vorliegt. Das oben Angeführte deutet jedoch auf das Letztere hin. Die Bildung von Mercurosulfat neben Allyloxydmercurisulfat bei der Einwirkung von Allylkohol auf Mercurisulfat war mir übrigens keineswegs fremd; ich habe bei der Umkrystallisation von Allyloxydmercurisulfat unter Zusatz von Allylkohol gerade das Zersetzen des Mercurosulfats vor Augen gehabt.

Der Mangel an Reinheitsproben ist übrigens in den hier citirten Abhandlungen der HHrn. Hofmann und Sand sehr häufig fühlbar. Wohl steht z. B. Seite 1359 bezüglich des Allenmercurinitrats: »Durch verdünnte Alkalilauge erfolgt sehr schnell Auflösung«, aber Seite 1361

bei der Darstellung des Allyloxydmercuribromids steht: »Zur Darstellung des Bromids wurde Allenquecksilbernitrat, $\text{NO}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$, in 10 procentiger Kalilauge gelöst und zum Filtrat Bromkalium gegeben«. Man kann also nicht ersehen, ob das Präparat in Alkali klar löslich ist oder nicht, d. h. rein oder unrein ist.

Nach Hofmann und Sand werden die Allenverbindungen bei der Auflösung in Alkalilösungen in Allylkoholverbindungen umgewandelt, indem sie 1 Molekül Wasser aufnehmen. Die Allylkoholverbindungen, die von ihnen untersucht wurden, sind namentlich das Allyloxydmercuribromid, -chlorid, -jodid und -cyanid. Nach den von den Verfassern angeführten Eigenschaften und Analysen ist es keinem Zweifel unterworfen, dass diese Verbindungen von derselben Art sind wie die Stoffe, welche ich oben unter dem Namen Allyloxydmercuriverbindungen beschrieben habe. Es muss jedoch bemerkt werden, dass, während Hofmann und Sand der Meinung sind, dass primär Allenverbindungen gebildet werden, welche erst durch Zusatz von Alkalien in Allyloxydverbindungen übergehen, ich die Verbindungen aus stark saurer Flüssigkeit gewonnen habe. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, dass die Allenverbindungen von Hofmann und Sand in Wirklichkeit unreine Allyloxydverbindungen sind. Bei der Behandlung mit Alkalien werden dann nur die Allyloxydverbindungen gelöst, und aus den alkalischen Lösungen erhält man deshalb reine Allyloxydmercuriverbindungen.

Constitution der Allyloxydmercuriverbindungen.

Hofmann und Sand nehmen an, dass die Constitution der Allenverbindungen $\text{CH}_2:\text{C}:\text{CH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{X}$ sei, und dass die Allylkoholverbindungen Wasseradditionsproducte: $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{X}$, seien, also eine Doppelbindung enthalten. Da aber die Existenz der Allenverbindungen kaum als ganz sicher angesehen werden kann, so geht man wohl am besten bei der Feststellung der Constitution von der Entstehungsweise und den Eigenschaften der Allyloxydverbindungen aus. Die Reaction zwischen Allylkohol, resp. Aethylen und Mercurisalzen erklärt sich hier ohne Zweifel durch Addition von einem theilweise hydrolysirten Mercurisalz $\text{HO} \cdot \text{Hg} \cdot \text{X}$ am leichtesten. Bei Aethylen bekommt man dann das unmittelbar gebildete Additionsproduct $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{X}$, während bei Allylkohol als secundäre Wirkung eine Wasserabspaltung stattfindet. Indem jetzt angenommen werden muss, dass Quecksilber an Kohlenstoff gebunden ist, so kann die Addition auf zwei Weisen geschehen, unter Bildung von

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{X}$ und $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{Hg} \cdot \text{X}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

Die hier primär gebildeten Stoffe können wieder auf zwei wesentlich verschiedene Weisen das Wasser abspalten, nämlich entweder

aus zwei Hydroxylgruppen oder mittels einer Hydroxylgruppe und eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms. Im letzten Falle gelangt man zu Verbindungen mit Doppelbindungen, und unter den möglichen Formeln ist auch die von Hofmann und Sand angenommene. Indessen scheinen die Verbindungen von der Zusammensetzung $C_3H_5O.Hg.X$ keineswegs eine Doppelbindung zu enthalten. So wirkt Brom nur äusserst langsam auf Allyloxydmercuribromid ein, und wenn man zu einer Lösung von Allyloxydmercurisulfat in Wasser Bromwasser in Unterschuss setzt, so erhält man einen weissen Niederschlag von Allyloxydmercuribromid, dessen Filtrat farblos ist, bei Zusatz von Jodkalium aber einen starken Niederschlag von Jod giebt. Die Neigung, das unlösliche Bromid zu bilden, ist also so gross, dass das Brom, welches in der wässrigen Lösung theilweise zu Bromwasserstoff und unterbromiger Säure hydrolysiert ist, das Bromid ausscheidet, während die unterbromige Säure in der Lösung zurückbleibt und mit Jodkalium unter Freiwerden von Jod reagiert. Dagegen zeigte es sich, dass das Allylmercuribromid, $CH_2:CH.CH_2.Hg.Br.$ (aus Allylmercurijodid dargestellt) augenblicklich von Bromwasser unter Bildung von Mercuribromid zersetzt wird.

Gehen wir dagegen von der Voraussetzung aus, dass die Wasserabspaltung auf Kosten der Hydroxylgruppen geschieht, so kommen wir zu folgenden Verbindungen:



welche also keine Doppelbindung enthalten. Eine solche Neigung zur Wasserabspaltung würde dann mit der Bildung der Aethyläthermercuriverbindungen aus Aethylen, wie sie von Hofmann und Sand beobachtet ist, übereinstimmen.

Um nun zwischen I und II wählen zu können, muss man beachten, dass Formel I ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, während Formel II symmetrisch ist. Wenn die Allyloxydmercuriverbindungen der ersten Formel entsprechen, so müssen sie wahrscheinlich durch eine active Säure gespalten werden können. Ich habe versucht, eine solche Spaltung mit Hilfe der Rechtsweinsäure vorzunehmen.

20 g Allyloxydmercurisulfat wurden in 150 ccm Wasser gelöst; die Lösung wurde erst in drei Fractionen mit Natriumtartrat gefällt. Bei dem Zusatz desselben trat zuerst ein weisser Niederschlag auf, welcher jedoch sofort wieder gelöst wurde, und einen Augenblick danach wurde ein krystallinisches Tartrat ausgeschieden. Von den drei Fractionen wurden im Ganzen 13 g erhalten. Die Mutterlauge wurde mit Bromkalium gefällt; auch die erste Tartrafraction wurde in Bromid umgewandelt. Die beiden Bromide wurden in $\frac{2}{10}$ -normalem

Natron gelöst; keine der Lösungen zeigte indessen irgend welches Drehungsvermögen. Dies spricht gegen die Formel I; übrig bleibt dann die Formel II. Nach dieser sollte also eine Art Propylenoxyd-substitutionsproduct vorliegen. Erst weitere Untersuchungen können indessen die Constitution mit Sicherheit feststellen. Ich habe consequent die Bezeichnung »Allyloxyd« angewendet, da die Verbindungen aus einer Allylverbindung gebildet werden und das Radical C_3H_5O enthalten.

Sowohl Formel I als Formel II erklären sehr wohl die Eigenschaften der Verbindungen. Eigenthümlich ist die grosse Beständigkeit, welche letztere in vielen Beziehungen zeigen. Das Kochen mit Alkalilauge scheint das Radical nicht im Geringsten zu beeinflussen. Dagegen genügt eine schwache Erwärmung mit Salzsäure, um eine vollständige Zersetzung hervorzurufen, ein Verhalten, welches die quantitative Bestimmung der anorganischen Bestandtheile sehr erleichtert. Starke Bromwasserstoffsäure wirkt schon in der Kälte auf Allyloxydmercuribromid ein, indem es dasselbe schnell vollständig löst. Die Lösung entfärbt augenblicklich Bromwasser; durch Uebersättigung mit Natron scheidet sie Mercurioxyd aus. Wird die mit Natron versetzte Lösung destillirt, so erhält man ein Destillat, das nach Allylalkohol und Allylbromid riecht und aus Mercuronitrat metallisches Quecksilber ausscheidet.

Von Bedeutung für die Kenntniss der Constitution dieser Verbindungen würde voraussichtlich das Studium der Reactionen zwischen Mercurisalzen und Allyl-Chlorid, -Bromid und -Jodid, sowie den Estern des Allylalkohols sein. Ich war eben mit einer solchen Untersuchung beschäftigt, als Hofmann und Sand's Mittheilungen erschienen. Ich kann daher nur mittheilen, dass ich einmal durch Einwirkung von Allyljodid auf Mercurisulfat eine Allyloxydmercuriverbindung erhalten habe. Zum Schlusse erinnere ich daran, dass ich früher¹⁾ nachgewiesen habe, dass das Mercurisalz der Acrylsäure 2 Aequivalente Quecksilber auf 1 Aequivalent Acrylsäure enthält und dass es nicht nur in Ammoniakwasser löslich ist, was es mit mehreren organischen Mercurisalzen gemein hat, sondern sich auch in Natron löst. Ob dies auf die Bildung ähnlicher Verbindungen, wie die hier behandelten zurückzuführen ist, ist jedoch nicht sicher. Jedenfalls sind sie dann viel weniger beständig, indem Schwefelammonium aus der alkalischen Lösung Mercurisulfid ausscheidet. Auch ist es vielleicht von Interesse, dass das Mercuriacrylat innerhalb weniger Secunden metallisches Quecksilber ausscheidet; vielleicht sind die Reactionen der Acrylsäure und des Allylalkohols gegenüber Mercuriverbindungen analoge.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 225.

Durch die Mittheilungen der HHrn. Hofmann und Sand veranlasst, habe ich diese Arbeiten schon jetzt veröffentlicht. Ich möchte nicht schliessen, ohne die Hoffnung auszusprechen, dass die citirten Verfasser ihre interessanten Publicationen durch Angabe von Details vervollständigen werden, welche eine Untersuchung der Differenzen zwischen den Resultaten ihrer Versuche und den hier mitgetheilten Thatsachen ermöglichen.

Kopenhagen, 24. Mai 1900. Chem. Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

260. C. N. Riiber: Ein neuer Sublimationsapparat.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Es giebt kaum eine Methode zur Reindarstellung chemischer Substanzen, die in ihrem Princip so elegant wäre, wie die Sublimation. Ohne Verwendung eines Lösungsmittels und daher ohne Verlust erhält man den gewünschten Stoff trocken und krystallisirt, sowie von unsublimirbaren Substanzen getrennt. Von grossem Werthe wird sie wesentlich da, wo die übergrosse Schwerlöslichkeit der Substanz oder ihr über der Zersetzungstemperatur liegender Siedepunkt andere Methoden fast ausschliessen, z. B. beim Indigó, den höheren Oxyantrachinonen usw. Aber gerade die Sublimation entspricht in der Praxis nur sehr selten dem eben geschilderten Ideal, da sie oft von tiefgehender Zerstörung der Substanz begleitet und dann nur unter grossen Verlusten ausführbar ist. Es ist klar, dass hieran die hohe Temperatur Schuld trägt, und man durch Herabsetzung der Sublimationstemperatur durch Druckverminderung die Uebelstände zum Theil muss vermindern können. Man haben zwar für die Destillation und auch Sublimation bei vermindertem Druck Fr. Krafft¹⁾ und Dyes eine vortreffliche Methode angegeben, welche im erreichbar vollkommensten Vacuum des Kathodenlichts arbeitet und Ausgezeichnetes leistet. Aber der Apparat von Krafft ist immerhin recht kostspielig, complicirt, empfindlich und hauptsächlich nur da anwendbar, wo man ihn dauernd benutzt. Ich habe mich daher bemüht, einen möglichst einfachen Apparat zu construiren, der zwar nicht gerade dasselbe wie der von Krafft zu erreichen beansprucht, sich aber für die Zwecke des Laboratoriums bei der Sublimation vortrefflich bewährt hat und daher hier beschrieben werden soll.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2563; 29, 1316, 2240.

Zur Herstellung des Vacuums verlangt mein Apparat nur eine gewöhnliche Wasserstrahlpumpe und als Erhitzungsbad bedient man sich am zweckmässigsten des vortrefflichen Lothar Meyer'schen¹⁾ Luftbades (Fig. 1) oder einfacher und mit gleichfalls sehr gutem Erfolg einer eisernen Schale (Fig. 2), die oben mit einer Asbestplatte bedeckt ist, durch welche der eigentliche Sublimationsapparat und ein

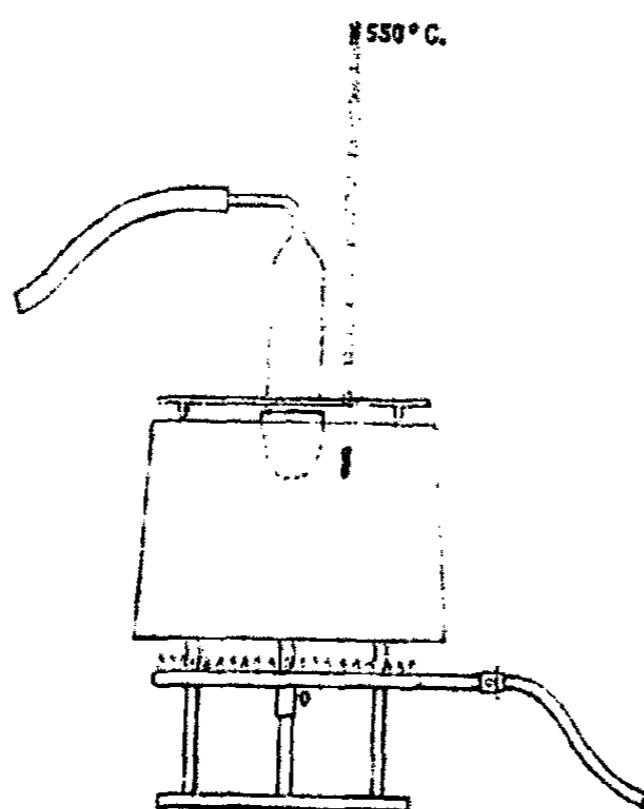


Fig. 1.

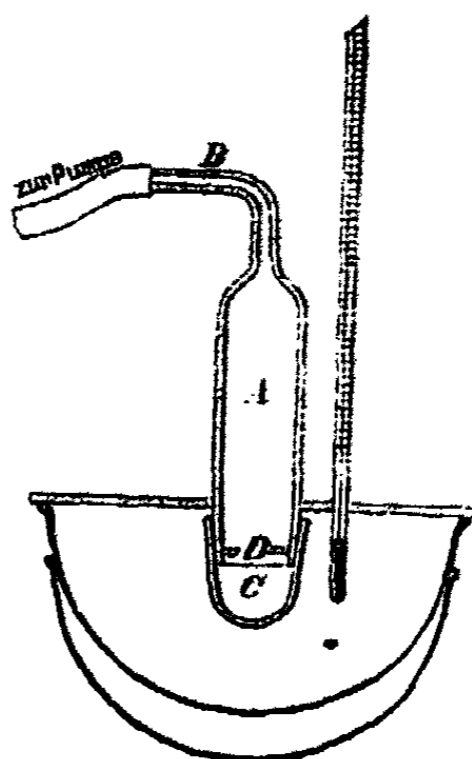


Fig. 2.

Thermometer geführt werden, und die unten des gleichmässigen Erhitzens wegen von einer zweiten eisernen Schale umgeben ist, sodass zwischen beiden ein Lustraum bleibt. Letztere Schale wird mit einem gewöhnlichen Bunsen-Brenner erhitzt. Der eigentliche, ganz aus Glas gefertigte Sublimationsapparat (siehe Fig. 2) besteht aus einem verticalen Glaszylinder *A*, welcher oben durch das Rohr *B* mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht, und unten mittels eines angeschliffenen gläsernen Töpfchens *C* verschlossen werden kann. Behufs Sublimation füllt man die Substanz in das Töpfchen, legt eine Asbestplatte *D* in den unteren Theil des Cylinders *A* lose ein, verschliesst den Cylinder mittels des Töpfchens, bringt das Ganze in das oben beschriebene Luftbad und setzt die Pumpe in Thätigkeit.

Steigert man nun allmählich die Hitze des Luftbades, so entwickeln sich bei einer bestimmten Temperatur Dämpfe, die in dem kälteren Cylinder *A* sich zu Krystallen verdichten.

Ein Kunstgriff, der darin besteht, dass der Schliff des Töpfchens an den Cylinder nicht ganz dicht gemacht ist, befördert die Subli-

¹⁾ Diese Berichte 16. 1087: 22. 879.

mation, indem durch den Schliff eine kleine Menge heisser, stark verdünnter Luft dauernd über die Substanz gesaugt wird, sich mit den Dämpfen derselben sättigt und die Substanz wieder in den kälteren Theilen des Apparats abgibt, wodurch die Sublimation ermöglicht wird, auch wenn die Spannung der Dämpfe des benutzten Stoffes weit unter dem angewandten Druck liegt.

Der oben beschriebene Sublimationsapparat hat sich sehr gut bewährt; so gelingt nicht nur mit Leichtigkeit die Sublimation solcher Substanzen, wie Indigo, Monobrom- und Dibrom-Chinizarin (s. u.) u. w., die bei den gewöhnlichen Sublimationsverfahren sich nur schwer und unter grossen Verlusten sublimiren lassen, sondern auch die Trennung zweier Substanzen von verschiedener Flüchtigkeit, indem man die Temperatur so wählt, dass schon die Eine, dagegen noch nicht die Andere sublimirt, was sich in dem Glasapparat sehr gut sehen lässt. Ferner lässt sich die Sublimationstemperatur gut bestimmen. Bei geeigneter Anordnung kann man nicht allein die Farbe der Dämpfe, sondern auch spectroscopisch deren Absorption untersuchen.

Auch kann man durch Wägen des ganzen Apparates und des unteren Töpfchens vor und nach der Sublimation die weggeführten flüchtigen Producte, den unsublimirbaren Rückstand und die sublimirte Menge bestimmen.

Der Apparat hat sich auch zum Trocknen und zum Bestimmen von Krystallisations-Wasser-, -Alkohol-, -Benzol-, -Schwefelkohlenstoff und -Brom (s. u.) gut bewährt. Sollte die oxydirende Wirkung des Luftstroms die Anwendung eines indifferenten Gases wünschenswerth machen, so lässt sich das durch eine kleine Aenderung leicht erreichen. Der von mir am meisten benutzte Sublimationsapparat hat einen inneren Durchmesser von 25 mm, wiegt ca. 80 g und genügt für 1—4 g Substanz; mit einem grösseren Apparat von ca. 60 mm Weite wurden 13 g Indigo in 3 Stunden sublimirt¹⁾.

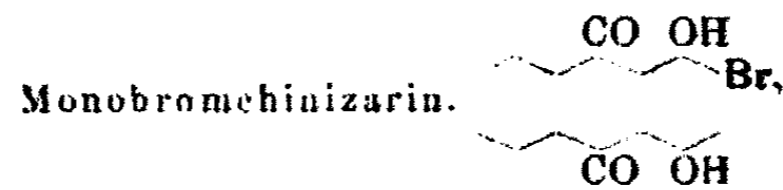
Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Der beschriebene Sublimationsapparat wird von den Firmen Max Stuhl, Philippstr. 22, Berlin, und E. Gerhardt, Bonn, das Lothar Meyer'sche Luftbad von der Firma C. Bühler in Tübingen geliefert.

261. C. Liebermann und C. N. Riiber: Ueber Bromirungs-
produkte des Chinizarins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn C. Liebermann.)

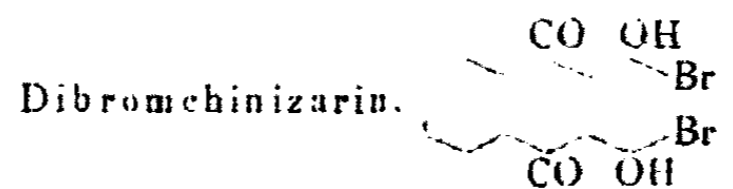
Betrachtungen, welche mit den letztjährigen Arbeiten des Einen von uns über halogenirte Chinone und Indone im Zusammenhang stehen, liessen es uns wünschenswerth erscheinen, das Dibromchinizarin zu gewinnen. Dabei zeigte es sich, dass das Chinizarin vom Brom mit oder ohne Lösungsmittel in der Kälte nur sehr schwer, in kürzerer Zeit so gut wie garnicht angegriffen wird.



wurde erhalten, als ein Theil Chinizarin, im 25-fachen Gewicht Eisessig gelöst, mit 3 Theilen Brom 12 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten wurde, wobei man sich zweckmässig eines in den Kolben eingehängten Walther'schen Kühlers bedient, durch dessen Benutzung man die Anwendung von Stopfen vermeidet. Sogleich mit dem Eintritt der Substitution findet die Ausscheidung des viel schwerer löslichen Substitutionsproductes statt, das sich vielleicht eben dadurch der weiteren Bromirung entzieht, wodurch reines Monobromchinizarin erhalten wird. Es bildet ein rothes, in fast allen Lösungsmitteln schwer lösliches Krystallpulver, das in kaustischen Alkalien mit blauer bis blauvioletter Farbe löslich ist. In kalter Sodalösung ist die Verbindung unlöslich, in heisser löst sie sich mit violettblauer Farbe, fällt aber beim Erkalten wieder aus. In dem vorstehend beschriebenen Sublimirapparat des Einen von uns sublimirt es bei 300° im Vacuum ohne irgend welche Zersetzung in schönen, rubinrothen Nadeln und Blättchen. Derselbe Apparat hat uns auch für die Reindarstellung mehrerer der folgenden Verbindungen vortreffliche Dienste geleistet.

0.1858 g Sbst.: 0.1075 g AgBr.

$C_{11}H_7BrO_4$. Ber. Br 24.62. Gef. Br 25.06.



Diese Verbindung wurde erhalten, als Chinizarin in seinem 6-fachen Gewicht trocknen Broms im Schiessrohr 8 Stunden auf 100° erhitzt wurde. Beim langsamen Verdunsten des abgekühlten Rohrinhalts schied es sich zuerst in tiefrothen Krystallen, offenbar einer

losen Bromverbindung, aus. die an der Luft zu schnell verwitterten, um in diesem Zustande zur Analyse gebracht zu werden. Derartige lose Bromverbindungen wurden weiterhin noch mehrfach beobachtet. Im Luftstrom bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur von diesem Brom befreit, sublimierte die Substanz im vorher beschriebenen Vacuumsublimirapparat bei 350° ohne wesentliche Zersetzung in rothen Nadeln.

0.1895 g Sbst.: 0.1809 g Ag Br.

$C_{14}H_6Br_2O_4$. Ber. Br 40.20. Gef. Br 40.62.

In Lösungsmitteln schwer löslich.

Kalilauge löst — nach dem Sublimiren übrigens recht schwer — mit rein blauer, alkalischer Kupferlösung gleichender Farbe. In kalter Soda unlöslich, heiss löslich, beim Abkühlen wieder ausfallend. Die blaue alkalische und die schön rothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigen ein charakteristisches Bandenspectrum von je 2 Streifen, welches dem des Chinizarins in dem betreffenden Lösungsmittel sehr ähnlich sieht, aber stark nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben ist. Die Spectra des Monobromchinizarins in denselben Lösungsmitteln, die wieder denen der beiden vorgenannten Farbstoffe sehr gleichen, stehen bezüglich der Verschiebung in der Mitte, sodass eine ganz regelmässige Spectralverschiebung mit der Menge des eingetretenen Broms statthat.

0.1880 g Sbst.: 0.1822 g Ag Br. — 0.2046 g Sbst.: 0.3155 g CO_2 , 0.0314 g H_2O .

$C_{14}H_6Br_2O_4$. Ber. C 42.21, H 1.52, Br 40.20.

Gef. 42.06, 1.72, » 41.24.

Beizen färbt die Verbindung ebenso wenig wie das Monobromchinizarin. Das aus obigem Monobromchinizarin durch weiteres Bromiren nach vorstehender Methode erhaltliche Dibromchinizarin wurde mit dem eben beschriebenen identisch befunden. Die Analysen des Dibromchinizarins wie die Eigenschaften zeigen auch, dass trotz der hohen Reactionstemperatur und überschüssigen Broms die beiden *p*-ständigen Hydroxyle des Chinizarins nicht, wie erwartet worden war, die Hydroxylwasserstoffe verloren hatten und nicht in die Chinonform übergegangen waren.

Monobrom- sowohl wie Dibrom-Chinizarin lassen sich mit Kali verschmelzen. Aber die Schmelze verläuft erst bei ziemlich hoher Temperatur, und man thut daher gut, mindestens das 10-fache Gewicht der Verbindung an Kali anzuwenden. Auch lässt sich, um nicht zu überschmelzen, die Schmelze schwer auf einmal über das ganze Material zu Ende führen. Beim Eintritt der gewünschten Reaction geht die tiefblaue Farbe der Schmelze in Roth über. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wird dann der Farbstoff in üblicher Weise mit Säure gefällt, gut ausgewaschen und noch feucht vom Filter gespritzt. Um den neuen Farbstoff von noch unverschmolzenem

Ausgangsmaterial zu trennen, suspendirt man den Niederschlag in viel Wasser und setzt unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, wobei Tageslicht möglichst auszuschliessen ist. Die neue Verbindung geht mit kirschrother Farbe in Lösung, während die unveränderten Ausgangsubstanzen ungelöst bleiben und abfiltrirt werden. Aus der filtrirten Lösung wird der Farbstoff in üblicher Weise gefällt.

Der Farbstoff scheint in beiden Fällen derselbe zu sein. Er ist bromfrei, löst sich spielend in kalter Sodalösung mit der Farbe des Pflanzenpurpurins und färbt Beizen mit ähnlichen, aber weniger reinen Farben wie dieses. Die alkalische Lösung entfärbt sich am Licht von der Flüssigkeitsoberfläche aus wie beim Pflanzenpurpurin. In Benzol ist der Farbstoff schwer, in kochendem Alkohol leicht löslich. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure wurde Phthalsäure erhalten. Weitans besser verläuft aber die Oxydation mit Kaliumpermanganat, das man in der Kälte auf die Sodalösung des Farbstoffs wirken lässt. Die Umsetzung geht fast momentan. Nach dem Lösen der gebildeten Manganoxyde mit schwefliger Säure erhält man reichlich Phthalsäure. Hiernach müssen die Bromatome des Monobrom- und Dibrom-Chinizarins in dem gleichen Kern wie die Hydroxyle gestanden haben, wodurch sich die obigen Constitutionsformeln dieser Verbindungen rechtfertigen.

Das aus der Schmelze erhaltene Farbstoffgemisch scheint hauptsächlich Purpurin und einen zweiten Farbstoff, vielleicht Oxypurpurin, zu enthalten. Genauere Angaben müssen wir auf später verschieben, da es uns bisher nicht gelungen ist, die Farbstoffe einheitlich und rein zu gewinnen.

Chinizarinhexabromid.

Lässt man Brom nicht in der Hitze, sondern kalt auf Chinizarin einwirken, so geht, wie erwähnt, eine sehr langsame, erst nach längerer Zeit erkennbare Reaction in ganz anderer Richtung vor sich. Es gelingt aber, dieselbe zu Ende zu führen, wenn man Chinizarin mit seinem 40-fachen Gewicht eiskalten Broms drei Tage bei 0° stehen lässt, wobei es in Lösung geht. Wenn man dann das Brom ohne Anwendung von Wärme abdunstet, wird keine Bromwasserstoffsäure frei, und es hinterbleibt ein orangegelbes Pulver, welches aber noch nicht ganz einheitlich aussieht. Zur Reinigung behandelt man es erst in gelinder Wärme mit niedrig siedendem Ligroin, welches eine kleine Menge harziger Substanz und etwas durch diese festhaftendes Brom entfernt, kocht dann den Rückstand mit seinem etwa 40-fachen Gewicht reinen Schwefelkohlenstoffs rasch auf und filtrirt. Auf dem Filter bleibt jetzt die grössere Menge als rein citronengelbes Krystallinell (A) zurück, während aus dem schnell abgekühlten Filtrat durch

Vermischen mit seinem gleichen Volum Ligroin bräunlich-gelbe Nadelchen (B) ausfallen.

Chinizarinhexabromid (A), $C_{14}H_6O_4 \cdot Br_6$.

Die canariengelbe Verbindung wird durch Lösen in der nöthigen Menge siedenden Schwefelkohlenstoffs und Fällen mit Ligroin gereinigt, wobei sie in hellgelben Schüppchen erhalten wird.

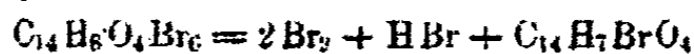
0.1819 g Sbst.: 0.1575 g CO_2 , 0.0221 g H_2O . — 0.1370 g Sbst.: 0.2131 g AgBr.

$C_{14}H_6O_4Br_6$. Ber. C 23.33, H 1.11, Br 66.67.
Gef. » 23.61, » 1.36, » 66.19.

Als Additionsproduct erweist sich die Verbindung sofort beim Erhitzen. Bei ihrem Schmelzpunkt, der bei 210—220° liegt, zerfällt sie nämlich ohne jede Verkohlung in Brom, Bromwasserstoff und ein schönes Sublimat rother Nadeln von gebromtem Chinizarin. Behufs quantitativer Bestimmung der Zersetzungsproducte wurde die Substanz in ein starkwandiges Reagensglas aus Kaliglas¹⁾ gebracht, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen versehen war. Durch die eine Bohrung desselben ging bis zum Boden des Gefäßes das Luftzuführungsrohr, während das zweite, dicht unter dem Stopfen endende Rohr zur Fortführung der Gase in die Absorptions-Apparate diente. Letzteres Rohr trug an der dem Reagensglas zugewandten Seite noch einen losen Asbestpfropf, um etwa mitgerissene Theilchen des Sublimats zurückzuhalten. Bestimmt wurde der beim Erhitzen im Paraffinbade unter Durchsaugen eines Luftstromes bis zur beendeten Zersetzung aus der Abspaltung von Brom und Bromwasserstoff entstandene Gewichtsverlust, sowie das in den entwickelten Gasen enthaltene freie Brom, Letzteres durch Auffangen der Gase in Jodkaliumlösung und Rücktitriren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfatlösung.

0.4352 g Sbst. spalteten 0.1923 g freies Brom ab. — 0.5666 g Sbst. 0.2563 g lieferten freies Brom. — Der Gewichtsverlust wurde zu 58.7 und 58.1 pCt. gefunden.

Die Gleichung:



erfordert pCt. Verlust 55.7, pCt. freies Brom 44.6; gef. pCt. Verlust 58.1, 58.7; pCt. freies Brom 44.2; 45.2.

Das hierbei zurückbleibende Product wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Der Hauptmenge nach ist es Monobromchinizarin, dem aber, wie die Analyse zeigt, etwas (ca. 12 pCt.) bromfreies Chinizarin beigemischt ist.

¹⁾ Dieses Glas widersteht dem Angriff des Oxyanthrachinons bei der Sublimationstemperatur besser als das gewöhnliche Natronglas.

0.1642 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.1407 g Sbst.: 0.07069 g AgBr.

C₁₄H₇BrO₄. Ber. C 52.65, H 2.19, Br 24.62.
Gef. » 54.51, » 2.53, » 21.43.

Hieraus geht deutlich hervor, dass das Ausgangsproduct das Hexabromadditionsproduct des Chinizarins und nicht etwa Dibromchinizarintetrabromid ist, sowie auch, dass beim Erhitzen desselben zunächst nur Brom entwickelt wird, das dann erst das gleichzeitig abgespaltene Chinizarin, soweit es die Umstände zulassen, bromirt und dabei secundär Bromwasserstoff bildet.

Das Chinizarinhexabromid weicht als Additionsproduct in seinem Verhalten sehr von dem der substituirten Oxyanthraehinone ab.

Es löst sich nicht in kalter Sodalösung, nur langsam in Ammoniak mit schwach gelblicher Farbe. Auch wässriges Alkali giebt nur eine bräunliche Lösung, kein Violet oder Blau. Erst beim Uebergiessen mit starkem, alkoholischem Kali zersetzt sich die Substanz unter Zischen zu einem gebromten Chinizarin. Kalte concentrirte Schwefelsäure verändert die Substanz fast garnicht. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet sich unter Zersetzung gebromtes Chinizarin. Kochen mit Anilin führt das Hexabromid gleichfalls in gebromtes Chinizarin über. Mit Alkohol gekocht, löst sich das Hexabromid mit rother Farbe, wohl unter theilweiser Zersetzung.

Oben ist von einer zweiten Verbindung (B) die Rede gewesen, welche mit dem Hexabromid gemeinsam auftritt und durch ihre leichtere Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff abgetrennt werden konnte.

Diese Verbindung krystallisirt in wasserklaren, honiggelben Prismen vom Zersetzungspunkt etwa 175°.

Die Analysenzahlen, welche von ihr nach dem Trocknen im Exsiccator bei Lufttemperatur erhalten wurden, erschienen zunächst recht auffällig, bis es sich zeigte, dass die Substanz Schwefelkohlenstoff enthält.

Die ursprünglichen Krystalle erwiesen sich als 2 C₁₄H₅O₄.Br₆ + CS₂ zusammengesetzt.

0.1805 g Sbst.: 0.1525 g CO₂, 0.0191 g H₂O. — 0.1809 g Sbst.: 0.1588 g CO₂, 0.0212 g H₂O. — 0.1955 g Sbst.: 0.2880 g AgBr. — 0.1513 g Sbst.: 0.2234 g AgBr. — 0.1362 g Sbst.: 0.0483 g BaSO₄.

(C₁₄H₅O₄Br₆)₂ + CS₂. Ber. C 22.96, H 1.05, Br 63.32, S 4.21.
Gef. » 23.04, 23.19, » 1.19, 1.31, » 62.69, 62.93, » 4.87.

Beim Trocknen der Substanz im Vacuum bei 70° lässt sich der Schwefelkohlenstoff ohne Schädigung der Substanz entfernen.

Verlust an CS₂ beim Erwärmen im Vacuum auf 70°.

Ber. CS₂ 5.91. Gef. CS₂ 4.56.

Nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffs entsprach die Zusammensetzung einem Chinizarinhexabromid.

0.1820 g Sbst.: 0.2857 g AgBr.

$C_{14}H_9O_4.Br_6$. Ber. Br 66.56. Gef. Br 66.80.

Beim Erhitzen spaltet dieses Hexabromid wie das vorige Brom und Bromwasserstoff ab.

0.4682 g Sbst. verloren 0.2554 g $Br_2 + HBr$.

Die Zersetzung verläuft demnach nach derselben Gleichung, wie bei dem canariengelben Hexabromid, welche verlangt:

Ber. Gewichtsverlust 55.68 pCt. Gef. Gewichtsverlust 54.55 pCt.

Die viel grössere Löslichkeit in Benzol und Schwefelkohlenstoff, namentlich bei darauf folgendem Ligroinzusatz, sowie der niedrigere Zersetzungspunkt unterscheiden dieses gelbbraune Hexabromid von dem ersten, canariengelben. Auch bildet es mit Schwefelkohlenstoff wieder obige Verbindung zurück, die von dem canariengelben Hexabromid nicht erhalten wird. Sonst theilt es die Reactionen des Letzteren.

Monobromchinizarindibromid. $C_{14}H_7BrO_4.Br_2$.

Es wurde noch ein Versuch gemacht, um die Einwirkung unverdünnten Broms auf Chinizarin bei mittlerer Temperatur kennen zu lernen. Hierfür wurde 1 Theil Chinizarin in 40 Theilen Brom gelöst, erst in der Kälte behandelt und dann 12 Stunden im Rohr auf 40–50° erhitzt. Nach dem Verjagen des Broms wurde der Rückstand in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit Ligroin gefällt. Das rothbraune, krystallinische Product ist, ausser in Schwefelkohlenstoff, noch in Eisessig und in Benzol, ferner in Brom löslich. In kaltem Alkali löst es sich fast nicht, beim Kochen mit demselben geht es dagegen mit blavioletter Farbe in Lösung. Trocken erhitzt, zersetzt es sich unter Entwicklung von Brom und wenig Bromwasserstoff bei 210°.

0.1497 g Sbst.: 0.1754 g AgBr. — 0.1807 g Sbst.: 0.2886 g CO_2 , 0.2225 g H_2O .

$C_{14}H_7BrO_4.Br_2$. Ber. C 35.06, H 1.48, Br 50.06.

Gef. » 36.01, » 1.40, » 49.86.

Die Zersetzung beim Ueberschmelzen verläuft im Wesentlichen nach der Gleichung: $C_{14}H_7BrO_4.Br_2 = C_{14}H_7BrO_4 + Br_2$, welche einen Verlust von 33.4 pCt. erfordert, gef. 34.9 pCt. Letzterer bestand allerdings nicht ganz aus Brom. Von den gefundenen 34.9 pCt. Verlust erwiesen sich nur 28.6 als freies Brom, der Rest fällt auf Bromwasserstoff und kleine Mengen fortsublimirter Substanz. Bei der Zersetzungstemperatur wirkt daher das freiwerdende Brom schon in geringem Maasse weitersubstituierend auf das primäre Spaltungsproduct, das Monobromchinizarin, ein.

Aus den geschilderten Versuchen wird die Gesammtheit der Einwirkungen des Broms auf Chinizarin klar. Chinizarin ist durch

Brom schwer und erst bei höherer Temperatur substituierbar. Dagegen besitzt es die Fähigkeit, mit flüssigem Brom langsam, aber vollständig Additionsproducte zu bilden, die um so mehr Brom enthalten, je niedriger die Reactionstemperatur bleibt. Während bei 0° das Molekül Chinizarin 3 Mol. Brom additionell bindet, geschieht dies bei 40° nur noch mit 1 Mol. Brom, während zugleich 1 Wasserstoffatom substituiert wird. Bei 100° und ebenso höher hinauf bei 230° findet überhaupt keine Addition mehr, sondern nur noch Substitution zweier Wasserstoffe statt. In der Verdünnung der Eisessiglösung wird auch bei 100° nur ein Wasserstoff substituiert. In der Kälte existiren bisweilen auch Krystallverbindungen mit Brom, die aber hier nicht fassbar waren, weil sie das Krystallbrom unter Verwitterung ihrer Oberfläche beim Herausnehmen aus dem Brom sofort verloren.

In der Erwartung, dass derartige Krystallbromverbindungen von etwas grösserer Beständigkeit sich vielleicht bei anderen Anthrachinonderivaten, möglicherweise allgemeiner bei Derivaten solcher Chinone wiederfinden würden, welche in dem die Chinonsauerstoffe tragenden Kern nichts Austauschbares mehr enthalten, wurden noch Alizarin und andere Oxyanthrachinone, sowie auch Phenanthrenchinon der Einwirkung von Brom in der Kälte unterworfen. Nur beim Alizarin haben wir aber eine derartige, bisher unbekannt gebliebene Krystallbromverbindung beobachtet.

Krystallbromverbindung des Monobromalizarins.

Alizarin blieb im 300-fachen Gewicht Brom gelöst 3 Tage bei 0° stehen. Die auskrystallisirten, rothen, glasglänzenden Krystalle verwittern beim Herausnehmen nach wenigen Augenblicken unter Bromabgabe zu opaken, glanzlosen, braunen Pseudomorphosen. Mehrere Tage im Vacuum über Natronkalk bis zur Gewichtconstanz getrocknet, erwies sich der pseudomorphe Rückstand als Monobromalizarin.

0.1900 g Sbst.: 0.1114 g AgBr.

$C_{14}H_7BrO_4$. Ber. Br 25.06. Gef. Br 24.96.

Die möglichst schnell isolirten Krystalle der Krystallbromverbindung scheinen nach einer ungefähren Analyse 2 Mol. Krystallbrom auf ein Molekül Monobromalizarin zu enthalten.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

262. F. Giesel: Ueber radioactives Baryum und Polonium.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Von Hrn. v. Lengyel wird in einer Notiz in Nr. 8 dieser Berichte: »Ueber radioactives Baryum«, die Existenz auch des Radiums angezweifelt, hauptsächlich, weil es ihm gelungen ist, gewöhnliches Baryumnitrat durch Schmelzen mit Urannitrat in actives Baryum zu verwandeln, was einer Synthese aus zwei wohlbekannten Elementen gleichkäme.

Hr. v. Lengyel hat dabei aber nicht berücksichtigt, dass das Urannitrat seine nicht unbeträchtliche Radioactivität einer Verunreinigung mit einem der radioactiven Stoffe, z. B. Radium, verdanken kann; eine Vermuthung, die ich schon früher aussprach. Es war also auch möglich, dass der Process des Schmelzens der Oxyde von Uran und Baryum für die Bildung radioactiven Baryums auf noch unerklärte Weise garnicht in Betracht kommt, sondern dass bei der Fällung des Baryumsulfates die active Verunreinigung mitgerissen wurde. Bestärkt wurde meine Vermuthung dadurch, dass Hr. v. Lengyel eine relativ sehr grosse Menge Urannitrat und zwar 1 kg für 3–5 g actives Baryumsulfat angewendet hat, sodass, selbst wenn nur ein Theil der activen Verunreinigung mitgerissen wurde, die Activität des abgeschiedenen Baryumsulfats sich gegenüber dem Urannitrat erheblich steigern musste. Zudem entspricht, wenn man von dem Schmelzen absieht, die Methode des Hrn. v. Lengyel ganz derjenigen, welche Debierne¹⁾ für Abscheidung des Actiniums und ich²⁾ für Gewinnung von Radiumpräparaten aus Rückständen der Uranfabrication, welche nur noch minimale Mengen Uran enthielten, angewendet haben.

Es musste sich hiernach mit Umgehung des Schmelzens ein radioactives Baryumsulfat auch durch einfache Fällung aus einer Urannitratlösung erhalten lassen.

Ich habe mich überzeugt, dass schon mit 10 g, besser mit 100 g Urannitrat auf diese Weise ein so stark wirksames Baryumsulfat ausgefällt werden kann, dass die Phosphorescenz des Leuchtschirmes deutlich wahrgenommen wird. Parallelversuche mit derselben Menge Urannitrat nach v. Lengyel führten höchstens zu demselben Resultate. Allerdings habe ich zum Schmelzen nicht den elektrischen Flammenbogen, sondern das Sauerstoffgebläse angewendet, aber auch einfaches

¹⁾ Debierne, Compt. rend. [1900] 14, S. 906.

²⁾ F. Giesel, Wied. Ann. 1899, S. 91.

Glühen auf der Bunsen-Flamme gab keine Verschiedenheit der erhaltenen Präparate.

Um ein möglichst stark wirksames Präparat zu erhalten, ist es nothwendig, nicht durch zu grosse Baryumsulfatmengen die niederfallende active Substanz zu beschweren. Man setzt nur so viel Baryumsalz zu einer concentrirten, mit wenig Schwefelsäure versetzten Lösung von Urannitrat, dass noch keine Fällung von Baryumsulfat entsteht. In Folge Massenwirkung des Urannitrats werden nämlich nicht unerhebliche Mengen Baryums der Fällung durch Schwefelsäure entzogen, so lange die Lösung concentrirt ist und nicht grosse Schwefelsäurezusätze erfolgt sind; es kann sogar noch Baryumnitrat auskrystallisiren, wenn auch genügend Schwefelsäure für Fällung des gesammten Baryums vorhanden ist. Verdünnt man mit Wasser, so fällt das Baryumsulfat mit activer Substanz stark beladen nieder.

Ich glaubte anfangs, dass die active Substanz Radium sei, Hr. Curie machte mich aber brieflich darauf aufmerksam, Hr. Debierne habe die Meinung, dass Actinium vorliege. In der That fällt Ammoniak, wenn das erhaltene Baryumsulfat in ein lösliches Salz übergeführt wird, Spuren eines gelblichen Niederschlages, welcher nun weit activer ist, als das Sulfat, während das danach als Carbonat gefällte Baryum seine Activität verloren hat. Radium würde sich nicht mit Ammoniak vom Baryum trennen lassen.

Das nach der Baryumsulfatfällung wiedergewonnene Uransalz erwies sich bei der Prüfung mit dem Elektrometer nicht unwesentlich geringer activ, als das ursprüngliche Salz; ein Beweis, dass dem Urannitrat active Substanz entzogen worden ist. Indessen bleibt auch nach Fällung grösserer Baryumsulfatmengen das Uransalz noch activ, und ein daraus dargestelltes Urankaliumsulfat zeigte noch die constante Phosphorescenz.

Das interessante Resultat des Hrn. v. Lengyel wird jedenfalls zur Aufklärung der Natur der radioactiven Stoffe aus Uranerz beitragen. Vorläufig aber scheint mir noch keine Veranlassung vorzuliegen, die Gründe, welche Curie und Demarçay zur Annahme des Radiums bewogen¹⁾ haben, für hinfällig zu erklären. Wenn charakteristische Reactionen des Radiums noch nicht gefunden worden sind, so ist zu beachten, dass die Kostbarkeit der z. Z. nur sehr spärlich zur Verfügung stehenden Substanz das eingehende Studium sehr erschwert, andererseits aber auch eine grosse Aehnlichkeit mit Baryum möglich ist, ohne dass das Spectrum demselben Typus anzu-

¹⁾ S. Curie, Compt. rend. [1899] 129, S. 760. E. Demarçay, Compt. rend. [1898] 127, S. 1218 und [1899] 129, S. 716.

gehören braucht. Vier der Haupt-Spectrallinien sind auch von Runge an meinen Präparaten, die sehr viel minderwerthiger waren, als dasjenige, an welchem Demarçay etwa 1 Dutzend neuer Linien und zwar in gleicher Intensität wie die Baryumlinien erschienen waren, bestätigt worden. Uebrigens haben wir in den Löslichkeitsverhältnissen des Chlorids und Bromids gegenüber den Baryumverbindungen auch chemisch unterscheidende Merkmale.

Bezüglich meiner Poloniumpräparate habe ich noch berichtend anzuführen¹⁾, dass ich wohl zunächst das aus dem Salzsäureextract der Uranrückstände sich abscheidende Chlorblei activ fand und hieraus mit Schwefelwasserstoff viel einfacher und schneller stark active Substanz (Polonium) gewinnen konnte, als es aus den Laugen direct möglich war, dass aber das Endproduct nur Wismuth enthielt. Spectroskopisch hat das Runge an einem Präparate in Form von Wismuthoxychlorid bestätigt.

Ich bin zur Abscheidung der Spuren Wismuths aus dem Chlorblei so verfahren, dass dasselbe mehrere Male in heissem Wasser gelöst und wieder krystallisiren gelassen wurde unter jedesmaliger Entfernung der Mutterlauge. Zuletzt wurde soviel Wasser angewendet, dass auch beim Abkühlen keine Krystallisation eintrat, damit die minimale Trübung sich absetzen und gesammelt werden konnte. Dieser jetzt bereits sehr active geringfügige Rückstand enthielt, neben Bleisulfat, Kupfer, Arsen, Eisen und Wismuth. Wird derselbe mit überschüssiger Salzsäure behandelt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Schwefelwasserstoff-Niederschlag mit concentrirter Salzsäure extrahirt, so geht wesentlich nur das gesammte Wismuth in Lösung. Wurde nun das Blei vollständig durch Schwefelsäure entfernt, so fällt Ammoniak fast reines Wismuthoxydhydrat, welches, wenn schnell gearbeitet wurde, äusserst activ war und das Endproduct repräsentirte. Dasselbe konnte durch das Oxychlorid noch weiter gereinigt werden, ohne dass indessen die Activität noch merklich zu steigern war.

Die Mutterlauge des Chlorbleies gab nach Entfernung des Bleies mit Schwefelsäure noch ganz wenig actives Wismuth. Im Ganzen wurden aus ca. 500 kg Uranrückstand kaum 0.5 g actives Poloniumpräparat erhalten. Die physikalischen Unterschiede bezüglich der Schnelligkeit des Zurückgehens der Activität²⁾ und des Verhaltens im magnetischen Felde³⁾ bei meinen Poloniumpräparaten gegenüber

¹⁾ F. Giesel, »Ueber Radium und Polonium.« In Uebereinstimmung mit dem Vortrag gehalten in der Chem. Ges. am 12. März.

²⁾ F. Giesel, Phys. Zeitschr. [1899] 1/2, S. 16.

³⁾ F. Giesel, Wied. Ann. [1899] 69, S. 834.

den Curie's scheinen mir nur auf dem Alter der Substanz resp. auf abweichenden Versuchsbedingungen zu beruhen.

Jedenfalls ist bis jetzt nur Wismuth, also nichts, was auf das Vorhandensein eines neuen Elementes in den Poloniumpräparaten hindeutet, gefunden worden, sodass diese Bezeichnung gegenwärtig nur als eine kürzende Unterscheidung aufzufassen ist, zumal Curie nachgewiesen hat, dass Metallen durch Bestrahlung mit intensiven Radiumstrahlen vorübergehend die Eigenschaft der Radioaktivität mitgeteilt werden kann.

Braunschweig, Mai 1900.

268. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
LII. Derivate des Brenzcatechins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

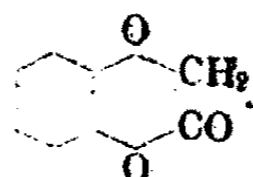
Von den für meine Verkettungen in Betracht kommenden Derivaten des Brenzcatechins ist die Darstellung der

Brenzcatechinmonoacetsäure, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$,

W. Majert¹⁾ patentirt worden. Es wird entweder Brenzcatechinalkali mit Chloressigsäure umgesetzt, oder Monobenzolsulfonbrenzcatechinester mit Chloressigsäure in Reaction gebracht und die Sulfonverbindung durch Alkali gespalten:



Zur Reinigung der Letzteren wird ferner²⁾ das bei 54° schmelzende, bei 242° siedende Anhydrid benutzt:



¹⁾ D. R.-P. 87336, 87668, 87669. Vergl. Ch. Moureu, Bull. soc. chim. [3] 21, 107.

²⁾ G. Tobias, D. R.-P. 89593.

Dasselbe Anhydrid (Lacton) entsteht auch aus dem Brenzcatechinmonoacetsäureäthylester¹⁾. Neben obiger Monosäure bildet sich auch die Brenzcatechinodiacetsäure, Schmp. 172--174°²⁾.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Dinatriumbrenzcatechinat wurde durch Auflösen der berechneten Menge Brenzcatechin (22 g) in alkoholischer Natriumäthylatlösung hergestellt und durch Erhitzen im Vacuum vom Alkohol befreit. An der Luft färbt es sich schwarz³⁾. Das Erhitzen mit 100 g Brompropionsäure- (A), 110 g Brombuttersäure- (B), 110 g Bromisobuttersäure- (C), 120 g Bromisovaleriansäure-Aethylester (D) dauerte 4 Stunden bei 160°. Die Trennung des entstandenen Bromnatriums mit Aether (I) gelingt weniger gut als die mit Aceton (II). Bei vollständiger Umsetzung sollten 41.2 g Bromnatrium (Br = 77.67 pCt.) entstehen.

Erhalten:

| | A | | B | | C | | D | |
|-------------------------------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| | I | II | I | II | I | II | I | II |
| Rohes NaBr | 39.88 g | 39.79 g | 54.1 g | 39.7 g | 40.5 g | 40.3 g | 40.24 g | 38.56 g |
| Proc. Br | 74.47 | 72.88 | 55.06 | 72.36 | 69.33 | 69 | 68.57 | 63.03 |
| Reducirtes NaBr | 38.14 | 37.34 | 38.29 | 37 | 36.14 | 35.8 | 35.52 | 31.26 |
| Rohöl { ber. | 89.6 | 89.6 | 99.6 | 99.6 | 99.6 | 99.3 | 109.6 | 109.6 |
| { gef. | 91.53 | 97.7 | 87.9 | 105.38 | 94 | 97.02 | 109.41 | 117.0 |
| davon -200° an der Luft | 41.96 | 45.01 | 39.53 | 54.51 | 45.38 | 52.77 | 54.75 | 71.7 |
| Verkettungs- { gef. | 49.02 | 52.69 | 46.8 | 70.33 | 47.1 | 43.72 | 53.25 | 43.6 |
| product { ber. | 62 | 62 | 67.6 | 67.6 | 67.6 | 67.6 | 73.2 | 73.2 |
| Proc. d. Umsetzung aus NaBr her. | 92.81 | 90.6 | 92.93 | 90 | 87.72 | 86.89 | 86.21 | 75.67 |

Die Rectification der Vorläufe an der Luft und der Verkettungsproducte im Vacuum ergab die in der folgenden Tabelle aufgeführten Mengen. Bei A I und bei B I wurde die höchste Fraction des Vorlaufs mit 5.62 bezw. 6.94 g zu der Vacuumdestillation hinzugenommen, was aber das Bild gegenüber der anderen nicht wesentlich änderte. Bei D I fand im Vacuum durch plötzliches Aufschäumen ein grösserer Verlust statt, sodass von einer Aufführung der Einzelfractionen abgesehen werden soll. Die ersten Fractionen sind bei II (Aceton)

¹⁾ Ch. Mouren, l. c. ²⁾ l. c.

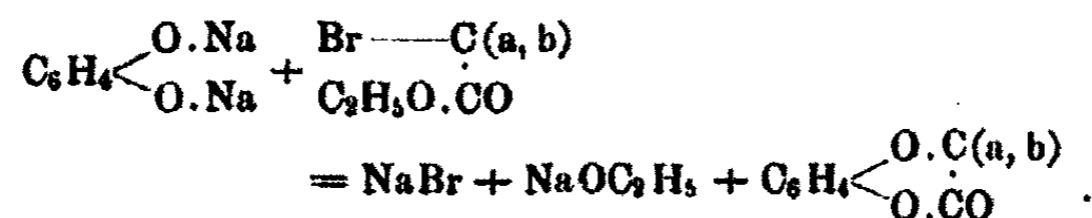
³⁾ Forcrand, Ann. Chim. et Phys. 30, 66.

natürlich stets grösser als bei I (Aether), was sich aus der Siedepunktdifferenz dieser Lösungsmittel erklärt.

| | A | | B | | C | | D | |
|-----------|--------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|---------|
| | I | II | I | II | I | II | I | II |
| —100° | 8.08 g | 12.62 g | 8.87 g | 15.6 g | 0.86 g | 16.78 g | 8.43 g | 17.05 g |
| 100—110° | 0.78 | 2.7 | 0.65 | 1.8 | 0.42 | 2.95 | 0.62 | 0.93 |
| 110—120° | 0.63 | 1.88 | 0.36 | 1.76 | 0.81 | 1.01 | 1.01 | 1.57 |
| 120—130° | 0.9 | 1.6 | 0.44 | 1.77 | 0.53 | 1.19 | 1.3 | 2.6 |
| 130—140° | 1.58 | 1.95 | 0.9 | 2.12 | 0.57 | 1.32 | 2.58 | 2.17 |
| 140—150° | 2.18 | 2.45 | 1.33 | 2.49 | 1.62 | 1.55 | 3.18 | 2.14 |
| 150—160° | 7.78 | 4.39 | 1.66 | 3.5 | 4.86 | 2.83 | 4.52 | 3.47 |
| 160—170° | 6.56 | 4.52 | 6.08 | 5.06 | 9.62 | 7.35 | 5.0 | 7.85 |
| 170—180° | 4.87 | 5.53 | 6.92 | 7.45 | 5.93 | 6.62 | 6.4 | 14.95 |
| 180—190° | 3.08 | 2.9 | 5.38 | 7.11 | 5.08 | 5.2 | 13.09 | 9.75 |
| 190—200° | 5.62 | 4.47 | 6.94 | 5.85 | 6.58 | 6.02 | 8.67 | 9.22 |
| Summe | 41.96 | 45.01 | 39.53 | 54.51 | 45.38 | 52.77 | 54.75 | 71.7 |
| Verlust | 0.55 | — | 1.57 | 0.54 | 1.52 | 0.53 | 1.41 | 1.7 |
| bei | 5 mm | 4 mm | 7 mm | 6 mm | 7 mm | 4 mm | s. o. | 3 mm |
| —100° | 6.09 | 1.9 | 4.72 | 4.61 | 3.25 | 3.55 | — | 2.45 |
| 100—110° | 0.55 | 0.55 | 1.93 | 2.32 | 1.52 | 2.05 | — | 1.75 |
| 110—120° | 0.9 | 0.45 | 1.74 | | 8.14 | 7.0 | — | 0.9 |
| 120—130° | | 1.6 | 1.34 | 4.2 | 2.8 | 3.85 | — | 3.8 |
| 130—140° | 3.18 | 2.38 | 3.03 | 2.75 | 1.1 | 1.5 | — | 5.7 |
| 140—150° | 1.72 | 1.8 | 4.28 | 4.7 | 0.99 | 0.9 | — | 1.6 |
| 150—160° | 1.9 | 1.39 | 2.58 | | 0.59 | 0.64 | — | 0.8 |
| 160—170° | 1.6 | 4.2 | 1.97 | 1.1 | 0.6 | — | 0.8 | |
| 170—180° | 1.79 | 1.42 | 0.38 | | 1.02 | — | 0.72 | |
| 180—190° | 2.9 | 7.4 | 2.13 | 4.0 | 5.3 | — | 0.9 | |
| 190—200° | 5.8 | 16.73 | 13.93 | 6.9 | 6.85 | 3.58 | — | 1.33 |
| 200—210° | 16.97 | 11.8 | 12.52 | 10.13 | 3.08 | — | 7.01 | |
| 210—250° | 8.55 | | | 11.4 | 5.92 | 5.85 | | |
| Rückstand | 2.31 | 3.59 | 3.11 | 2.48 | 7.28 | 7.32 | — | 15.2 |
| Verlust | 1.88 | 0.48 | 0.08 | 0.84 | 0.5 | 0.56 | — | 0.64 |

Bei B II vertheilten sich die aufgeführten 11.4 g auf 5.9 g von 210—240° und 5.5 g von 240—265°. Bei C I und II wurde die Destillation wegen auftretender Dämpfe bei 250° abgebrochen, bei D II bei 225°, daher der verhältnissmässig grosse Rückstand in diesen drei Fällen. Die »Vorläufe« bieten das bekannte Bild: die Fractionsmengen steigen successive an bis zum Siedepunkt des Bromfettsäure-äthylesters. Die »Nachläufe« enthalten in der ersten Fraction noch geringe Mengen dieser Ester, dann steigen die Mengen vom Minimum rasch zum ersten Maximum: Propion: 130—140°; Butter: 130° bzw. 140—150° Isobutter: 110—120°; Isovalerian: 120—130° bzw.

130—140°. In diesen Fractionen sind die unten beschriebenen Anhydride der Monosubstitute enthalten:



Bei der Reaction tritt natürlich nicht Natriumäthylat auf, sondern dieses reagirt weiter mit Bromfettsäureester. Wegen dieser Nebenreaction wurde hier von den vergleichenden Bestimmungen der Umsetzung bei niedriger Temperatur abgesehen. Die zweiten Maxima sind die normalen Bisubstitute, die aber alle bei der Destillation sich theilweise zersetzen. Sie sieden im Vacuum bei rascher Destillation, wie die Analysen zeigen, ziemlich unzersetzt. Au der Luft aber gehen sie meist in grösseren Intervallen über.

Brenzcatechino-bi- α -oxypropionsäureäthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_4[\text{O.CH}(\text{CH}_3).\text{CO.OC}_2\text{H}_5]_2$.

Gelb gefärbtes Oel von gewürzigem, zwiebelähnlichem Geruch. Sdp. 201° bei 6 mm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 61.94, H 7.09.
 Gef. » 61.32, » 7.25.

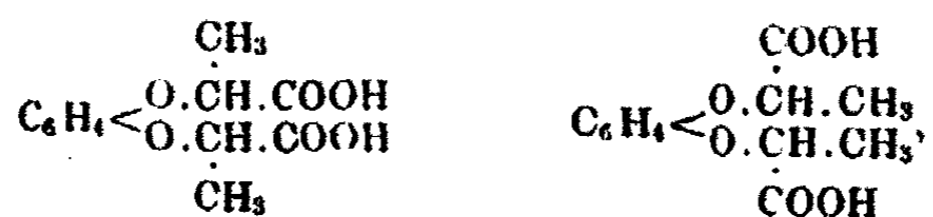
Brenzcatechin- α -oxypropionsäurelacton, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{O.CH.CH}_3 \\ \text{O.CO} \end{cases}$.

Das bei der Darstellung der Ester erhaltene Nebenproduct ist in der Fraction 130—140° enthalten ($b = 5$ mm). Diese giebt mit Eisenchlorid Blaufärbung, welche auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak verschwindet. Nach längerem Stehen wird die Fraction fest. Die Krystalle wurden auf Thon getrocknet, mit Ligroin gewaschen und dann in der Hitze daraus umkrystallisirt. Viereckige, farblose Tafeln, Schmp. 51—51.5°.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 65.85, H 4.88.
 Gef. I. » 65.52, II. 65.76, » 4.96, 5.03.

Das von den Krystallen abgesogene Oel zeigte denselben Siedepunkt und die gleiche Zusammensetzung (II. Analyse). Zur Verseifung wurde die Fraction 200—205° ($b = 6$ mm) des oben beschriebenen zweibasischen Esters verwendet. Allzu starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da (s. u.) sonst Spaltung in die erwähnte einbasische Säure eintritt. Es wurden im Ganzen 52 g Rohsäure verarbeitet. Aus Aether krystallisirten charakteristische, warzenförmige Gebilde, aus heissem Wasser sphäroidale Krystalle vom Schmp. 138—141°. Ver-

suche, die hier vermutheten stereoisomeren Brenzcatechino-bi- α -oxypropionsäuren.



mittels der Baryum-, Calcium- oder Zink-Salze zu trennen, führten zu keinem Resultat, wohl aber eine systematische, allerdings etwas langwierige, fractionirte Krystallisation aus Wasser. Es resultirten schliesslich: I. schwerer lösliche, gut ausgebildete Tafeln, Schmp. 167—168°; II. leichter lösliche, büschelförmig gelagerte, feine Nadeln, Schmp. 145.5—146°. Offenbar liegt hier dieselbe Isomerie wie bei den Dialkylbernsteinsäuren vor.

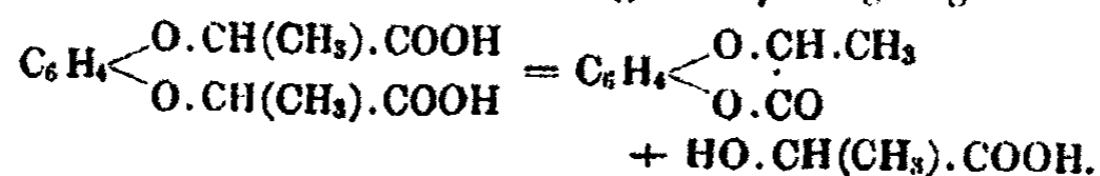
| | |
|--|-------------------------------|
| $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ | Ber. C 56.69, H 5.51. |
| | Gef. Gemisch » 56.67, » 5.69. |
| | I. » 56.52, » 5.78. |
| | II. » 56.81, » 5.74. |

Das Auftreten der undurchsichtigen, sphäroidischen Krystalle oder Warzen charakterisirt ein Gemisch beider Säuren. Die concentrirten Ammoniumsalzlösungen beider Säuren verhielten sich gegen folgende Agentien gleich: Chlorbaryum: weisser Niederschlag, ziemlich löslich; Chlorstrontium: ebenso, löslicher; Chlorcalcium: ebenso, noch löslicher; Zinksulfat: weisse Fällung, sehr leicht löslich; Silbernitrat: weisser, unlöslicher Niederschlag; Eisenchlorid: gelbe Fällung, schwer löslich; Ferrosulfat, Aluminiumsulfat, Mangan-, Nickel-, Kobalt-Sulfat: leicht lösliche Niederschläge; Quecksilberchlorid keine Fällung.

Der bei der fractionirten Krystallisation der Säuren nachgebliebene Rückstand wurde einer fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Siedepunkt war nicht zu beobachten; es traten Dämpfe auf, später destillirten Oele in grösseren Intervallen. Eine Anhydrisirung, wie sie die homologe Buttersäureverbindung zeigt, war nicht zu constatiren. Nach fünfmaliger Rectification im Vacuum konnte die von 114—120° (6—13 mm) siedende, ölige Fraction durch Reiben in der Kälte in Krystalle verwandelt werden, die aus Alkohol und Ligroin in grossen, farblosen Tafeln vom Schmp. 51° erschienen. Sie sind identisch mit dem oben beschriebenen Lacton.

| | | |
|----------------------------------|----------------------|---------------|
| $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ | Ber. C 65.85, | H 4.88. |
| | Gef. » 65.58, 65.68, | » 5.15, 5.15. |

Es muss mithin beim Destilliren folgende Spaltung eingetreten sein.



Die Bildung von Milchsäure erklärt auch das unconstante Sieden. Derselbe Process findet statt, wenn man die zweibasische Säure an der Luft über 120° erhitzt. Das Lacton löst sich in Kalihydrat, auf Zusatz von Salzsäure fällt nicht die einbasische Säure, sondern das Lacton aus. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Aether, Alkohol leicht, in Ligroin wenig löslich.

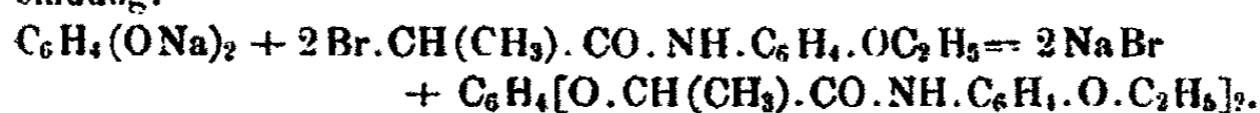
Es wurden ferner folgende Phenetidinderivate dargestellt:

Brenzcatechino-bi- α -oxypropionsäurediphenetidid,
 $C_2H_5.O.C_6H_4.O.NH.CO.CH(CH_3).O.C_6H_4.O.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.O.C_2H_5.$

4 g Gemisch der stereoisomeren, zweibasischen Säuren wurden mit 4.32 g Phenetidin im Oelbad erhitzt: bei 100° begann die Abspaltung von Wasser. Es wurde bis 170° erhitzt; die dicke, dunkle, ölige Masse, die in der Kälte pechartig erstarrte, wurde mit Aether gewaschen, aus Benzol-Aceton-Gemisch, dann aus Alkohol-Aceton-Gemisch umkrystallisirt. Farblose, zarte Nadelchen, Schmp. 186—187°. Schwer löslich in siedendem Aether, leicht in heissem Alkohol, noch leichter in siedendem Benzol.

$C_{73}H_{33}N_2O_6.$ Ber. C 68.29, H 6.50.
 Gef. » 67.98, » 6.79.

Dieselbe Verbindung entstand, als 10 g α -Brompropionylphenetidid, in absolutem Alkohol gelöst, mit 2.83 g Brenzcatechindinatrium eine Stunde im Wasserbad gekocht wurden. Aus dem alkoholischen Filtrate des Bromnatriums liess sich der gesuchte Körper durch die zuvor erwähnten Lösungsmittel isoliren. Auch eine entsprechende Mischung von Natriumäthylat, Brenzcatechin und Brompropionylphenetidid in absolutem Alkohol lieferte nach kurzem Kochen die gleiche Verbindung:

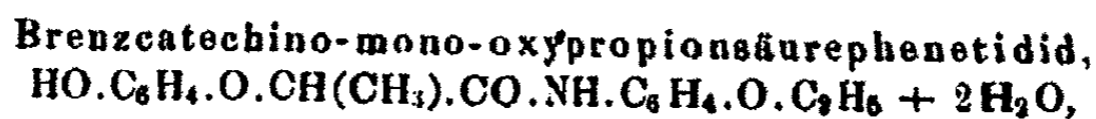


Brenzcatechino-bi- α -oxypropionsäuremonophenetidid,
 $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot C_6H_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{OC}_2H_5.$

Als die zweibasische Säure (Gemisch der Stereoisomeren) längere Zeit (3½ Stunde) mit 2 Mol.-Gew. Phenetidin auf niedrigere Temperatur (130°) erhitzt wurde, trat nicht alles Phenetidin in Reaction. Die abgekühlte Masse wurde mit Alkohol-Aether behandelt, das hinterbleibende, feine, weisse Krystallmehl aus heissem Alkohol, sowie aus Wasser fractionirt krystallisirt. Es wurden erhalten ca. 80 pCt. einer bei 169 - 170° schmelzenden, aus Wasser in grossen, gut ausgebildeten Prismen krystallisirenden Substanz, die bei der Analyse die der obigen Formel entsprechenden Werthe gab.

$C_{70}H_{23}NO_6.$ Ber. C 64.34, H 6.87.
 Gef. » 64.03, 63.93, » 6.69, 6.87.

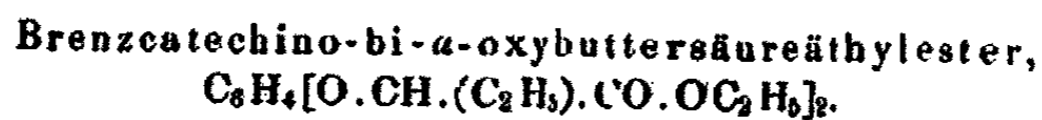
In der Mutterlauge waren ca. 20 pCt. einer aus Alkohol in vier-eckigen Tafeln, aus Wasser in grossen Prismen krystallisirenden Sub-stanz vom Schmp. 163.5°, die der Analyse nach das wasserhaltige



sein muss.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 60.53, H 6.63, N 4.15.
 Gef. » 60.63, 60.96, » 6.85, 6.87, » 4.15.

Die beiden zuletzt erwähnten Phenetide sind in wässriger Lösung gute Nährmittel für Schimmelpilze. Da sie asymmetrischen Kohlenstoff erhalten, dürfte die Spaltung in optisch-active Isomere möglich sein.



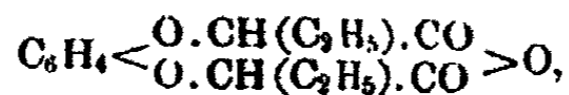
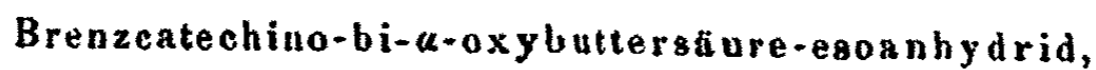
Hellgelbes Oel von stechendem Geruch, bei 744 mm von 290—330° destillirend, bei 13 mm von 195—225°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_8$. Ber. C 63.91, H 7.69.
 Gef. » 63.74, » 7.31.

Ob die grossen Siedeintervalle auf Zersetzung oder darauf be-ruhen, dass ein Gemisch stereoisomerer Ester vorliegt, konnte nicht aufgeklärt werden, da die Verseifung nur zu einer öligen Säure führte. Alle Versuche, die Letztere zu krystallisiren, schlugen fehl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 59.93, H 6.38.
 Gef. » 60.14, » 6.50.

Als diese ölige Säure im Vacuum ($b = 10$ mm) destillirt wurde, begann bei 150° die Entwicklung weisser Dämpfe; von 150—220° wurden Destillate aufgefangen, die zur Entfernung unzersetzter Säure mit Aether verdünnt und mit Pottasche geschüttelt wurden. Der Aether hinterliess ein Oel, welches bei 107 mm von 240—250° über-ging und zu Folge der Analyse das



ist.

Dasselbe enthält die Combination des sechsgliedrigen mit einem neungliedrigen Ring.

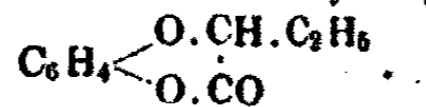
$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ber. C 63.63, H 6.06.
 Gef. » 63.45, » 6.15.

Aus dem Kaliumsalz setzte Salzsäure wieder die ölige Säure in Freiheit.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 59.93, H 6.38.
 Gef. » 59.57, » 6.38.

Dieselbe hatte aber bei der Destillation theilweise Anhydrisirung erfahren, wodurch sie sich scharf von der oben beschriebenen Propionverbindung unterscheidet, die bei der Destillation ein Lacton bildet. Das diesem entsprechende

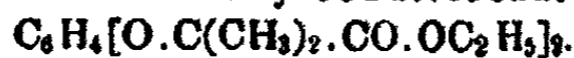
Brenzcatechimo-mono- α -oxybutyrolacton,



ist als hellgelbes Oel in der bei der Darstellung des Esters erhaltenen Vorfraction 120—130° bei 6 mm enthalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 67.41, H 5.62.
Gef. » 66.71, » 6.14.

Brenzcatechimo-bi- α -oxyisobuttersäureäthylester,

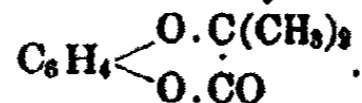


Hellgelbes Oel. Sdp. 197° bei 27 mm.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6$. Ber. C 63.91, H 7.69.
Gef. » 63.79, » 7.46.

In der Vorfraction 110—120° bei 7 mm, die sich gegen Eisenchlorid wie die entsprechende Fraction der oben beschriebenen Propionylverbindung verhält, schieden sich in der Kälte Krystalle ab, die aus Ligroin in schönen Formen wasserklar krystallisirten, Schmp. 49.5—50.5°. Sie sind das

Brenzcatechimo-monoxyisobutyrolacton,



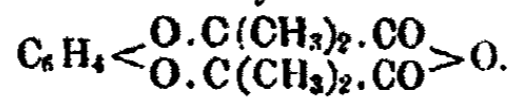
$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 67.41, H 5.62.
Gef. » 67.44, » 5.77.

Ein Gemisch dieser Verbindung mit dem entsprechenden Propionylderivat (Schmp. 51—51.5°) schmolz schon bei 35°.

Da der zweibasische Ester bei der Verseifung eine ölige Säure gab, wurde dieselbe durch fractionirte Destillation im Vacuum in ein einheitliches Product übergeführt. Sdp. 224° bei 24 mm. Die Hauptfraction 190—260° wurde grösstentheils fest. Ligroin löste die öligen Bestandtheile. Die farblosen Krystalle wurden aus Aether und Ligroin (heiss) umkrystallisirt und erschienen dann als gut ausgebildete, dicke, sechsseitige Tafeln.

Schmp. 188—188.5°. Der Analyse nach sind sie das

Brenzcatechimo-bi- α -oxyisobuttersäureanhydrid,



$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 63.63, H 6.06.
Gef. » 63.96, » 6.42.

Brenzcatechino-bi- α -oxyisovaleriansäurediäthylester,
 $C_6H_4[O.CH(i-C_3H_7).CO.OC_2H_5]_2$.

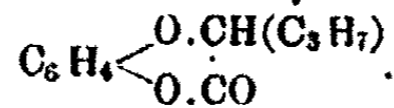
Gelbes Oel, Sdp. 210—215° bei 48 mm.

$C_{30}H_{50}O_6$. Ber. C 65.57, H 8.19.

Gef. » 65.14, » 7.87.

Die Vorfraction 120—130° bei 2 mm gab mit Eisenchlorid eine schmutzig-grüne Färbung, die durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak in Violet überging. Da diese noch Spuren von Brom enthielt, wurde sie bei 753 mm rectificirt. Sdp. 250—260°; hellgelbes Oel.

Brenzcatechino-monooxyisovalerolacton,



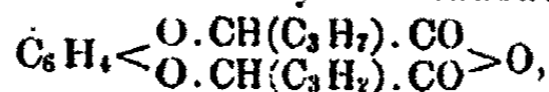
$C_{14}H_{18}O_3$. Ber. C 68.75, H 6.25.

Gef. » 68.31, » 6.67.

Bei der Verseifung des zweibasischen Esters trat auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung des Kaliumsalzes eine ölige Fällung ein. Diese wurde mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb wieder ein Oel, dessen Analyse eher auf das Anhydrid als auf die Säure stimmte. Sodalösung wirkte in der Kälte nicht, wohl aber in der Hitze ein.

Um das darnach vermuthete

Brenzcatechino-bi- α -oxyvaleriansäureanhydrid,



zu isoliren, wurde das Oel im Vacuum destillirt. Die Fraction 230—240° bei 20 mm stimmte ziemlich gut zu der gegebenen Formel:

$C_{18}H_{20}O_5$. Ber. C 66.75, H 6.85.

Gef. » 66.04, » 7.33.

Bei der Ausführung obiger Versuche hatte ich mich der hingebenden Hülfe meiner Assistenten, der Hfrn. Dr. H. Gantum und J. Preedit, zu erfreuen.

264. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

LIII. Derivate des Resorcins und Orcins.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.)

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die Umsetzungen mit der Dinatriumverbindung des Resorcins wurden genau wie beim Brenzcatechin durchgeführt. Die Trennung des Bromnatriums nach vierstündigem Erhitzen auf 160° erfolgte theils mit Aether (I), theils mit Aceton (II). Aus den angewandten 30.8 g

Resorcinnatrium hätten bei vollständiger Umsetzung 41.2 g Bromnatrium entstehen sollen. Die vier Bromfettsäureester sind wie in der vorigen Abhandlung bezeichnet:

| | A | | B | | O | | D |
|---------------------------------------|---------|--------|---------|--------|---------|-------|---------|
| | I | II | I | II | I | II | I |
| Rohes NaBr | 41.42 g | 39.12 | 40.91 g | 42.88 | 41.34 g | 42.78 | 41.92 g |
| Procente Br | 72.25 | 73.62 | 78.51 | 72.4 | 69.91 | 71.59 | 72.84 |
| Reducirtes NaBr | 88.54 | 37.07 | 88.7 | 39.95 | 37.19 | 39.42 | 39.27 |
| Rohöl berechnet | 89.6 | | 99.6 | | 99.6 | | 109.6 |
| „ gefunden | 90.7 | 115.83 | 108 | 120.52 | 102.57 | 126 | 121.9 |
| davon -200° | 87.04 | 55.05 | 40.09 | 53.95 | 47.24 | 69.68 | 59.08 |
| Verkettungs- { gef. product { ber. | 57.77 | 57.52 | 67.08 | 65.17 | 58.3 | 56.39 | 62.78 |
| | 62 | | 67.6 | | 67.6 | | 73.2 |
| Proc. der Umsetzung | 92.54 | 90 | 93.93 | 96.96 | 90.77 | 95.68 | 95.31 |
| Vorlauf an der Luft: | | | | | | | |
| -100° | 9.29 | 27.28 | 11.06 | 25.59 | 12.75 | 35.23 | 15.63 |
| 100-110° | 0.97 | 2.05 | 0.78 | 1.88 | 0.79 | 3.08 | 1.39 |
| 110-120° | 0.78 | 2.08 | 0.5 | 1.55 | 0.86 | 2.12 | 1.15 |
| 120-130° | 1.81 | 1.65 | 0.61 | 1.07 | 0.98 | 2.37 | 1.18 |
| 130-140° | 0.52 | 1.83 | 0.97 | 1.28 | 1.88 | 2.0 | 1.09 |
| 140-150° | 1.26 | 2.4 | 1.38 | 3.26 | 3.18 | 2.96 | 1.95 |
| 150-160° | 12.7 | 7.37 | 1.62 | 2.4 | 8.4 | 8.09 | 2.37 |
| 160-170° | 3.08 | 3.37 | 4.63 | 1.5 | 9.91 | 4.88 | 6.17 |
| 170-180° | 1.91 | 2.1 | 11.43 | 6.55 | 2.3 | 2.75 | 11.06 |
| 180-190° | 3.81 | 1.67 | 3.04 | 3.42 | 2.37 | 2.25 | 9.46 |
| 190-200° | 1.46 | 3.3 | 4.07 | 5.5 | 4.42 | 4.05 | 7.58 |
| Summe | 37.04 | 55.05 | 40.09 | 53.95 | 47.24 | 69.68 | 59.03 |
| Verlust | 0.89 | 2.76 | 0.88 | 1.5 | 1.43 | — | 0.09 |
| Rest bei | 6.5 mm | 7 mm | 4 mm | 4 mm | 6 mm | 4 mm | 5 mm |
| -100° | — | 2.95 | 7.38 | 5.75 | 0.22 | 2.9 | 6.42 |
| 100-110° | — | — | 0.1 | 0.45 | 0.28 | 0.05 | 1.85 |
| 110-120° | — | — | — | — | 0.33 | — | 0.37 |
| 120-130° | — | — | — | — | — | — | 0.36 |
| 130-140° | — | — | — | 0.58 | — | — | 0.29 |
| 140-150° | — | — | 0.21 | 0.87 | 0.14 | 0.5 | 0.25 |
| 150-160° | — | — | — | — | — | — | 2.67 |
| 160-170° | — | — | — | 0.44 | — | — | 4.4 |
| 170-180° | — | — | — | — | 3.44 | 2.65 | 4.85 |
| 180-190° | — | 2.75 | 0.23 | 0.99 | 31.25 | 16.1 | 11.2 |
| 190-200° | 0.45 | 20.25 | 9.58 | 8.17 | 9.95 | 25.64 | 18.35 |
| 200-210° | 36.85 | 19.85 | 17.33 | 25.2 | 2.56 | 2.72 | — |
| 210-220° | 5.62 | 4.89 | 23.81 | 13.4 | — | — | — |
| 220-230° | — | — | — | 1.95 | — | — | — |
| 230-240° | 8.97 | 2.0 | 2.85 | — | — | — | 6.32 |
| 240-250° | — | — | — | 2.27 | — | — | — |
| 250-260° | — | — | — | — | — | — | — |
| Rückstand | 5.9 | 4.62 | 3.8 | 5.8 | 5.19 | 5.35 | 2.52 |
| Verlust | — | 0.21 | 1.84 | 0.3 | 0.91 | 0.48 | 2.93 |

Die Tabelle illustriert Folgendes: Die Verkettungen verliefen normal (Gegensatz zu Brenzcatechin). Der Vorlauf enthält nur die Reste

des Lösungsmittels in den Anfangsfraktionen [Aceton (II) mehr, als Aether (I), Maxima bei den Siedepunkten der Bromfettsäureester]. Der Nachlauf liefert nur ein Maximum, die normalen Verkettungsproducte, die hier schon bei der ersten Destillation in viel engeren Grenzen sieden, als die Brenzcatechinderivate. Bei Isovaler- (D) scheint der grössere Nachlauf auf theilweise Zersetzung zu deuten.

Die Propionylverbindungen isolirte Hr. stud. Abramson.

Resorcino-bi- α -oxypropionsäureester,
 $C_8H_4[O.CH(CH_3).CO.O C_2H_5]_2$.

Destillirte bei 13 mm von 202—204° als schwefelgelb gefärbte, syrupdicke Flüssigkeit, die bei längerem Stehen grösstentheils erstarrte.

$C_{10}H_{20}O_6$. Ber. C 61.94, H 7.09.
 Gef. » 61.72, » 6.99.

Die Verseifung mit Aetzkali in wässrig-alkoholischer Lösung ging glatt. Wässriges Natronhydrat verseift auch beim Kochen nur langsam. Die Säure fiel zunächst flockig aus. Aus viel heissem Wasser krystallisirten glänzende, farblose Nadeln, aus verdünntem Alkohol kleine, glänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 226°. Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, Aether, Ligroin, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, löslich in diesen Agentien (ausser Aether und Ligroin) in der Hitze. In kaltem Eisessig ist sie ziemlich löslich. Nach der Analyse enthält die Säure $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

$C_{12}H_{14}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 50.89, H 6.71.
 Gef. » 50.18, » 6.08.

$C_{12}H_{14}O_6$. Ber. C 56.69, H 5.51.
 Gef. » 56.55, 56.25, » 5.64, 5.34.

Neben dieser schwer löslichen Säure scheint sich noch eine zweite zu bilden, die aber bisher nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden konnte. Sie wurde dem salzsauren Filtrate des Vorigen mittels Aether entzogen. Der Aether hinterliess ein dunkelgefärbtes Oel von stark saurer Reaction, Das Natriumsalz der Säure war auch nur als zäher Syrup zu erhalten. Die durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzte Säure hinterblieb aus Aether ölig und verwandelte sich nach einigen Wochen im Exsiccator in eine dunkelgefärbte, fast ganz feste Masse, aus der aber ein einheitlicher Körper nicht zu isoliren war.

Um die zu vermuthenden stereoisomeren Säuren zu erhalten, wurde der oben beschriebene zweibasische Ester in zwei Antheile zerlegt, indem das in der Kälte Festgewordene abgesogen und mit ganz wenig Aether gewaschen wurde. Die hinterbleibenden Krystalle wurden aus Aether in farblosen Nadeln erhalten. Sie sind darin

schwer löslich, ebenso in Methylalkohol, leicht löslich in Ligroin, Xylol, sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol. Schmp. 72.5°.

$C_{16}H_{22}O_6$. Ber. C 61.94, H 7.09.
Gef. » 62.06, » 7.11.

Dieser feste Resorcinbioxypropionsäurediäthylester (19.6 g) wurde mit 11 g Kalihydrat, 6 g Wasser und 6 g Alkohol versetzt, wobei momentan Verseifung unter Rothfärbung und beträchtlicher Wärmeentwicklung eintrat. Nach kurzem Erhitzen am Rückflusskühler wurde aus der abgekühlten Masse durch verdünnte Salzsäure die Säure ausgefällt. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei undeutliche Nadelaggregate vom Schmp. 227° erhalten wurden. Die Säure ist identisch mit der oben beschriebenen aus dem Estergemisch.

Der in Aether gelöste flüssige Esterantheil wurde im Vacuum rectificirt. Die Vertheilung erstreckte sich auf folgende Fractionen:

| | |
|--------------------------|--------------------------|
| 180–190° bei 22 mm 1.6 g | 210–220° bei 24 mm 6.5 g |
| 190–200° » 22 » 4.4 » | 220–230° » 28 » 5.6 » |
| 200–210° » 22 » 19.4 » | |

Die Hauptmenge ging als farbloses Oel fast constant von 207–208° über.

Der Analyse zu Folge liegt auch hier der zweibasische Ester vor:

$C_{16}H_{22}O_6$. Ber. C 61.94, H 7.09.
Gef. » 61.78, » 7.04.

Auch dieser Ester (25 g) verseifte sich mit 18 g Kalihydrat, 9 g Wasser und 9 g Alkohol unter starker Wärmeentwicklung und Rothfärbung momentan. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde aus der abgekühlten Masse durch verdünnte Salzsäure eine Säure gefällt, die anfangs ölig war, mit der Zeit aber fest wurde. Aus Alkohol wurde sie in Form eines anscheinend amorphben, weissen Pulvers erhalten, das undeutlich bei ca. 220° schmolz.

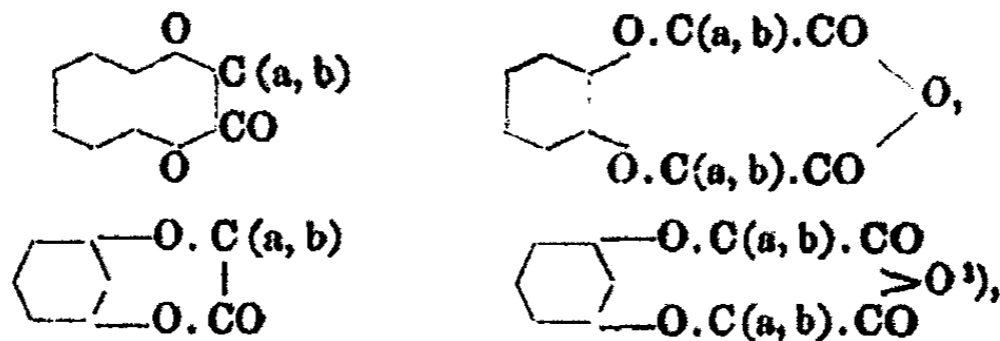
$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 56.69, H 5.51.
Gef. » 56.19, » 5.01.

Es scheinen demnach zwei stereoisomere Ester vorzuliegen, die zu isomeren Säuren führen, welche sich im Schmelzpunkt noch näher kommen, als die in der vorigen Abhandlung beschriebenen Isomeren der Brenzcatechinbioxypropionsäure.

Die Resorcindiacetsäure, Schmp. 193–195.5°, hat bekanntlich S. Gabriel¹⁾ aus Resorcin (1 Mol.), Chloressigsäure (2 Mol.) und überschüssiger Natronlauge erhalten. Versuche, analoge Ringschlüsse

¹⁾ Diese Berichte 12, 1640.

beim Resorcin herbeizuführen, wie sie nach der vorstehenden Abhandlung beim Brenzcatechin zu erzielen waren:



sind im Gange.

Resorcino-bi- α -oxybuttersäureäthylester,
 $C_{15}H_{26}O_6$, [O.CH(C₂H₅).CO.OC₂H₅]₂.

Die Darstellung gelang Hrn. stud. Agrozkin sowohl mit trockenem Resorcinnatrium (vergl. oben die quantitativen Ergebnisse) als auch in alkoholischer Lösung. 78 g Brombuttersäureäthylester (2 Mol.) und die 1 Mol. entsprechende Menge Resorcinnatrium gaben auch, nachdem 20–25 Minuten in alkoholischer Lösung gekocht war, neutrale Reaction. Die Rectification des nach dem Abdestilliren des Alkohols mittels Aether isolirten Esters ergab an hochsiedenden Producten bei 55 mm,

I. 205–230°: 4.5 g III. 230–235°: 14 g Summa 55 g, ber. 67.6 g.
II. 230° : 23 » IV. 235–240°: 13.5 »

Ausbeute etwa 82 pCt.

Die Vertheilung auf die Siedeintervalle rührt wesentlich davon her, dass hier zwei stereoisomere Ester entstanden sind.

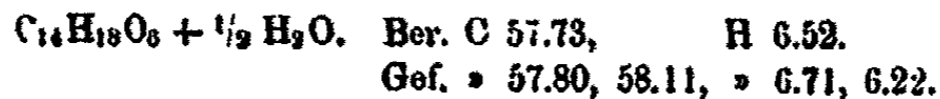
$C_{15}H_{26}O_6$. Ber. C 68.91, H 7.69.
Gef. II. » 68.64, » 7.85.
IV. » 68.53, » 7.34.

Die Hoffnung, die stereoisomeren Säuren zu isoliren, hat sich nicht erfüllt, da die Verseifung lediglich zu Oelen führte. Wässriges Natronhydrat hatte auch nach dreitägigem Kochen den Ester nicht vollständig verseift. Dagegen verseifte alkoholisches Kali schon in der Kälte. Zur Vollendung wurde gekocht, dann der Alkohol abdestillirt, wobei das rückständige Kaliumsalz erstarrte. Dasselbe wurde in wenig Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure zersetzt. Die Säure schied sich ölig ab und wurde mittels Aether getrennt. Nachdem die Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet war, wurde der Aether verjagt und der Rückstand im Vacuumexsiccator

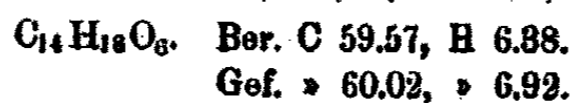
¹⁾ Vergl. H. Causse, Bull. soc. chim [3] 8, 863.

getrocknet. Es hinterblieb ein Oel, das aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht krystallinisch zu erhalten war. Die Menge desselben betrug 87.5 pCt. der für die erwartete Säure berechneten Menge. Das Oel scheint hartnäckig $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser zurückzuhalten.

Ein geringer, nach langer Zeit fest gewordener Antheil schmolz bei 111° und löste sich in Soda unter Aufbrausen.



Bei der Destillation im Vacuum ($b = 150 \text{ mm}$) geht es hauptsächlich von $220-230^{\circ}$ über. Diese Fraction wurde in Soda gelöst, mit Aether geschüttelt, die Natriumsalzlösung mit Salzsäure zersetzt und wieder ausgeäthert. Der Aether hinterliess die Säure als bräunlich gefärbtes Oel.

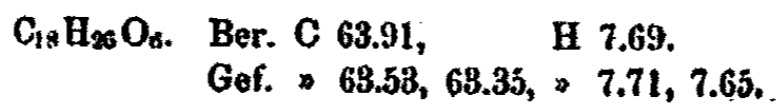


Als die Säure, in Wasser suspendirt, mit Calciumcarbonat gekocht wurde, ging das Calciumsalz in Lösung und hinterblieb nach dem Eindampfen als gelbliches Pulver. Nach dem Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle resultirte ein pulverförmiges Salz, welches der Calciumbestimmung (mit Schwefelsäure) zu Folge 3 Mol. Wasser enthält.

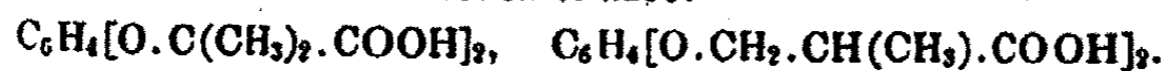


Resorcino-bi- α -oxyisobuttersäurediäthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_4[\text{O}.\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5]_2$ (?).

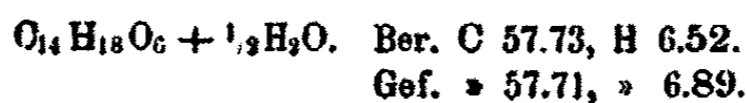
Hellgelbes, dickes Oel, Sdp. $208-209^{\circ}$ bei 4 mm.



Hr. stud. Minski, der den Ester in grösseren Mengen darstellte, führte auch die Verseifung aus. Wässriges Kalihydrat verseift schwer, alkoholisches leicht, schon bei Wasserbadsiedehitze. Die Säure fiel auf Salzsäurezusatz fast farblos als rasch erstarrendes Oel aus. Die leicht beim Umkrystallisiren zu entfernenden geringen Mengen Schmierer beeinträchtigten die Ausbeute nur unbedeutend. Aus 12 g Ester wurden 8.5 g Säure erhalten. Stereoisomerie kann hier nicht auftreten. Der Schmp. $77-89^{\circ}$ deutet aber auf das Vorhandensein von Isomeren hin. Vermuthlich handelt es sich um eine Verkettungsumlagerung, wie ich sie früher bei der Umsetzung von Bromisobuttersäureester mit Natriummalonsäureester beobachtet habe:

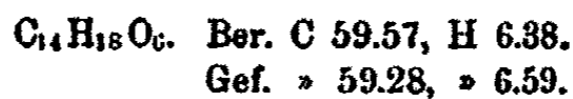


Die letztere β -Oxysäure könnte dann auch in stereoisomeren Formen auftreten. Da Krystallisation aus Wasser nicht zu einer Trennung der Säuren führte, wurde fractionirt aus Alkohol krystallisirt. Dabei blieb die eine Säure anfangs immer ölig. Schliesslich gelang es, einen bei 88—90° schmelzenden, farblosen, krystallinischen Antheil zu isoliren. Die Analyse deutet auf einen Gehalt von $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser.

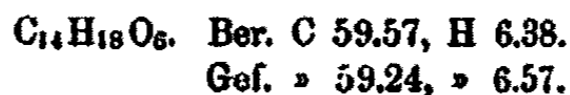


Diese Säure ist in kaltem Wasser und Benzol schwer löslich, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff unlöslich, löslich in heissem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, heissem Ligroin und Benzol. Die aus den Mutterlaugen erhaltenen Antheile schmolzen niedriger: 77—79°, machten aber unter dem Mikroskop keinen einheitlichen Eindruck. Es wurde daher versucht, durch eine partielle Verseifung des Esters Aufschluss über das Vorhandensein von structur- oder stereo-isomeren Verbindungen zu gewinnen.

79 g Ester wurden mit 19.63 g Kalihydrat und 40 g Wasser 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aether entzog dann der Masse 15 g unverseiften Ester, die mit alkoholischem Kali verseift wurden. Aus der Kaliumsalzlösung fällte Salzsäure eine ölige Säure, die später fest wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Chloroform lag der Schmelzpunkt bei 105°, nach abermaligem Umkrystallisiren aus Benzol resultirten farblose Nadelchen vom Schmp. 109—110°.



Beim Aufarbeiten der Mutterlauge wurde ein zweiter Körper erhalten, der schon bei 90° zusammensinterte und dann undeutlich von 95—100° schmolz. Derselbe stellte schöne, glänzende, durchsichtige Nadelaggregate dar, die Krystallbenzol enthielten und an der Luft momentan verwitterten. Im verwitterten Zustand schmolzen die Krystalle bei 107°.

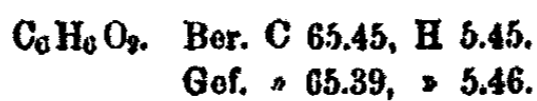


Die beiden erwähnten Säureantheile schieden sich aus Benzol, vergleichshalber umkrystallisirt, in denselben Formen aus. Ein Gemenge beider Antheile schmolz bei 106°. Darnach scheinen isomere Verbindungen in diesen Antheilen nicht vorzuliegen.

Die oben beschriebene Verseifung mit wässriger Kalihydratlösung lieferte beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure eine ölige Säure. Nachdem diese auch in der strengsten Winterkälte nicht fest geworden war, wurde, um eventuell vorhandenen sauren Ester:



zu zerstören, mit alkoholischem Kali gekocht. Aber auch dann resultirte lediglich eine ölige Säure, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Es wurde schliesslich versucht, die Säure im Vacuum zu destilliren. Bei 30 mm Druck begann schon bei 65° die Destillation. Es traten Dämpfe auf, heftiges Stossen in Folge Abscheidung eines Polymerisationsproductes verhinderte einen glatten Verlauf. Die Hauptfraction, 200–205° bei 40–44 mm (19 g von 30 g), konnte durch Rectification und Umkrystallisiren aus Benzol als Resorcin, farblose Nadeln, Schmp. 110°, identificirt werden.



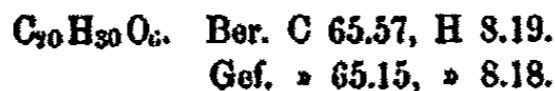
Die daneben gebildete Methacrylsäure hatte sich grösstentheils polymerisirt. Die Resorcinobioxyisobuttersäure zerfällt mithin im Vacuum vollständig:



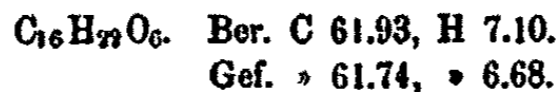
Resorcino-bi- α -oxyisovaleriansäurediäthylester,



Die Fraction 200–206° bei 20 mm, ein hellgelbes Oel, war analysenrein.



Die Säure erschien ölig. Sie wurde im Vacuum destillirt, wobei sie unter 85 mm Druck von 230–240° überging. In der Kälte wurde sie sehr zähflüssig, aber nicht fest.



Derivate des Orcins.

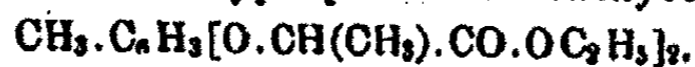
Die Ausbeuten bei der Umsetzung von je 33.6 g Orcindinatrium sind in folgender Tabelle enthalten. Zur Trennung des Bromnatriums (ber. 41.2 g) wurde bei A und B Aether, bei C und D Aceton verwendet.

| | A | B | C | D |
|---------------------------|-------|--------|-------|--------|
| Rohes NaBr | 42.86 | 39.54 | 40.62 | 40.72 |
| Proc. Br | 73.7 | 74.66 | 70.86 | 74.67 |
| Reducirtes NaBr | 40.65 | 38.01 | 37.05 | 39.15 |
| Rohöl berechnet | 92.4 | 102.4 | 102.4 | 112.4 |
| " gefunden | 91.72 | 107.86 | 107.9 | 123.72 |
| davon -200° | 39.8 | 45.63 | 52.12 | 58.18 |
| Verkettungsproduct { gef. | 50.92 | 61.03 | 55.2 | 64.48 |
| { ber. | 64.8 | 70.4 | 70.4 | 76.0 |
| Proc. d. Umsetzung | 98.66 | 92.55 | 90 | 95.02 |
| Vorlauf an der Luft: | | | | |
| -100° | 10.86 | 13.48 | 15.03 | 16.2 |
| 100-110° | 0.51 | 0.87 | 2.62 | 2.27 |
| 110-120° | 0.31 | 0.81 | 2.55 | 2.11 |
| 120-130° | 0.7 | 1.14 | 2.2 | 1.32 |
| 130-140° | 0.49 | 0.54 | 1.7 | 1.37 |
| 140-150° | 1.15 | 0.71 | 2.2 | 1.55 |
| 150-160° | 7.91 | 1.35 | 6.15 | 1.28 |
| 160-170° | 6.4 | 6.27 | 9.07 | 2.68 |
| 170-180° | 4.39 | 7.32 | 3.13 | 9.12 |
| 180-190° | 4.69 | 6.7 | 3.53 | 9.7 |
| 190-200° | 2.39 | 6.44 | 3.94 | 8.58 |
| Summa: | 39.8 | 45.63 | 52.12 | 58.18 |
| Verlust | 1.0 | 1.2 | 0.58 | 1.06 |
| Rest bei: | 5 mm | 10 mm | 4 mm | 4 mm |
| -100° | — | 6.45 | 2.9 | 9.58 |
| 100-110° | — | 0.55 | 0.2 | 0.4 |
| 110-120° | — | | | 0.35 |
| 120-130° | — | | | 0.27 |
| 130-140° | — | 0.65 | 0.99 | 0.21 |
| 140-150° | — | | | 0.98 |
| 150-160° | — | | | |
| 160-170° | — | 0.12 | 0.75 | 2.8 |
| 170-180° | — | | 1.1 | 4.92 |
| 180-190° | — | 0.45 | 7.95 | 7.01 |
| 190-200° | 19.16 | 4.57 | 25.93 | 15.48 |
| 200-210° | 12.55 | 13.32 | 5.63 | 9.0 |
| 210-220° | 8.61 | 23.13 | | |
| 220-230° | | 3.35 | 3.25 | 7.05 |
| 230-250° | 8.95 | | | |
| 250-275° | — | 6.5 | — | — |
| Rückstand | 5.99 | 2.0 | 6.05 | 6.0 |
| Verlust | 0.66 | 0 | 0.45 | 0.48 |

Die Tabelle zeigt die vollständige Uebereinstimmung mit der für die Resorcinumsetzungen charakteristischen. Nebenreactionen treten auch hier nicht auf. Der genauere Vergleich wird in der folgenden Abhandlung besprochen werden.

Die erhaltenen Ester lassen sich alle ohne grössere Zersetzung an der Luft destilliren.

Orcino-bi- α -oxypropionsäurediäthylester,



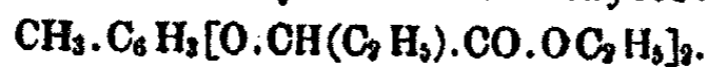
Gelb gefärbtes, gewürzig und zwiebelähnlich riechendes Oel. Sdp. 314—317.5° bei 764 mm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6$. Ber. C 62.96, H 7.41.
Gef. » 62.94, » 7.26.

Die Säure hinterblieb beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung zwar fest, aber nicht in gut krystallisirtem Zustand. Sie wurde in Soda gelöst und wieder durch Säure gefällt. Trotz mehrerer Versuche war kein eng begrenztes Schmelzpunktsintervall zu erhalten. Sie begann bei 137° zu sintern und war erst bei 146° klar geschmolzen, was auf das Vorhandensein der nach der Theorie zu erwartenden Stereoisomeren deutet.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 58.21, H 5.97.
Gef. » 58.07, » 6.36.

Orcino-bi- α -oxybuttersäureäthylester,



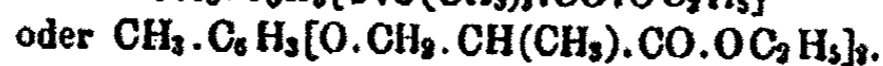
Gelbes Oel von gewürzigem, etwas stechendem Geruch, Sdp. 330—340° bei 763 mm.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_6$. Ber. C 64.77, H 7.95.
Gef. » 64.45, » 8.06.

Die Säure ist ölig. Durch Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure, Aufnehmen in Aether und Verdunstenlassen wurde sie analysenrein erhalten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 60.81, H 6.75.
Gef. » 60.60, » 7.02.

Orcino-bi-oxyisobuttersäureäthylester,



Der auffallend niedrige Siedepunkt sowohl im Vacuum (s. o.) als bei 761 mm: 280—300° deutet darauf hin, dass hier vielleicht eine vollständige oder theilweise Umlagerung in die β -Verbindung eingetreten ist. Siedepunktsbestimmungen der Hauptfractionen nach Pawlewski ergaben folgende Zahlen bei 755 mm.

| | |
|-------------------------|----------|
| Propionyl-Derivat . . . | 320—323° |
| Butyryl- " | 298—302° |
| Isobutyryl- " | 288—292° |
| Isovaleryl- " | 307° |

Diese Anomalien können von α - und β -Isomerie oder von Stereoisomerie herrühren. Leider gestatteten die unerquicklichen Eigenschaften der Säuren keine Aufklärung.

Die Orcinobioxyisobuttersäure ist ölig. Sie wurde wie die vorige Säure gereinigt.

$C_{15}H_{20}O_6$. Ber. C 60.81, H 6.75.
Gef. » 60.44, » 6.85.

Orcino-bi-oxyisovaleriansäureäthylester,

$CH_3.C_6H_5[O.CH(i-C_3H_7).CO.OC_2H_5]_2$
oder $CH_3.C_6H_5[O.C(CH_3)_2.CH_2.CO.OC_2H_5]_2$.

Gelbes Oel, von dem bei 764 mm die Hauptmenge von 310—315° überging.

$C_{21}H_{30}O_6$. Ber. C 66.32, H 8.42.
Gef. » 66.18, » 8.49.

Die nach verschiedenen Methoden versuchte Aufarbeitung des Verseifungsproductes führte zu keinem analysenreinen Präparat. Erst die fractionirte Verseifung lieferte, neben den leichter verseiften, braunschwarzen, zähen Oelen, aus den schwerer verseifbaren Esterantheilen ein hellgelbes Oel, dessen Zusammensetzung nach dem Reinigen mittels Soda, Salzsäure und Aether der Formel entspricht.

$C_{17}H_{24}O_6$. Ber. C 62.96, H 7.40.
Gef. » 62.79, » 7.47.

Auch bei den in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuchen unterstützte mich Hr. Dr. H. Guntrum auf das Beste.

265. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.
LIV. Derivate des Hydrochinons.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Das auf dem üblichen Wege mittels Natriumäthylat gewonnene Dinatriumhydrochinonat wurde in Portionen von 30.8 g mit den vier α -Bromfettsäureestern 4 Stunden auf 160° erhitzt. Die Ausbeuten (Bromnatrium: ber. 41.2 g) sind in folgender Tabelle enthalten. Bei A, B, C wurde das Salz mittels Aether, bei D mittels Aceton getrennt.

| | A | B | C | D |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Rohes NaBr | 42.31 | 39.7 | 46.42 | 39.88 |
| Procente Br | 75.42 | 70.8 | 65.06 | 72.49 |
| Reducirtes NaBr | 41.06 | 36.18 | 38.88 | 37.16 |
| Rohöl berechnet | 89.6 | 99.6 | 99.6 | 109.6 |
| „ gefunden | 104.52 | 107.68 | 124.81 | 121.03 |
| davon -200° | 52.76 | 45.67 | 70.67 | 55.07 |
| Verkettungsproduct | gef. | | | |
| | ber. | 50.12 | 60.7 | 51.7 |
| Procente der Umsetzung: | 62.0 | 67.6 | 67.6 | 73.2 |
| Procente der Umsetzung: | 99.66 | 87.81 | 94.24 | 90.2 |
| Vorlauf an der Luft: | | | | |
| -100° | 20.46 | 12.1 | 35.52 | 9.55 |
| 100-110° | 0.75 | 0.9 | 1.88 | 2.65 |
| 110-120° | 0.9 | 0.39 | 0.74 | 2.25 |
| 120-130° | 0.8 | 0.3 | 0.85 | 2.15 |
| 130-140° | 1.27 | 0.45 | 0.99 | 0.6 |
| 140-150° | 1.32 | 0.53 | 1.28 | 1.2 |
| 150-160° | 8.43 | 1.4 | 8.51 | 1.58 |
| 160-170° | 8.89 | 8.54 | 10.8 | 1.68 |
| 170-180° | 8.89 | 8.81 | 5.76 | 10.87 |
| 180-190° | 2.81 | 6.08 | 4.36 | 18.45 |
| 190-200° | 3.16 | 6.17 | 5.58 | 9.09 |
| Summa | 52.76 | 45.67 | 70.67 | 55.07 |
| Verlust | 1.64 | 1.31 | 2.44 | 2.98 |
| Rest bei: | 7 mm | 7 mm | 6 mm | 9 mm |
| -100° | 1.05 | 4.35 | 4.96 | 9.0 |
| 100-110° | 0.25 | 0.07 | 0.24 | 0.7 |
| 110-120° | } 0.15 | 0.15 | } 0.35 | 0.29 |
| 120-170° | | } 0.22 | | } 1.83 |
| 170-180° | 0.12 | | 0.9 | |
| 180-190° | 0.05 | 5.9 | 24.85 | 2.0 |
| 190-200° | 0.2 | 25.69 | 2.42 | 4.55 |
| 200-210° | 34.04 | 14.2 | } 1.63 | 8.75 |
| 210-220° | 9.7 | 5.21 | | 19.05 |
| 220-230° | } 2.9 | } 1.98 | } | 8.1 |
| 230-250° | | | | — |
| 250-255° | — | — | — | — |
| 255-265° | — | — | — | — |
| 265-270° | — | — | — | — |
| Rückstand | 1.55 | 1.8 | 2.23 | 6.44 |
| Verlust | 0.11 | 0.23 | 0.2 | 0.55 |

Während A und B ganz normalen, C fast normalen Verlauf zeigt, trat bei D in den Fractionen des Nachlaufes: 170—200° ein fester Körper auf, der als Hydrochinon erkannt wurde.

Die erwarteten Verkettungsproducte wurden isolirt und zwar von Hrn. stud. Olzewski die Propionyl-derivate.

Hydrochin-bi- α -oxypropionsäurediäthylester,
 $C_6H_4[O.CH(CH_3).CO.O C_2H_5]_2$.

Die Umsetzung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung mit Hydrochinon führt zur Abscheidung des fast farblosen Dinatriumsalzes.

Dieses wurde, ohne dass der Alkohol abdestillirt wurde, mit 2 Mol.-Gew. Brompropionsäureäthylester versetzt, wobei die Temperatur auf 50° stieg. Zur Vollendung der Reaction wurde auf dem Wasserbad so lange gekocht, bis Phenolphthaleïn keine Röthung mehr hervorrief. Nachdem der Alkohol aus dem Salzbad abdestillirt war, wurde das Bromnatrium durch Lösen in Wasser entfernt. Bei Anwendung von Eiskühlung erstarrte ein grosser Theil des unlöslichen Esters. Die Trennung von anhaftendem Oel gelang mit kaltem Alkohol, welcher die Krystalle zurückliess. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden farblose, grosse, prismatische Krystalle erhalten. Schmp. 91–91.5°. Dieselben sind in Wasser unlöslich, ebenso in kaltem Ligroïn, in Alkohol in der Kälte wenig, in der Hitze leicht löslich, ferner löslich in Aether, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, besonders in der Hitze.

$C_{16}H_{27}O_6$. Ber. C 61.94, H 7.09.
Gef. » 61.88, » 7.02.

Das im Alkohol gelöste Oel wurde im Vacuum destillirt. Bei 6 mm ging die Hauptmenge farblos von 187–190° über. Der Analyse zu Folge liegt ein Isomeres vor, mit dem aber noch kleine Mengen der krystallinischen Form nach einiger Zeit sich ausscheiden.

$C_{16}H_{27}O_6$. Ber. C 61.94, H 7.09.
Gef. » 61.65, » 7.22.

Im Ganzen wurden 28 g Ester (ber. 31 g) erhalten, davon 15 g krystallinisch, 13 g ölig.

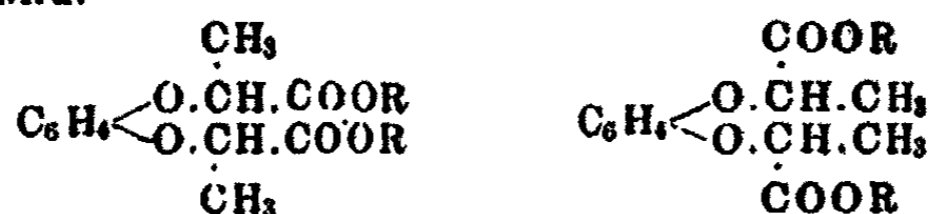
Die Verseifung des festen Esters (10 g) mit alkoholischem Kalihydrat dauerte auf dem Wasserbade ungefähr 5 Stunden. Die durch Salzsäure abgeschiedene Säure fiel als glänzender, silbergrauer Niederschlag aus. Sie wurde zur Entfernung des Chlorkaliums mit Wasser gewaschen, dann aus starkem heissem Alkohol umkrystallisirt. Weisse, glänzende Schüppchen, Schmp. 235°. Ausbeute 7.5 g (ber. 8 g). Der Ester war also einheitlich. Die Säure ist schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, Chloroform, Aether, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, ferner in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in heissem Alkohol und Aceton.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 56.69, H 5.51.
Gef. » 56.56, » 5.62.

Der flüssige Ester (10 g) war schon nach dreistündigem Kochen mit alkoholischer Kalilösung verseift. Die wie bei dem eben beschriebenen Isomeren durchgeführte Reinigung mittels Alkohol lieferte farblose, mikroskopische Stäbchen oder Täfelchen, die sich gegen Lösungsmittel sehr ähnlich den vorigen verhielten. Schmp. 220–224°. Ausbeute 6.5 g (ber. 8 g).

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 56.69, H 5.51.
Gef. » 56.48, » 5.63.

Offenbar hat man es hier mit stereoisomeren Körpern zu thun, deren Auftreten durch die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome erklärt wird:



Hydrochin-bi- α -oxybuttersäureäthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_4[\text{O} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2$.

Hr. stud. Bassowicz beobachtete, dass die 11 g Hydrochinon entsprechende Menge der Dinatriumverbindung, mit 39 g (2 Mol.) Brombuttersäureester in alkoholischer Suspension auf dem Wasserbade gekocht, schon nach 20–30 Minuten neutral reagierte. Nach dem Abdestilliren des Alkohols löste Wasser das Bromnatrium und schied ein nach Brombuttersäureester riechendes Oel ab. Dasselbe wurde wiederholt im Vacuum fractionirt destillirt. Es scheinen zwei Hauptfractionen (Isomere I) von naheliegendem Siedepunkt aufzutreten: I. 210–212°, II. 212–217° bei 10 mm, beide dicke, hellgelbe, an der Luft bald nachdunkelnde Oele.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_6$. Ber. C 63.91, H 7.69.
 Gef. I. » 63.49, » 7.51.
 » II. » 63.57, » 7.59.

Die Verseifung mit alkoholischem Kali war schon nach 20 Minuten langem Kochen beendet. Die Kaliumsalzlösung gab, nach dem Vertreiben des Alkohols mit Salzsäure versetzt, ein allmählich dunkelbraun sich färbendes Oel und weisse Krystalle. Die Trennung der beiden Körper geschah durch Kochen mit Thierkohle in Alkohol, bezw. Wasser. Es gelang nur, das eine Isomere in krystallinischer Form: gut ausgebildete Prismen, Schmp. 198–199°, zu erhalten. Schwer löslich in Wasser, kaltem Ligroin, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, löslich in den letzten vier Solventien in der Hitze, ferner in Aceton.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 59.57, H 6.88.
 Gef. » 59.51, 59.51, » 6.86, 6.84.

Die ölige Substanz ist gleichfalls eine Säure, die mit Sodalösung lebhaft reagirt. Krystallisationsversuche hatten bisher keinen Erfolg.

Hydrochin-bi-oxyisobuttersäureäthylester,
 $\text{C}_6\text{H}_4[\text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5]_2$.

Hr. stud. Stielmann erzielte bei Verwendung von 4.6 g Natrium, in Alkohol gelöst, 11 g Hydrochinon, 39 g α -Bromisobuttersäureäthylester durch 1½-stündiges Kochen auf dem Wasserbad neutrale Reaction. Nach dem Abdestilliren des Alkohols löste Wasser das Bromnatrium

und schied einen krystallinischen Ester ab. Derselbe wurde aus Alkohol in Form langer Nadeln erhalten. Schmp. 81°. Diese sind in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig schon in der Kälte, in Alkohol und Ligroin erst in der Hitze löslich.

$C_{19}H_{20}O_6$. Ber. C 63.91, H 7.69.
Gef. » 63.67, 63.92, » 7.81, 7.78.

Die Verseifung von 10 g Ester mit alkoholischer Kalilösung war nach halbstündigem Kochen vollendet. Die Masse erstarrte beim Erkalten. Salzsäure fällte 7.5 g (ber. 8.3 g) Säure, die aus verdünntem Alkohol in langen, dünnen, farblosen Tafeln krystallisirte. Schmp. 189°. Unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, löslich in kaltem Aceton, heissem Aether und Eisessig. Anzeichen für die Existenz eines Isomeren waren nicht vorhanden.

$C_{14}H_{18}O_6$. Ber. C 59.57. H 6.88.
Gef. » 59.04, » 6.49.

Hydrochin-bi- α -oxyisovaleriansäureäthylester,
 $C_8H_4[O.CH(i-C_3H_7).CO.OC_2H_5]_2$.

Hr. stud. Dunin-Sulgustowski musste zur Erzeugung neutraler Reaction, die 11 g Hydrochinon entsprechende Menge Dinatriumsalz, welche durch Abdestilliren des Alkohols fest erhalten worden war, mit 42 g Bromisovaleriansäureäthylester 48 Stunden auf dem Wasserbade kochen, bis neutrale Reaction eingetreten war. Der Ester war ölig und hellgelb gefärbt. Sdp. 210–215° bei 20 mm.

$C_{20}H_{30}O_6$. Ber. C 65.57, H 8.19.
Gef. » 65.15, » 8.18.

Die Verseifung mit alkoholischem Kali (11 g Ester) dauerte 48 Stunden (im Oelbad bei 120°). Die durch Salzsäure in Freiheit gesetzte Säure war mit einem bräunlichen Oel durchsetzt. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Aether konnte sie von diesem befreit werden.

Farblose, drüsig verwachsene, gedrungene Krystalle von tafelförmigem Habitus, Schmp. 209°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform. Vermuthlich ist die zu erwartende Stereoisomere in dem Oel enthalten.

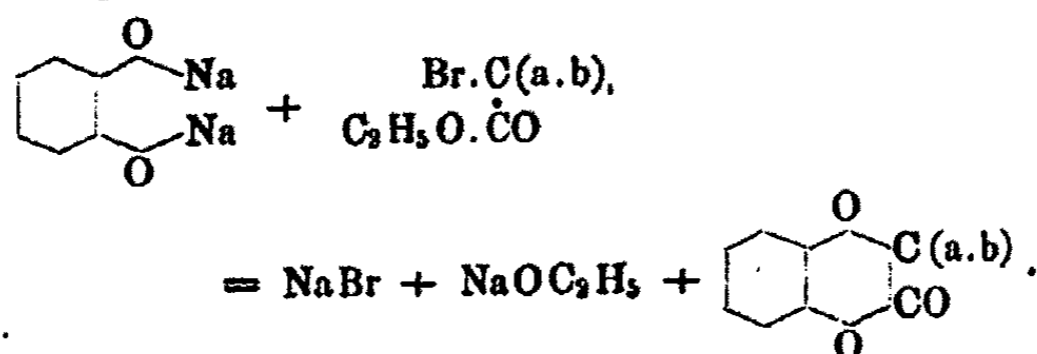
$C_{16}H_{22}O_6$. Ber. C 61.93, H 7.09.
Gef. » 61.90, 6.25, » 7.08, 7.24.

Wegen der Unbeständigkeit der Dinatriumverbindungen der zweiwerthigen Phenole an der Luft wurden keine quantitativen Vergleiche bei unvollständiger Umsetzung angestellt. Indess gestatten die in den Tabellen aufgeführten Umsetzungen bei 160°: neutrale Reaction, wenn man die Ausbeuten an den hochsiedenden normalen Verkettungsproducten betrachtet, schon die Aufstellung einer dynamischen Skala. In der folgenden Zusammenstellung sind die Summen der Hauptfractio-

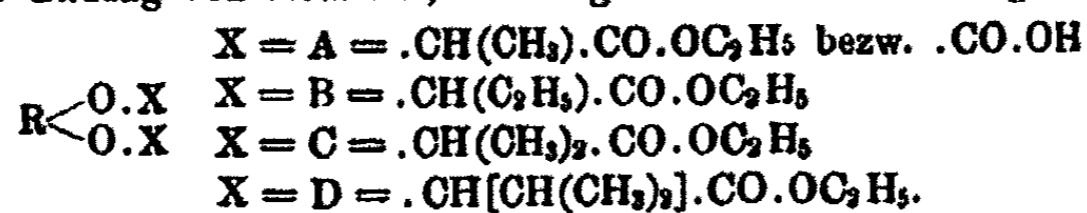
nen, gerechnet vom deutlichen Anwachsen nach dem vorhergehenden Minimum an, aufgeführt. Die Procente sind Mittelwerthe aus den Bestimmungen des Bromnatriums.

| | Propion- säureäthylester | Butter- säureäthylester | Isobutter- säureäthylester | Isovaler- säureäthyl- ester |
|------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Brenzcatechin | 97 pCt. | 96 pCt. | 87 pCt. | 81 pCt. |
| Fraction | 180—250° | 180—250° | 180—250° | 180—250° |
| Gramm | I. 83.72, II. 35.93 | I. 28.58, II. 28.43 | I. 19.85, II. 14.73 | 9.24 |
| Resorcin | 91 pCt. | 95 pCt. | 93 pCt. | 95 pCt. |
| Fraction | 190—220° | 190—220° | 170—220° | 170—210° |
| Gramm | I. 42.92, II. 44.99 | I. 50.72, II. 46.77 | I. 44.84, II. 44.39 | 38.8 |
| Orcin | 99 pCt. | 93 pCt. | 90 pCt. | 95 pCt. |
| Fraction | 190—220° | 190—230° | 170—210° | 160—210° |
| Gramm | 40.32 | 44.37 | 40.61 | 39.21 |
| Hydrochinon | 100 pCt. | 88 pCt. | 94 pCt. | 90 pCt. |
| Fraction | 210—230° | 190—230° | 170—210° | 180—230° |
| Gramm | 43.74 | 51 | 41.99 | 42.45 |

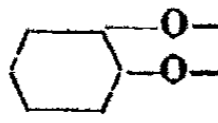
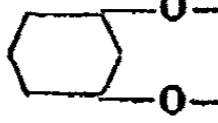
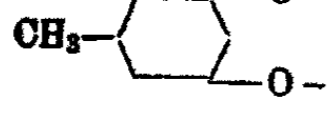

Am günstigsten wirkt die Parastellung des Hydrochinons, dann folgen die Metakörper Resorcin und Orcin, die unter sich kaum Unterschiede zeigen. Die ungünstigsten Verhältnisse liegen bei der Ortho-Verbindung, dem Brenzcatechin, vor, wo auch der stärkste Abfall der Isoester gegenüber den normalen Estern zu Tage tritt. Man würde aber fehlgehen, dies nur durch die »räumliche Nähe« der Orthoorte zu erklären. Die geringen Beträge an zweibasischen Estern können vielmehr, wie oben gezeigt wurde, damit zusammenhängen, dass hier die Bedingungen für die Ringschliessung vorhanden sind, wodurch die Bildung der Bisubstitutionsproducte verhindert wird:



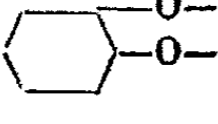
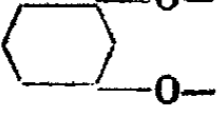
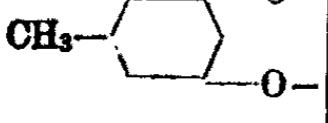

Der Einfluss der ortho-, meta- und para-Stellung äussert sich ferner in den Eigenschaften der Ester, der Säuren, in der Neigung zur Bildung von Isomeren, wie folgende Zusammenstellung illustriert.



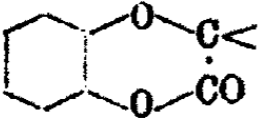
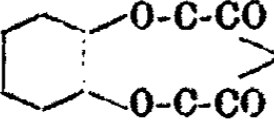
Ester.

| | A | B | C | D |
|--|---|---|-----------------------------|----------------------------|
|  | Sdp. 201° bei 6 mm | 195—225° bei 18 mm 290—330° bei 744 mm | 197° bei 27 mm | 210—215° bei 48 mm |
|  | a) Schmp. 72.5° b) Sdp. 207—208° bei 24—28 mm | a) Sdp. 230° b) » 235—240° bei 50 mm | Sdp. 208—209° bei 4 mm | Sdp. 200—206° bei 20 mm |
|  | Sdp. 320—323° bei 755 mm | Sdp. 298—302° bei 755 mm | Sdp. 288—292° bei 755 mm | Sdp. 307° bei 755 mm |
|  | a) Schmp. 91—91.5° b) Sdp. 187—190° bei 6 mm | a) Sdp. 210—212° b) » 212—217° bei 10 mm | Schmp. 81° | Sdp. 210—215° bei 20 mm |

Säuren.

| | | | | |
|---|---|--|--|------------------------------------|
|  | a) Schmp. 167—168° b) » 145.5—146° | Oel | Oel | — |
|  | a) + 1 1/2 aq. Schmp. 226—227° b) Schmp. 220° | a) Oel + 1/2 aq. b) Schmp. 111° [?] c) Sdp. 220—230° bei 150 mm | a) Oel + 1/2 aq. Schmp. 88—90° b) » 107—110° c) Oel | Oel, Sdp. 230—240° bei 85 mm |
|  | Gemisch: Schmp. 137—146° | Oel | Oel | Oel |
|  | a) Schmp. 235° b) 220—224° | a) Schmp. 198—199° b) Oel | Schmp. 189° | a) Schmp. 209° b) Oel |

Ringderivate der Orthoreihe.

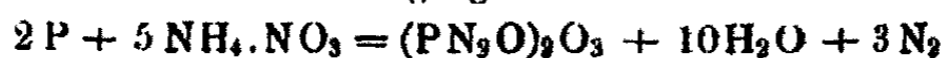
| | | | | |
|---|--|-----------------------------|--|--|
|  | Schmp. 51—51.5° Sdp. 130—140° bei 5 mm | Sdp. 120—130° bei 6 mm | Schmp. 49.5—50.5° Sdp. 110—120° bei 7 mm | Sdp. 120—130° bei 2 mm Sdp. 250—260° bei 753 mm |
|  | statt dieses entsteht der obige Körper | Sdp. 240—250° bei 107 mm | Schmp. 188—188.5° Sdp. 224° bei 24 mm | Sdp. 230—240° bei 20 mm |

Zur Zeit bin ich damit beschäftigt, diese Verkettungsstudien auf die Combinationen der Mononatrium- und Dinatrium-Dioxybenzole mit Monochloressigester und Chloroxalsäureester auszudehnen.

266. Clemens Winkler: Ueber die vermeintliche Umwandlung des Phosphors in Arsen.

(Eingegangen am 28. Mai).

In der »Leopoldina«, März 1900, Heft XXXVI, Nr. 3, S. 40, behauptet F. Fittica allen Ernstes, dass es ihm gelungen sei, amorphen Phosphor durch Erhitzen mit salpetersaurem Ammonium bis zu einer Temperatur von höchstens 200° theilweise in Arsen umzuwandeln. Er gelangt zu dem Schlusse, dass das Arsen eine Stickstoff-Sauerstoff-Verbindung des Phosphors von der Formel PN_2O sei und dass seine »Synthese« sich nach dem Vorgange



vollziehen dürfte.

Solche Behauptung ist unfassbar. Arsen wird, namentlich in Gestalt seiner Verbindungen, seit mindestens tausend Jahren technisch gewonnen und bei hüttenmännischen Processen im grössten Maassstabe aus der einen in die andere Verbindungsform übergeführt, ohne dass sich bis jetzt auch nur das mindeste Anzeichen ergeben hätte, welches dazu berechtigen könnte, an seiner elementaren Natur zu zweifeln. Es steht ausser aller Frage, dass das Arsen wirklich ein Element im heute geltenden Sinne ist, ein Körper, der nicht in ungleichartige Bestandtheile zerlegt, der auch nicht aus anderen Elementen zusammengesetzt werden kann. Fittica's Behauptung beruht auf einem ungeheueren Irrthum, und ich halte es für sehr bedauerlich, dass derselbe öffentlich ausgesprochen worden ist. Da das aber einmal geschehen ist, so bleibt eben nichts übrig, als ihn richtig zu stellen.

Den Arsengehalt des Phosphors, welchen er zu seinen Versuchen verwendete, vermag Fittica nicht genau anzugeben, weil derselbe ganz verschieden gefunden wurde und zwischen 0 und 2.64 pCt. schwankte, je nachdem farbloser oder rother Phosphor der Untersuchung unterworfen, je nachdem auch die Auflösung durch das eine oder durch ein anderes Oxydationsmittel bewirkt wurde. Der höchste Arsengehalt wurde im rothen Phosphor, und zwar bei dessen Oxydation mit Salpetersäure gefunden, während sich kein Vorhandensein von Arsen ergab, wenn die Auflösung durch ein Gemenge von Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure herbeigeführt worden war. Es ist auch nur eine Schätzung, wenn Fittica annimmt, dass er den Phosphor bis zum Betrage von 8–10 pCt. in Arsen übergeführt habe; ganz unerfindlich aber bleibt die Ableitung des oben formulirten Umwandlungsvorganges und die Aufstellung der abenteuerlichen Formel PN_2O für das »synthetisch dargestellte« Arsen.

Dass käuflicher Phosphor arsenhaltig zu sein pflegt, ist schon seit Laugem bekannt. Dieser Arsengehalt stammt aus der bei der Zerlegung des Calciumphosphats verwendeten Schwefelsäure und er ist früher einmal von Wittstock¹⁾ zu 0.76 pCt. angegeben worden. Gegenwärtig kann er höher sein, weil die Schwefelsäure nicht mehr, wie damals, aus Schwefel, sondern fast ausnahmslos aus arsenhaltigem Pyrit dargestellt wird. Hjelt²⁾ fand in aus Riotinto-Kies erhaltener Kammersäure 0.202 pCt. Arsen; wollte man annehmen, dass derartige Säure zur Darstellung von Phosphorsäure verwendet würde und ihr gesamter Arsengehalt in den daraus erhaltenen Phosphor überging, so müsste der Letztere 1.87 pCt. Arsen enthalten.

Die Bestimmung des Arsengehaltes bietet keinerlei Schwierigkeiten dar, doch setzt sie selbstverständlich die Einhaltung des vorschriftsmässigen analytischen Verfahrens voraus. Namentlich kann die Fällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff sehr leicht misslingen, wenn dasselbe in Gestalt von Arsensäure vorliegt oder die Lösung andere sauerstoffreiche Verbindungen, wie Salpetersäure, Wasserstoffsperoxyd u. dergl., enthält. Dagegen vollzieht sie sich bekanntlich vollständig bei regelrechter Behandlung einer sauren Auflösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff.

Bei Wiederholung des von Fittica beschriebenen Versuchs der Oxydation von 2 g amorphen Phosphors mit 12.9 g salpetersaurem Ammonium durch vorsichtiges Zusammenschmelzen Beider genau nach Vorschrift ergab sich, dass es nicht leicht sei, die Reaction gehörig in Schranken zu halten, dass sich aber trotzdem oder, richtiger vielleicht, eben deshalb eine kleine Menge des Phosphors der Oxydation entzieht. In Folge dessen enthält die Schmelze das vorhanden gewesene Arsen zum grossen Theile in Form von arseniger Säure, und ihre wässrige Lösung giebt demgemäss mit Schwefelwasserstoff sofort eine gelbe Fällung von Arsentrisulfid. Das Gleiche ist auch der Fall, wenn man, was mir empfehlenswerth erscheint, so verfährt, dass man nicht gleich die ganze Menge des amorphen Phosphors mit dem salpetersauren Ammonium zusammenwirken lässt, sondern Letzteres bei eingesenktem Thermometer in einem geräumigen Porzellantiegel bei 170° zunächst für sich einschmilzt und dann den amorphen Phosphor in kleinen Portionen einträgt, dabei mit dem Thermometer behend umrührend. Es tritt dann sehr bald Gasentwicklung unter gleichzeitiger Temperatursteigerung ein, doch vollzieht sich die Reaction ruhig und gefahrlos, wenn man nur die Wärmequelle sogleich entfernt, sobald 180—190° erreicht sind. Sowie der Phosphor verschwunden ist, lässt man die Temperatur zurückgehen, trägt eine zweite Portion

¹⁾ Wittstock, Pogg. Ann. 31, 126.

²⁾ E. Hjelt, Dingl. pol. Journ. 226, 174.

desselben ein und fährt in gleicher Weise fort, bis die Operation beendet ist, was bei 2 g Phosphor etwa 3 Stunden Zeit in Anspruch nimmt. In dem Masse wie die Bildung von Phosphorsäure fortschreitet, erniedrigt sich der Schmelzpunkt des Tiegelinhaltes, sodass man später das Eintragen des Phosphors schon bei 140° vornehmen kann, worauf man, immer nach sorgfältigem Umrühren, die Temperatur wieder auf 170° steigert, die Weitererhitzung auf 180–190° aber der Reactionswärme überlässt. Auf solche Weise kann man nahezu quantitativ arbeiten, wenn auch kleine Verluste durch Spritzen nicht ganz zu vermeiden sind. Die Reaction scheint sich der Hauptsache nach der Gleichung



entsprechend zu vollziehen, doch wird sie, wenn die Phosphorsäure vorzuwalten beginnt, durch diese insofern etwas beeinflusst, als sich dann auch ein schwacher Geruch nach Salpetersäure bemerkbar macht. Die in geringer Menge auftretenden Nebel dürften nichts Anderes als verdampfendes, salpetersaures Ammonium sein.

Die so erhaltene Schmelze war leicht in Wasser löslich und die Lösung reagirte stark sauer. Sie wurde durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht und die darin enthaltene arsenige Säure durch Wasserstoffsperoxyd in Arsensäure übergeführt.

Vergleichsweise wurden nun je 2 g des nämlichen, beiläufig gesagt, vorher ausgewaschenen und bei 110° getrockneten Phosphors durch andere Agentien der Oxydation unterworfen, und zwar

a) durch Erwärmen mit einem Gemisch von 30 ccm Salpetersäure von 1.185 spec. Gewicht und 10 ccm Wasser,

b) durch Einleiten von Chlor in Wasser, worin der Phosphor vertheilt war, bis zur Sättigung der Flüssigkeit mit dem Gase und darauf folgendes Entfernen des Ueberschusses derselben durch längeres gelindes Erwärmen,

c) durch Erhitzen mit einer Lösung von 10 g reinstem Natriumhydroxyd unter zeitweiliger Zugabe von Wasserstoffsperoxyd und darauf folgendes Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure.

Sämmtliche Lösungen wurden mit Ammoniak alkalisch gemacht, auf ein thunlichst kleines Volumen eingedampft und nach dem Erkalten mit etwas mehr als der berechneten Menge einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniummagnesiumchlorid, von der 1 ccm 0.02 g Phosphor entsprach, versetzt. Nachdem die Niederschlagsbildung der Hauptsache nach erfolgt war, wurde noch ausreichend Ammoniak zugefügt und 40 Stunden lang stehen gelassen. F. s. Auswaschen der erhaltenen Niederschläge erfolgte in bekannter Weise unter Anwendung einer Mischung von 1 Vol. Ammoniak und 3 Vol. Wasser; in den Filtraten konnte Arsen nicht nachgewiesen werden.

Die ausgewaschenen Niederschläge wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösungen unter wiederholtem Zusatz von schwefliger Säure erhitzt, bis zuletzt aller Geruch verschwunden war. Darauf wurden sie in stark verdünntem Zustande mit Schwefelwasserstoff gesättigt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Durch andauerndes gelindes Erwärmen entfernte man sodann den Ueberschuss an Schwefelwasserstoff der Hauptsache nach, aber nicht gänzlich, filtrirte das erhaltene Arsentrisulfid, dessen Menge in allen Fällen die gleiche zu sein schien, ab, löste es auf dem Filter in verdünntem, warmem Ammoniak und verdampfte die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Das als Abdampfrückstand erhaltene Schwefelarsen wurde sodann durch Behandlung mit Salpetersäure in Arsensäure übergeführt und diese in bekannter Weise durch Fällung mit Magnesiumsolution zur Bestimmung gebracht.

So ergab sich der Gehalt des Phosphors an Arsen, bei Anwendung verschiedener Oxydationsmittel, wie folgt:

| | |
|--|------------|
| Bei Oxydation durch salpetersaures Ammonium zu . . . | 1.910 pCt. |
| „ „ „ Salpetersäure | 1.925 „ |
| „ „ „ Chlor | 1.920 „ |
| „ „ „ Wasserstoffsperoxyd | 1.920 „ |

In allen Fällen wurde also der Arsengehalt gleich hoch, bei der Schmelzung des Phosphors mit salpetersaurem Ammonium etwas zu niedrig gefunden, weil ein kleiner Verlust nicht zu vermeiden gewesen war. Es geht hieraus hervor, dass von einer Umwandlung des Phosphors in Arsen auf dem beschriebenen Wege — und man kann ruhig sagen überhaupt — nicht die Rede sein kann, Fittica's Angabe also auf Irrthum beruht.

Man wird zugeben müssen, dass dieses Vorkommniss, welches ich nur höchst ungerne der Besprechung unterzogen habe, einen sehr ernstesten Hintergrund hat. Fast will es scheinen, als ob gerade bei der Pflege der anorganischen Chemie neuerdings die gefährliche Neigung hervortrete, sich in Speculationen zu ergehen, ohne bei deren Verfolgung jener Gründlichkeit Rechnung zu tragen, welche bisher die deutsche Forschung ausgezeichnet hat. Denn die Fälle mehren sich, die erkennen lassen, dass man erst die Theorie schmiedet und dann zu finden sucht, was man zu finden wünscht, oder dass man von, wie der Leipziger Physiolog Czermak sich ausdrückte, »ungenau beobachteten Thatsachen« ausgeht und so in Irrthum geräth. Der Grund hiervon ist zu nicht geringem Theile in dem Umstande zu suchen, dass die Kunst des Analysirens in bedauerlichem Rückgange begriffen ist. Ich sage absichtlich die Kunst, denn zwischen Analysiren und Analysiren kann ein Unterschied bestehen, wie zwischen Bildhauer- und Steinmetz-Arbeit. Vom Physiker, dessen Forschungsthätigkeit mit der Entwicklung der Elektrolyse mehr und mehr auf das Gebiet der

anorganischen Chemie herüberzugreifen beginnt, kann man analytische Fertigkeit nicht erwarten, auch wird er im Rahmen seines Schaffens selbst ohne diese Nützliches, ja vielleicht Grosses, zu leisten vermögen. Aber physikalische Chemie ist ja auch keineswegs gleichbedeutend mit anorganischer Chemie; denn es umfasst diese Letztere, weit entfernt davon, eine abgeschlossene Wissenschaft zu sein, Aufgaben in unerschöpflicher Zahl, die auf ganz anderem Wege, als dem durch die Ionentheorie vorgezeichneten, gelöst werden müssen. Die wirklich erfolgreiche Durchführung anorganisch-chemischer Arbeiten ist aber nur demjenigen möglich, der nicht allein theoretischer Chemiker, sondern auch vollendeter Analytiker ist, und zwar nicht nur ein praktisch angelernter, mechanischer Arbeiter, sondern ein denkender, gestaltender Künstler, vor dem jede der durchgeführten Operationen in theoretischer Klarheit liegt, dem die Stöchiometrie in Fleisch und Blut übergegangen ist und der bei Allem, was er thut, von ästhetischem Geiste, dem Sinn für Ordnung und Sauberkeit, vor Allem aber vom Streben nach Wahrheit geleitet wird.

Freiberg (Sachsen), den 26. Mai 1900.

Sitzung vom 11. Juni 1900.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Wissenschaft einen schweren Verlust durch das Hinscheiden des hervorragenden Physiologen der Heidelberger Universität, Geh. Rath Prof. Dr.

WILLY KÜHNE

erlitten habe. Der im Laufe der letzten Nacht zu Heidelberg nach längerem Leiden Verstorbene gehörte der Deutschen chemischen Gesellschaft seit ihrer Gründung als Mitglied an. Es sei zu hoffen, dass ihm von befreundeter Seite ein Nachruf in den »Berichten« gewidmet werden würde.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende, auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. Paul Cohn aus Wien.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Leuchs, H., München;
Klinker, B., Kischineff;
Gundlach, K., München;
Guttmann, O. S., Hampstead;
Taylor, Dr. A., San Francisco;
Billmann, Mag. E., Kopenhagen;
Kacer, F., Karlsruhe;
Niederhäuser, Dr. E., Wiesbaden;
Rising, A., } Zürich;
Scheutz, Th., }

Boerlage, Dr. J., Japara;
 Peachey, S. J., London;
 Baum, Dr. F., Elberfeld;
 Marie, A.,
 Ott, E.,
 Steiner, J., } Genf;
 Misslins, E., }
 Engelke, E., }
 Capatina, A., Bucarest;
 Darmstädter, E., Heidelberg;
 Pröscher, Dr. F., Frankfurt.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Dreyfus, Camille, Basel, Schützenmattstr. 69 (durch
 J. Piccard und F. Fichter);
 Schindler, Hans, Landwehrstr. 36, } München (durch C. Mai
 Prause, Hugo, Rottmannstr. 5, } und R. Weinland);
 Herzog, Johannes, Göttingen (durch O. Wallach und
 W. Manchot);
 Schroeter, Isidor, Charlottenburg, Schlüterstr. 65² (durch
 R. Pechorr und F. Sachs);
 Woltering, Dr. P., Utrecht (durch P. Jacobson und
 F. Sachs).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

1001. Hollemann, A. F. Lehrbuch der anorganischen Chemie. Gemeinsch.
 bearb. mit Wilhelm Manchot. Leipzig 1900.

Der Vorsitzende:
 C. Liebermann.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

267. Emil Fischer: Ueber aromatische Derivate der Harnsäure ¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die Alkylierung der Harnsäure in wässriger alkalischer Lösung ist beschränkt auf die aliphatischen Halogenalkyle und die halb-aromatischen Verbindungen vom Typus des Benzylchlorids. In Folge dessen sind Phenyl-derivate der Harnsäure bisher nicht zugänglich gewesen. Zur Gewinnung solcher Producte habe ich deshalb ein neues Verfahren eingeschlagen, welches der Synthese der Harnsäure aus Pseudoharnsäure nachgebildet ist.

Als Ausgangsmaterial dient dabei das Uramil, welches zunächst mit dem Phenylecyanat zu einer Phenylpseudoharnsäure combinirt wird. Diese Reaction erfordert allerdings besondere Bedingungen. Im trocknen Zustande wirken beide Körper selbst beim Siedepunkt des Cyanats nicht auf einander ein, dagegen gelingt die Vereinigung leicht, wenn die gut gekühlte alkalische Lösung des Uramils mit Phenylecyanat geschüttelt wird. Aehnliche Bedingungen hat bereits C. Paal²⁾ bei den Amidosäuren, z. B. Glykocoll, Alanin, Anthranilsäure, *m*-Aminobenzoësäure und den Peptonen angewandt.

Ich habe mich überzeugt, dass das Phenylecyanat sich auch sehr leicht mit den Amidophenolen in alkalischer Lösung vereinigt und schwer lösliche Producte liefert, welche vielleicht in einzelnen Fällen zur Erkennung oder Isolirung dieser Basen dienen können³⁾.

¹⁾ Der Berliner Academie vorgelegt am 1. März 1900; s. Sitzungsberichte.

²⁾ Diese Berichte 27, 974.

³⁾ Allerdings bleibt die Reaction hier nicht bei der Bildung des Phenylharnstoffs stehen, sondern es wird auch bei einem Theil des Productes die Phenolgruppe in Mitleidenschaft gezogen. So wurde bei dem *p*-Amidophenol, welches für die specielle Untersuchung diente, neben *p*-Oxy-*s*-Diphenylharnstoff



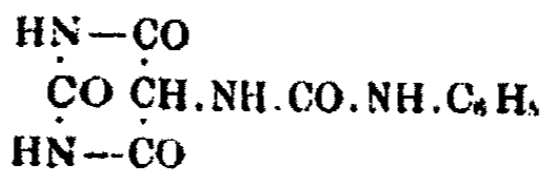
sich die Verbindung



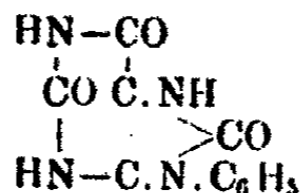
erhalten. Da beide Producte unbekannt sind, so mag der Versuch ausführlicher geschildert werden.

2 g *p*-Amidophenolchlorhydrat wurden in 27.5 ccm Normalkalilauge (2 Moleküle) gelöst, zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit 1.7 g Phenylecyanat (1 Molekül) in kleinen Portionen zugegeben und jedes Mal heftig geschüttelt, bis der Geruch des Cyanats verschwunden war. Die Operation dauerte 3/4 Stunden, wobei die Flüssigkeit stets kalt gehalten wurde. Während derselben

Die neue Phenylpseudoharnsäure hat nach der Synthese die Structur



und ist entsprechend der früher von mir vorgeschlagenen Nomenclatur als 9-Phenylverbindung zu bezeichnen. Durch Kochen mit 20-procentiger Salzsäure wird sie in die 9-Phenylharnsäure:



verwandelt.

schied sich die Verbindung des Amidophenols mit zwei Molekülen Phenylcyanat als bräunliche, schlammige Masse ab. Ihre Menge betrug 1.2 g.

Das braune Filtrat wurde mit Thierkohle gekocht und angesäuert, wobei der *p*-Oxydiphenylharnstoff als fast farblose, krystallinische Masse ausfiel. Seine Menge betrug 1.5 g. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, aus welchem er beim Erkalten in flachen, kugelförmig vereinigten Nadelchen ausfällt, wird er leicht rein erhalten. Für die Analyse war die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2004 g Sbst.: 0.5035 g CO₂, 0.0998 g H₂O. — 0.1496 g Sbst.: 15.2 ccm N (10°, 773 mm).

C₁₃H₁₇N₇O₂. Ber. C 68.42, H 5.26, N 12.28.
Gef. » 68.52, » 5.53, » 12.37.

Die Substanz schmilzt unzersetzt bei 216° (221° corr.). Sie ist in heissem Wasser, Aether und Benzol schwer löslich, Viel leichter wird sie von Alkohol und Eisessig aufgenommen. Von Letzterem verlangt sie in der Siedehitze etwa 12 Theile. In Alkalien ist sie leicht löslich. Sie gleicht also durchaus der isomeren Verbindung, welche Leukart (Journ. f. prakt. Chem. 41, 327) aus Phenylcyanat und Orthoamidophenol in ätherischer Lösung gewann.

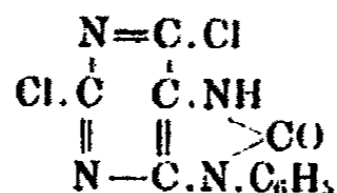
Die andere Verbindung des Amidophenols mit zwei Molekülen Phenylcyanat, welche in Alkali unlöslich ist und deshalb bei der Einwirkung des Phenylcyanats direct ausfällt, wird ebenfalls am besten aus siedendem Eisessig, von welchem sie etwa 100 Theile erfordert, umkrystallisirt. Für die Analyse wurde sie bei 115° getrocknet.

0.2045 g Sbst.: 0.5158 CO₂, 0.0918 g H₂O. — 0.1398 g Sbst.: 14.1 ccm N (12°, 769 mm).

C₂₀H₁₇N₅O₂. Ber. C 69.16, H 4.90, N 12.10.
Gef. » 68.79, » 4.99, » 12.12.

Die Substanz beginnt im Capillarrohr bei 220° zu sintern und schmilzt bei 240° (corr.) unter Zersetzung zu einer dunklen Flüssigkeit. Beim längeren Kochen mit wässrigem Alkali geht sie in Lösung und verwandelt sich dabei, wenigstens theilweise, in den Paraoxydiphenylharnstoff.

Die Richtigkeit dieser Formel ergibt sich auch aus den Spaltungen der Säure, denn sie liefert bei der Oxydation mit Chlor Alloxan und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° Glykocoll. Bei der Behandlung mit Jodmethyl in alkalischer Lösung giebt sie als Endproduct die neutrale Trimethylphenylharnsäure. Durch Behandlung mit Phosphoroxchlorid wird sie ferner sehr glatt in ein Phenyloxydichlorpurin übergeführt, welches aller Wahrscheinlichkeit nach die Structur



hat, und man darf nach diesen Beobachtungen erwarten, dass mit der Phenylharnsäure alle diejenigen Verwandlungen vorgenommen werden können, welche für die 9-Methylharnsäure bekannt sind.

9-Phenylpseudoharnsäure.

10 g gepulvertes, reines Uramil werden mit 140 ccm Normalkalilauge (2 Mol.), welche auf 0° abgekühlt ist, geschüttelt, bis nahezu völlige Lösung eingetreten ist. Man fügt dann zu der rötlich-violetten Flüssigkeit, welche dauernd kalt gehalten wird, 8.3 g Phenylecyanat in etwa zwanzig Portionen zu und schüttelt jedesmal kräftig, bis der Geruch des Cyanats verschwindet. Während der Operation, welche etwa eine Stunde dauert, scheidet sich ein dicker Brei von phenylpseudoharnsaurem Kalium ab. Wesentlich für den Verlauf der Reaction ist die niedere Temperatur und das starke Schütteln. Zum Schluss wird die Krystallmasse an der Pumpe filtrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die Mutterlauge enthält noch eine beträchtliche Menge der Phenylpseudoharnsäure, welche beim Ausäuern als dicker, weisser Niederschlag ausfällt, aber nicht ganz so rein ist, wie das aus dem Kaliumsalz darstellbare Präparat.

Das feste Kaliumsalz wird in warmem Wasser gelöst, wobei kein Rückstand bleibt, wenn die Reaction normal verlaufen war. dann mit Thierkohle gekocht und aus dem warmen Filtrat die Phenylpseudoharnsäure durch Schwefel- oder Salz-Säure abgeschieden. Sie fällt dabei als krystallinische Masse aus, welche leicht zu filtriren ist, während in der Kälte ein sehr voluminöser, amorpher Niederschlag entsteht. Die Gesamtausbeute beträgt ungefähr 15 g oder etwa 80 pCt. der Theorie.

Für die Analyse wurde die aus dem Kaliumsalz dargestellte Phenylpseudoharnsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Zur Lösung sind etwa 350 Theile Wasser und längeres Kochen erforderlich, weil die Masse von Wasser schwer benetzt wird. Beim zwölfstündigen Stehen der erkalteten Flüssigkeit schied sich die Säure

nur zum kleineren Theil in eigenthümlichen, rosetten- oder schneeball-ähnlichen Krystallaggregaten ab, welche aus mikroskopisch kleinen Spiessen gebildet sind, während beim Eintragen von Krystallen oder beim Eindampfen der wässrigen Lösung hauptsächlich vereinzelte feine Nadelchen entstehen.

Nach dem Trocknen bei 120° scheint die Substanz noch ein halbes Molekül Krystallwasser zu enthalten, welches sich leider nicht bestimmen liess, weil bei höherer Temperatur starke Färbung eintrat.

0.2002 g Sbst.: 0.3583 g CO₂, 0.0769 g H₂O. — 0.1493 g Sbst.: 25.2 ccm N (10°, 767 mm).

C₁₁H₁₀N₄O₄ + ½ H₂O. Ber. C 48.71, H 4.06, N 20.67.
Gef. » 48.81, » 4.27, » 20.53.

Die Phenylpseudoharnsäure verkohlt bei höherer Temperatur; sie ist in Alkohol und Aether so gut wie unlöslich und auch, wie oben erwähnt, in heissem Wasser recht schwer löslich. Sie reducirt die ammoniakalische Silberlösung und giebt nach der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat die Murexidreaction. In überschüssigen Alkalien löst sie sich schon in der Kälte leicht; Kohlensäure fällt aus dieser Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen sauren Salze. Die Kaliumverbindung krystallisirt aus warmem Wasser beim Abkühlen in kleinen Nadeln oder Prismen, welche meist zu drusenförmigen Aggregaten verwachsen sind. Dieses Salz scheidet sich auch bei der Darstellung aus Uramil ab. Das entsprechende Natriumsalz ist etwas leichter löslich und krystallisirt aus warmem Wasser in kleinen, prismenähnlichen Täfelchen. Das Ammoniaksalz ist in kaltem Wasser recht schwer löslich und bildet äusserst feine, biegsame Nadelchen.

9-Phenylharnsäure.

Werden 10 g gepulverte Pseudosäure mit 2 l 20-procentiger Salzsäure gekocht, so erfolgt nach etwa ½ Stunde klare Lösung; man kocht dann noch ½ Stunde länger und verdampft nun die Flüssigkeit in einer Schale über freiem Feuer, und zwar zweckmässig zur Beschleunigung der Operation unter Mithilfe eines starken Luftzuges auf ungefähr ein Drittel ihres Volumens, wobei eine reichliche Krystallisation der Phenylharnsäure erfolgt. Dieselbe wird nach dem Erkalten filtrirt. Die Mutterlauge giebt bei weiterem Verdampfen eine zweite, aber viel kleinere Krystallisation. Die Reaction verläuft recht glatt, denn die Ausbeute betrug ungefähr 80 pCt. der Theorie. Nebenher wird etwas Ammoniak und Anilin gebildet, und die letzte Mutterlauge hinterliess beim völligen Eindampfen eine braune, schmierige Masse.

Zur Reinigung wird die Phenylharnsäure in heissem verdünntem Alkali gelöst, mit Thierkohle gekocht, wobei aber keine völlige Entfärbung der gelben Flüssigkeit eintritt, und aus dem Filtrat durch Säuren gefällt.

Das so erhaltene Präparat ist farblos und für die Bereitung der Derivate rein genug. Für die Analyse wurde ein Theil nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die lufttrockne Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser; dasselbe entweicht theilweise, allerdings nur langsam im Vacuum über Schwefelsäure, rasch und vollständig geht es bei 130° weg.

0.8588 g Sbst. verloren bei 130° 0.1104 g.

$C_{11}H_8N_4O_3 + 2H_2O$. Ber. H_2O 12.86. Gef. H_2O 12.85.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

0.2034 g Sbst.: 0.4024 g CO_2 , 0.0653 g H_2O . — 0.1285 g Sbst.: 24.9 ccm N (14°, 763 mm).

$C_{11}H_8N_4O_3$. Ber. C 54.10, H 3.28, N 22.95.

Gef. » 53.95, » 3.56, » 23.12.

Im Capillarrohr erhitzt, fängt die Phenylharnsäure gegen 320° an, sich zu bräunen und verkohlt bei höherer Temperatur. Sie löst sich in ungefähr 120 Theilen siedendem Wasser, mithin erheblich leichter als, die entsprechende Methylharnsäure, während man nach der Zusammensetzung das Gegentheil erwarten sollte. Diese Beobachtung beweist von Neuem, wie wenig die physikalischen Eigenschaften der Purinkörper den Erfahrungen entsprechen, welche man in anderen Capiteln der organischen Chemie gesammelt hat. Aus der heissen Lösung scheidet sie sich zum grösseren Theil bei gewöhnlicher Temperatur in silberglänzenden Blättchen ab, welche unter dem Mikroskop meist wie sehr dünne, rechteckige Platten aussehen.

In heissem Alkohol löst sie sich sehr schwer, aber doch leichter als Harnsäure, und scheidet sich aus der eingeengten Flüssigkeit in äusserst feinen Krystälchen ab. Erheblich leichter ist sie in heissem Eisessig löslich; beim Erkalten fällt sie daraus zuerst als Gallerte, aber bei längerem Stehen bilden sich körnige Krystallaggregate, welche meist aus feinen Blättchen bestehen. In Aether ist sie so gut wie unlöslich.

In warmer, starker Salzsäure löst sie sich mehr als in Wasser, und besonders leicht wird sie von concentrirter Schwefelsäure bei 100° aufgenommen, aber durch Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Sie löst sich leicht in überschüssigen Alkalien, wenn sie verdünnt sind. Aus der Lösung in warmer concentrirter Kalilauge scheidet sich nach dem Abkühlen langsam ein Salz in kleinen, kurzen Prismen oder Tafeln ab. Viel schwerer in Wasser löslich ist das saure Kaliumsalz. Zur Darstellung desselben wurde 1 g Säure in 15 ccm Wasser und 7 ccm Normalkalilauge gelöst, dann Kohlensäure ein-

geleitet und der hierdurch entstandene Niederschlag durch Kochen wieder gelöst. Beim Erkalten schied sich das Salz in farblosen Nadeln ab, welche meist zu kugelförmigen Aggregaten verwachsen waren. Nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure mehrere Tage gestanden hatte, verlor es bei 135° nur ein halbes Procent an Gewicht und gab dann die der Formel $C_{11}H_7N_4O_3K$ entsprechende Menge Kalium.

0.2749 g Subst.: 0.0832 g K_2SO_4 .

$C_{11}H_7N_4O_3K$. Ber. K 13.83. Gef. K 13.54.

In heissem verdünntem Ammoniak löst sich die Phenylharnsäure auch verhältnissmässig leicht, und wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, so krystallisirt beim Erkalten ein Ammoniumsalz in farblosen, mikroskopisch kleinen, meist kugelförmig verwachsenen Nadelchen.

Die Phenylharnsäure reducirt die ammoniakalische Silberlösung und wird in alkalischer Lösung von Permanganat schon bei 0° sofort angegriffen. Auch von Salpetersäure wird sie, je nach der Concentration, schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen zerstört. Dabei entsteht etwas Alloxan, denn die Lösung giebt, allerdings nicht besonders stark, die Murexidprobe. Glatter verläuft die Bildung des Alloxans bei der Oxydation mit Chlor, wie folgender Versuch zeigt.

1 g gepulverte Phenylharnsäure wurde mit 10 cem 20-procentiger Salzsäure übergossen und in gelinder Wärme 0.8 g Kaliumchlorat in mehreren Portionen eingetragen. Unter Temperaturerhöhung verschwand die Phenylharnsäure; da aber gleichzeitig ein unlösliches Product entstand, so erfolgte keine klare Lösung. Das abgeschiedene krystallinische Product war zum Theil in Aether löslich; es enthielt Chlor, löste sich nicht in Alkali, wohl aber in warmer, starker Salzsäure. Es scheint ein gechlorter Phenylharnstoff zu sein, wurde aber nicht analysirt. Die salzsaure Lösung enthielt das gleichzeitig gebildete Alloxan; denn sie gab beim Verdampfen die Murexidprobe und bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff Alloxantin, welches durch Krystallisation aus Wasser in den charakteristischen Formen isolirt wurde.

Obschon die Strukturformel der Phenylharnsäure schon aus der Synthese hervorgeht, so schien es mir doch nicht überflüssig, die angenommene Stellung des Phenyls durch die totale Spaltung mit Salzsäure zu prüfen. Zu dem Zweck wurde die Verbindung mit der achtfachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 fünf Stunden auf 170° erhitzt. Die schwach gebräunte Lösung, aus welcher sich eine reichliche Menge von Salmiak abgeschieden hatte, enthielt Anilin und Glykocoll. Letzteres wurde in bekannter Weise als Glykocollkupfer isolirt und nach dem Trocknen bei 110° analysirt. (Gefunden Cu 30.1 pCt., berechnet 30 pCt.) Ich muss jedoch bemerken, dass die

Menge des Glykocollkupfers viel geringer war, als man nach der Theorie hätte erwarten sollen. Immerhin kann seine Bildung als ein weiterer Beweis für die oben angenommene Formel der Phenylharnsäure angesehen werden.

9-Phenyloxydichlorpurin, $C_6H_5 \cdot C_6HN_4OCl_2$.

3 g fein gepulverte und bei 140° getrocknete Phenylharnsäure wurden mit 30 g Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr unter dauernder Bewegung im Oelbad auf 140° erhitzt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden war klare Lösung eingetreten, nach $2\frac{1}{2}$ Stunden begann die Krystallisation des neuen Productes, und nach $3\frac{1}{2}$ Stunden wurde das Erhitzen unterbrochen. Beim Abkühlen des Rohrinhaltes auf 0° schied sich eine so grosse Menge von feinen Nadeln ab, dass die Flüssigkeit breiartig davon erfüllt war. Die Menge der Krystalle betrug nach dem Filtriren und Waschen mit Aether 1.7 g. Sie wurden einmal aus 45 g siedendem Eisessig umkrystallisirt, wobei nur geringer Verlust eintrat, und waren nach dem Trocknen bei 130° analyserein.

0.2067 g Sbst.: 0.3545 g CO_2 , 0.0430 g H_2O . -- 0.1427 g Sbst.: 24.5 ccm N (16° , 759 mm). — 0.1530 g Sbst.: 0.1585 g AgCl.

$C_{11}H_6N_4OCl_2$. Ber. C 47.00, H 2.13, N 19.93, Cl 25.27.
Gef. » 46.77, » 2.31, » 19.99, » 25.62.

Eine nicht unbeträchtliche Menge derselben Verbindung bleibt in dem Phosphoroxychlorid gelöst. Die Mutterlauge wird deshalb im Vacuum verdampft, der amorphe Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene feste Product filtrirt. Seine Menge betrug 1.2 g. Dasselbe ist ein Gemisch von Phenyloxydichlorpurin und einem in Alkali unlöslichen Product, wahrscheinlich Phenyltrichlorpurin. Es wurde deshalb mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, wobei es unter Entwicklung von Salzsäure mit dunkler Farbe in Lösung ging. Dieselbe wurde noch 15 Minuten erwärmt, dann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und von Neuem eine Viertelstunde erhitzt, schliesslich mit viel Wasser gefällt und die ausgeschiedene Masse einmal aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Das Product zeigte dann den Schmelzpunkt des Phenyloxydichlorpurins. Die Gesamtausbeute an reinem Product betrug 2.4 g oder 70 pCt. der Theorie.

Das Phenyloxydichlorpurin krystallisirt aus Eisessig in biegsamen Nadelchen. Es schmilzt bei 318° [323° corr.] und lässt sich in kleiner Menge destilliren, wobei allerdings etwas Zersetzung unvermeidlich ist.

In heissem Wasser ist es sehr schwer löslich, auch von heissem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten in äusserst feinen Nadelchen. In Aether ist es nur spurenweise löslich. Warme concentrirte Salzsäure löst nur wenig. concen-

trirte Schwefelsäure dagegen, wie schon erwähnt, bei 100° leicht und ohne Veränderung. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 löst beim Erwärmen auf 100° auch erhebliche Mengen, aber es tritt dabei, zumal wenn die Erwärmung länger dauert, eine Veränderung ein. Denn das mit Wasser ausgefällte und aus Eisessig umkrystallisirte Product zeigte einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt. Wahrscheinlich findet hierbei eine Nitrirung des Phenyls statt.

Die Alkalisalze des Phenyloxydichlorpurins sind in Wasser, besonders in der Wärme, leicht, in überschüssigem Alkali aber recht schwer löslich und krystallisiren beide in feinen Nadeln. In heissem, verdünntem Ammoniak ist die Substanz ebenfalls leicht löslich. Bei genügender Concentration scheidet sich in der Kälte das Ammoniumsalz in kleinen, aber hübsch ausgebildeten, zugespitzten Prismen oder Tafeln ab.

Während die Methyloxydichlorpurine von concentrirtem Jodwasserstoff und Jodphosphonium leicht in halogenfreie Producte verwandelt werden, zeigt die Phenylverbindung ein anderes Verhalten. Sie löst sich in kalter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 in erheblicher Menge. Erwärmt man aber, mit oder ohne Zusatz von Jodphosphonium, so fällt ein sehr schwer lösliches Product heraus, welches sich in Alkalien leicht löst und stark jodhaltig ist.

1, 3, 7-Trimethyl-9-Phenylharnsäure.

Die Methylierung der 9-Phenylharnsäure in alkalischer Lösung durch Schütteln mit Jodmethyl verläuft in ganz ähnlicher Weise, wie bei der Harnsäure selbst. Als Zwischenproducte entstehen saure Methylderivate, und das Endproduct ist die neutrale Trimethylverbindung. Diese wurde bisher allein genau untersucht.

Um sie zu erhalten, wird 1 g Phenylharnsäure in 14.4 ccm Normalkalilauge (3½ Mol.) gelöst und mit 2.3 g Jodmethyl (4 Mol.) in geschlossenem Rohr unter dauernder Bewegung auf 85° erhitzt. Nach ungefähr ¾ Stunden, wenn der grösste Theil des Jodmethyls verschwunden ist, beginnt die Krystallisation der Trimethylphenylharnsäure; aber zur Vervollständigung der Reaction ist es vortheilhaft, noch weitere zwei Stunden zu erhitzen. Schliesslich wird auf 0° abgekühlt, filtrirt, mit sehr verdünntem, kaltem Alkali ausgelaugt, um alle sauren Producte zu entfernen, und abermals filtrirt. Die Ausbeute an diesem Product beträgt 50 pCt. der Theorie. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz verlor bei 100° nicht an Gewicht und gab folgende Zahlen:

0.2012 g Sbst.: 0.4319 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.1937 g Sbst.: 32.2 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₁H₁₁N₄O₂. Ber. C 58.73, H 4.90, N 19.58.
Gef. » 58.55, » 4.98, » 19.39.

Die Trimethylphenylharnsäure schmilzt bei 258–259° [265–266° corr.] zu einer farblosen Flüssigkeit und destillirt bei höherer Temperatur grösstentheils unzersetzt. Sie krystallisirt in kleinen, farblosen, rhombenähnlichen Tafeln. Sie löst sich in ungefähr 30 Theilen kochendem Alkohol und noch leichter in Chloroform und Eisessig. In Wasser und in Aether ist sie dagegen schwerer löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie, namentlich beim Erwärmen, sehr leicht aufgenommen, auch starke, heisse Salzsäure löst erhebliche Mengen. Wie schon erwähnt, ist die Verbindung gegen kaltes Alkali indifferent; beim Kochen damit wird sie aber ziemlich rasch gelöst und gleichzeitig zersetzt, denn beim Ansäuern findet lebhaftere Entwicklung von Kohlensäure statt. Offenbar erfährt unter diesen Bedingungen die Trimethylphenylharnsäure eine ähnliche Aufspaltung wie die Tetramethylharnsäure.

268. J. W. Brühl: Notiz über Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die neuliche, interessante Abhandlung von A. Bach¹⁾: »Ueber höhere Wasserstoffsperoxyde«, giebt mir Veranlassung zu folgenden Bemerkungen.

Die von Bach citirte, von ihm freilich nicht vertretene, Behauptung Nef's²⁾, dass der aus ätherischer Wasserstoffhyperoxydlösung von mir³⁾ isolirte, ausserordentlich explosive Körper, welchen ich mit aller Reserve als ein höheres Oxyd des Wasserstoffs ansprach, Acetylsperoxyd gewesen sei, entbehrt jeglicher thatsächlichen Begründung. Das Acetylsperoxyd soll unter 21 mm bei 63° sieden und sich sofort zu Krystallen vom Schmp. 30° condensiren, dabei einen sehr stechenden, von Ozon nicht zu unterscheidenden Geruch besitzen. Dagegen ist der von mir beschriebene Körper flüssig, unter ungefähr gleichem Druck selbst bei 100° nicht destillirbar und absolut geruchlos. Die einzige Aehnlichkeit der beiden Substanzen besteht in ihrer Explosivität, was aber zur Behauptung ihrer Identität wohl schwerlich berechtigen dürfte.

Der zweite Punkt, welcher mich zu einer Bemerkung veranlasst, betrifft die Versuche Bach's, ein Wasserstoffoxydul H_2O , das Analogon des Natrium-, Kalium- und Silber-Oxyduls, darzustellen. Hr. Bach sagt: »Ist die Brühl'sche Hypothese der Tetravalenz

¹⁾ Diese Berichte 33, 1506 (1900).

²⁾ Ann. d. Chem. 298, 290 und 327 (1897).

³⁾ Diese Berichte 28, 2857 (1895).

des Sauerstoffs richtig, so dürfte Wasser Wasserstoff addiren können. Der negative Erfolg der diesbezüglichen Versuche darf natürlich keineswegs als Argument gegen die Tetravalenz des Sauerstoffs gelten, ebenso wenig wie die Thatsache, dass Ammoniak keinen Wasserstoff addirt, gegen die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs spricht.

Dagegen ist eine sehr schöne Bestätigung meiner Hypothese in neuerer Zeit auf physikalischem Wege geliefert worden. Nach meiner Auffassung ist ja das Wasser ein ungesättigter Körper, $\text{H}-\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{H}$, und in noch höherem Grade ungesättigt ist das Wasserstoffhyperoxyd, $\text{H}-\overset{\cdot}{\text{O}}-\overset{\cdot}{\text{O}}-\text{H}$, ein Analogon des Acetylene, mit welchem es auch die endothermische Bildung und Explosivität gemein hat. Ich habe daher die Annahme ausgesprochen¹⁾, dass sich das Wasserstoffhyperoxyd durch eine noch grössere Dielektricitätsconstante als das Wasser auszeichne, dessen dielektrische Kraft (ca. 81 bei 18°) bereits von ganz singulärer Höhe und viel grösser ist, als die irgend eines anderen bekannten Stoffes. Hr. H. T. Calvert hat auf Veranlassung von Prof. P. Drude diese Anschauung experimentell geprüft und in der That für das Wasserstoffhyperoxyd die früher nicht geahnte, hohe Dielektricitätsconstante 92.8 (bei 18°) beobachtet²⁾.

Da ferner nach meinen Untersuchungen im Wasserstoffhyperoxyd keine Hydroxylgruppen anzunehmen sind, und da nach den bekannten Arbeiten Drude's alle Hydroxylverbindungen sich durch anomale elektrische Absorption kennlich machen, so sollte das Wasserstoffhyperoxyd, wenn ihm die Constitution $\text{HO}-\text{OH}$ zukommt, keine anomale elektrische Absorption zeigen, dagegen eine besonders hohe, wenn es als Bihydroxyl, $\text{HO}-\text{OH}$, aufzufassen ist. In der That fand nun Hr. Calvert das Wasserstoffhyperoxyd, meiner Annahme entsprechend, als vollkommen frei von elektrischer Absorption.

Diese wichtigen, sich gegenseitig ergänzenden und bestätigenden Thatsachen, welche, wie es scheint, in den Kreisen der Chemiker noch nicht die ihnen gebührende Beachtung gefunden haben, dürfen wohl als eine weitere kräftige Stütze der Hyperoxydformel $\text{HO}-\text{OH}$ und der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs bezeichnet werden.

Heidelberg, im Juni 1900.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2847 und 2866 (1895); 30, 162 (1897). Zeitschr. f. physikal. Chem. 18, 514 (1895).

²⁾ Drude's Ann. d. Physik 1, 483 (1900).

269. W. Vaubel: Ueber das Phenylidimid.

(Eingegangen am 7. Juni.)

Das Phenylidimid ist ein bisher noch unbekannter Körper. Es ist mir gelungen, bei Gelegenheit einer, in anderer Absicht angestellten Untersuchung dasselbe darzustellen. Ich will in Folgendem die betreffende Methode zur Darstellung dieses Körpers und die Eigenschaften desselben beschreiben.

Bei der Reduction von Diazoamidobenzol in saurer Lösung entstehen bekanntlich Phenylhydrazin und Anilin. Ueber die Reduction in alkalischer Lösung ist anscheinend nichts veröffentlicht worden. Indem ich von der Annahme ausging, dass in dem von Tafel und Beckh dargestellten Natriumsalze des Diazoamidobenzols eine Verbindung von folgender Constitution:



vorliegen möchte, versuchte ich auf dem Wege der Reduction in alkalischer Lösung zu dem Phenyltriidimid und wenn möglich zu dem Triimid selbst zu gelangen. Der Erfolg hat meine Vermuthung nicht bestätigt, allerdings wohl auch nicht gerade das Gegentheil bewiesen.

Reducirt man Diazoamidobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Zinkstaub, so geht die zuerst vorhandene tiefrothe Färbung in eine gelbe über. Bei diesem Punkte ist aladann der das Diazoamidobenzol verunreinigende Farbstoff, der aus demselben anscheinend durch Oxydation entsteht, verschwunden, und man erhält ein völlig reines Diazoamidobenzol vom Schmp. 98°.

Die Analyse und das sonstige Verhalten bestätigten, dass hier absolut reines Diazoamidobenzol vorlag. Lässt man die Reduction weiter gehen, so destillirt nach und nach der Alkohol ab, und man hat im Destillat Alkohol, Benzol und Anilin, neben vielleicht etwas Phenylhydrazin. Hat man die Reduction ca. zwei Stunden im Gange gehabt, so wird nach fast völligem Abdestilliren des Alkohols der alkalische Rückstand mit Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich dabei, neben schwärzlichen, harzigen Massen, ein gelbliches Oel ab, das aus der sauren Lösung mit Wasserdampf leicht überdestillirt werden kann. Dasselbe stellt das Phenylidimid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}:\text{NH}$, dar. Wenigstens sprechen Analyse, Dampfdichte und soweit möglich auch das sonstige Verhalten des betreffenden Körpers für diese Formel.

Die Menge des erhaltenen Phenylidimids war meist sehr gering. Jedoch gelang es mir auch einmal, aus 100 g Diazoamidobenzol ca. 14 g Rohproduct zu erhalten. Ich glaube deshalb, dass die von mir meist gefundene, sehr geringe Ausbeute sich bei genauer Ausarbeitung

des Verfahrens erheblich verbessern lässt. Hat man den Alkohol und das Benzol vorher möglichst abgetrieben, so wird dadurch die Fractionirung des Rohproductes bedeutend erleichtert. Immerhin wird die Ausbeute sehr verringert, wenn man kein Vacuum anwendet, dadurch, dass sich ein grosser Theil des Phenylidimids beim Destilliren zersetzt, indem es sich in einen festen weissen Körper verwandelt, dessen Zusammensetzung ich noch nicht erforscht habe. Auch will ich nicht unerwähnt lassen, dass sich bei der Darstellung des Phenylidimids noch zwei feste Körper in sehr geringen Mengen vorgefunden haben, die beide weisse Pulver darstellen und die sich durch ihre Wasserlöslichkeit von einander unterscheiden.

Die Analyse des Phenylidimids ergab folgende Werthe:

| | Gefunden | | Berechnet |
|---|----------|--------|------------|
| C | 67.68 | 67.90 | 67.92 pCt. |
| H | 5.85 | 5.80 | 5.66 " |
| N | 26.56 | 26.31 | 26.41 " |
| | 100.11 | 100.01 | 99.99 pCt. |

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer lieferte folgendes Resultat, das ebenfalls für die von mir angenommene Formel spricht. Als Siedeflüssigkeit wurde Anilin benutzt.

0.1420 g Sbst.: 28.4 ccm Luft (22°, 740 mm).

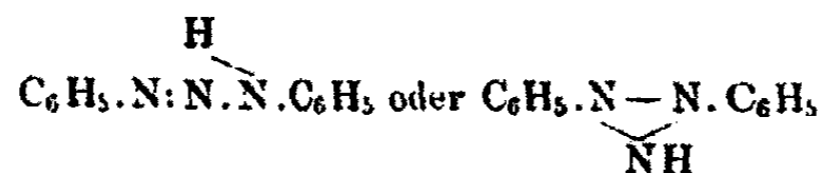
Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht zu 123.00 statt 106, eine Zahl, die in Anbetracht des Umstandes, dass sich das Phenylidimid bei der Siedetemperatur des Anilins immerhin schon etwas zersetzt, als befriedigend angesehen werden muss. Sobald grössere Mengen von Material zu Gebote stehen, sollen die Versuche wiederholt werden.

Von einer Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunkts- oder der Siedepunkts-Methode musste ich vorerst in Folge des Mangels an reinem Material absehen.

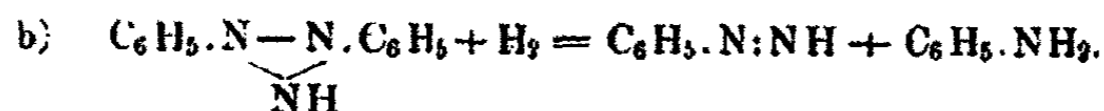
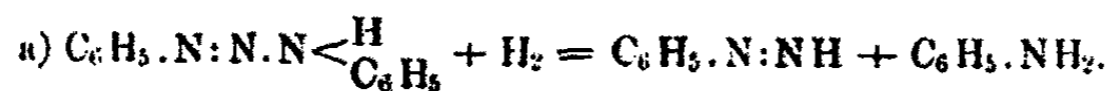
Das Phenylidimid ist ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger, öliges Körper von schwach gelblicher Farbe, von etwa dem gleichen specifischen Gewicht wie Anilin. Es besitzt einen starken Bittermandelölgeruch. Der Siedepunkt liegt bei 162–164°. Das Phenylidimid besitzt anscheinend Base- und Säure-Natur; jedoch scheint die Säurenatur zu überwiegen. Es lässt sich nämlich nicht aus einer alkalischen Lösung mit Wasserdämpfen abdestilliren, dagegen aber aus einer sauren. Mit mässig verdünnter Kali- oder Natron-Lauge bildet es keine Salze. Mit Salzsäure versetzt, löst es sich nicht oder nur in geringen Mengen. Mit Schwefelsäure bildet es zunächst eine eigenthümliche, weissliche, klebrige Verbindung, die sich aber bald wieder in Oel und Säure scheidet.

Das Phenylidiimid ist nur wenig in Wasser löslich, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Es besitzt stark giftige Eigenschaften, indem es intensiv auf das Nervensystem unter Verursachung von Krämpfen wirkt. An der Luft verändert es sich anscheinend nicht. Auf Fehling'sche Lösung wirkt es nicht reducirend. Beim Erhitzen, sowie durch Schlag explodirt es nicht.

In Betreff der Constitution könnte man noch zweifelhaft sein, ob man ihm die Formel $C_6H_5.N:NH$ oder $C_6H_5.N \vdash NH$ zuerkennen soll. Ich möchte fast seiner grossen Beständigkeit gegenüber Oxydationsmitteln die Formel $C_6H_5.N \vdash NH$ vorziehen. Der Vorgang bei der Spaltung würde verschieden sein, je nachdem man von der Formel



für das Diazoamidobenzol ausgeht.



Im ersteren Falle tritt der reducirende Wasserstoff theilweise an das Diimid, theilweise an die Amidogruppe des Anilins. Im zweiten Falle dagegen tritt er nur an das Stickstoffatom des Anilins. Hierbei findet jedoch alsdann eine Spaltung des Ringes und darauf Doppel- oder vierfache Bindung der beiden Stickstoffatome des Diimids statt. Das Benzol dürfte sich alsdann durch weitere Reduction des Diimids gebildet haben.

Darmstadt, Technische Hochschule.

270. W. Vaubel: Ueber das fünfwerthige Stickstoffatom.

(Eingegangen am 7. Juni.)

In No. 7 dieser Berichte (S. 1035) kommt Arthur Lachman bei Besprechung der Umstände, welche für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs massgebend sind, zu folgenden Resultaten: »Es giebt kein fünfwerthiges Stickstoffderivat, bei dem alle fünf Radicale von gleichem chemischem Charakter sind. Vielmehr scheint es unbedingt nothwendig, dass zur Erlangung der Fünfwerthigkeit ein Stickstoffatom sich mit ein oder zwei Radicalen verbinden können muss, welche von che-

misch entgegengesetztem Charakter sind, wie die übrig bleibenden«.

Weiterhin stellt Lachman noch folgende Gesetzmässigkeiten zum Schlusse zusammen:

1. Die fünf Valenzen sind unter sich nicht gleichwerthig.

2. Eines resp. zwei der anhaftenden Radicale müssen den übrig bleibenden chemisch entgegengesetzt sein.

Alsdann folgen einige Sätze von speciellerer Bedeutung. Ich möchte nun darauf hinweisen, dass in den von mir herausgegebenen »Stereochemischen Forschungen« sich bereits in Bd. I, Heft 2, 1899 bei Besprechung des Stickstoffatoms folgende Sätze finden:

I. Das Stickstoffatom besitzt mindestens drei Valenzen, welche durch dasselbe Element oder Radical gesättigt sein können; ausserdem besitzt es noch zwei andere Werthigkeiten, von denen jedoch nur noch eine fähig ist, ein den ersten drei gleiches Element oder Radical zu binden.

Dieser Satz entspricht vollständig dem von Lachman angeführten, wenngleich ohne besondere Betonung des chemischen Gegensatzes von meiner Seite. Neben der selbstverständlichen Annahme, dass die Hauptvalenzen sich von den Nebervalenzen unterscheiden, hatten mich verschiedene Beobachtungen zur Aufstellung des folgenden Satzes veranlasst:

V. Eine Hauptvalenz des Stickstoffatoms unterscheidet sich in charakteristischer Weise von den beiden anderen Hauptvalenzen.

Die von mir getroffene Unterscheidung geht also viel weiter als die von Lachman. Ich freue mich aber, dass wir im Allgemeinen derselben Anschauung sind, und hätte nur gewünscht, dass Lachman die von mir bereits früher publicirten und schon wenigstens seit sieben Jahren aufgezeichneten Untersuchungen berücksichtigt haben würde.

Darmstadt, Technische Hochschule.

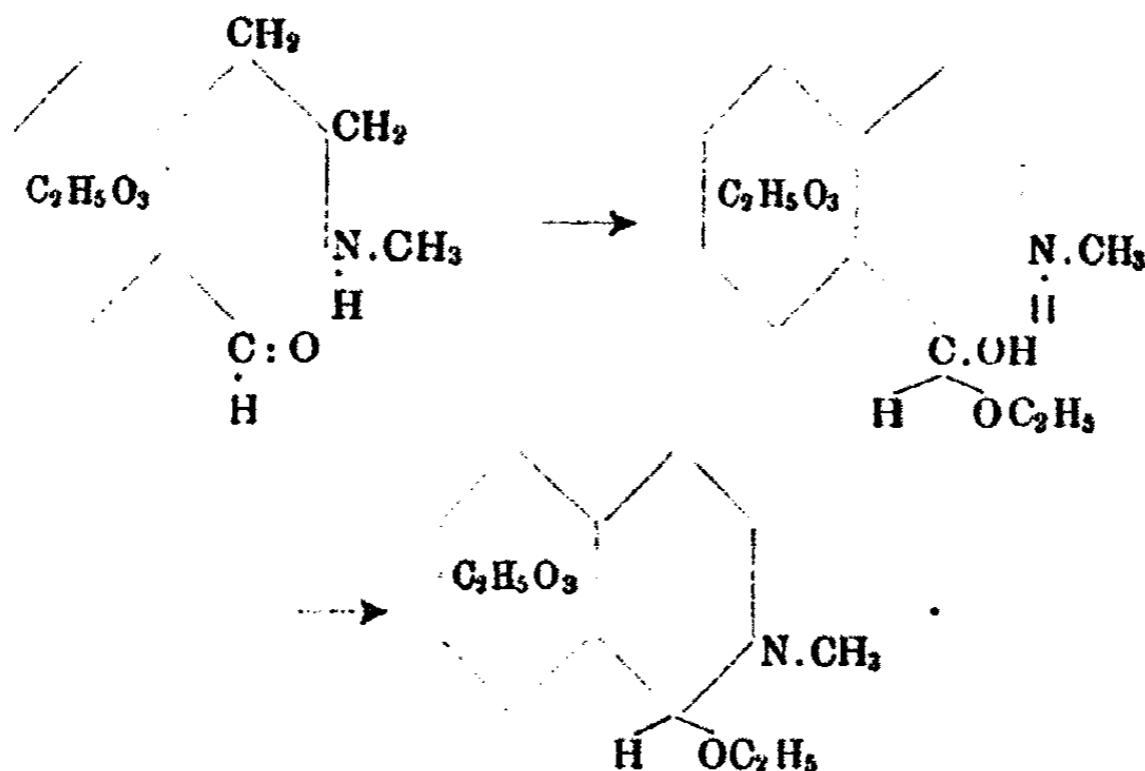
271. Hermann Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen; zur Theorie der sog. Ammoniumalkoholate.

[Fünfte¹⁾ Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Juni.)

Bekanntlich sind Verbindungen der aus den quaternären Ammoniumsalzen entstehenden ätherlöslichen Oxydihydrobasen mit Alkoholen verschiedentlich beschrieben worden; dieselben sind hauptsächlich durch ihre Bildungsweise beim einfachen Erwärmen mit den betreffenden Alkoholen merkwürdig. Dargestellt und analysirt sind von mehreren Autoren Reihen von Verbindungen mit homologen Alkoholen, die sich von den Basen des α -Nitro- β -bromchinolinjodmethylats²⁾ und des Phenylacridinjodmethylats, sowie vom Cotarnin³⁾ und Malachitgrün⁴⁾ ableiten. Neuerdings sind auch Alkoholate aus den Papaverinjodalkylaten gewonnen worden.

Für die Bildung dieser Verbindungen aus den Amidocarinolen gab es bis heute keine ausreichende Erklärung; denn diejenige, die Roser für ihre Bildung aus dem Cotarnin annahm, ist nur bei der Auffassung des Cotarnins als secundär-Amidoaldehyd möglich.

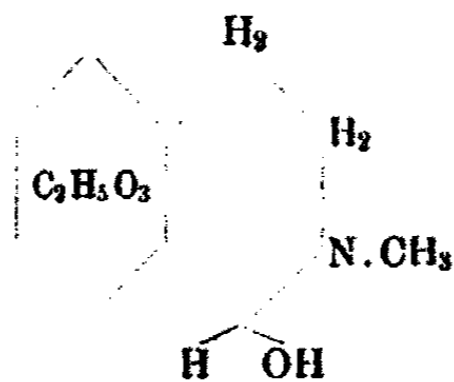


Es ist diese Reaction einigermaassen verständlich bei der Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe, wenn auch nicht einzusehen ist, warum gerade deshalb dieselbe nicht schon früher mit der Imidogruppe reagirt unter Schliessung des Sechsringes. Ich habe bereits

¹⁾ Diese Berichte 25, 3326. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 45, 182, 195.

³⁾ Ann. d. Chem. 272, 221. ⁴⁾ O. Fischer, Ann. d. Chem. 206, 132.

früher darauf aufmerksam gemacht, dass dem freien Cotarnin die Formel

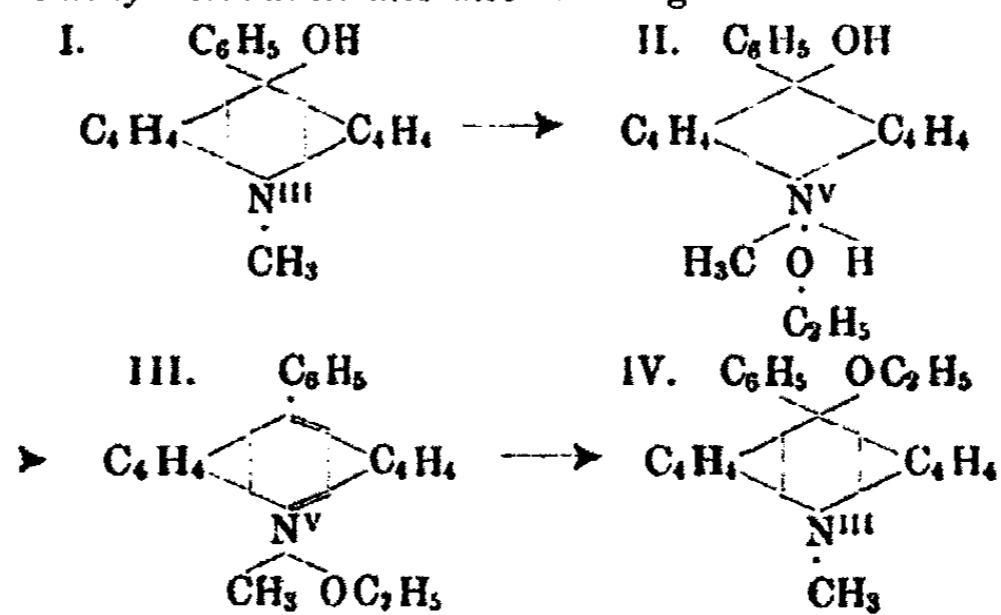


zugeschrieben werden müsse, also obige Erklärung ohne Belang wäre.

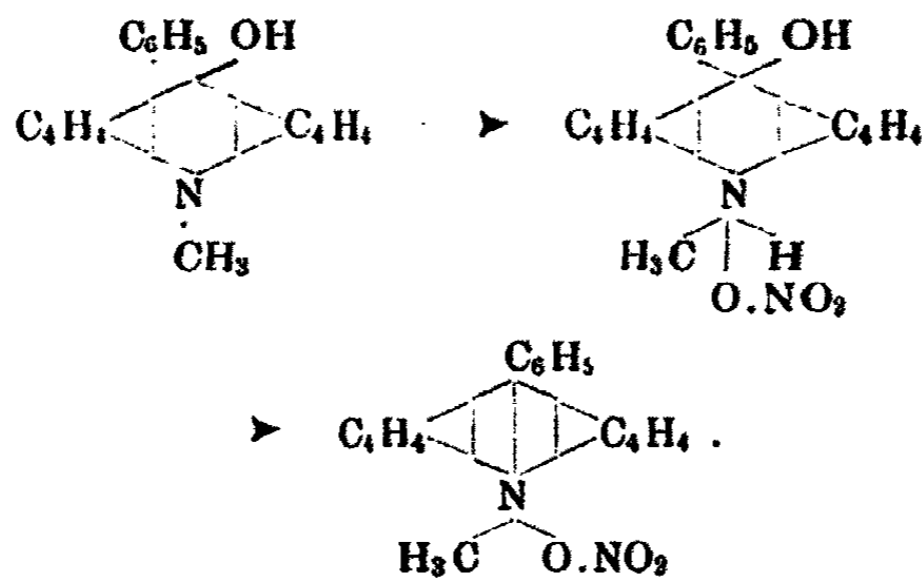
Allein auch abgesehen von diesen Formeln, wäre diese Auffassung auf die Alkoholate der Triphenylmethan- und Acridin-Reihe offenbar vollkommen unanwendbar; man muss also die Ursache der Alkoholatbildung in der Anwesenheit des tertiären dreiwertigen Stickstoffs suchen. Ich habe auch constatirt, dass Triphenylmethancarbinol durch Erwärmen mit den homologen Alkoholen der Fettreihe und mit Benzylalkohol keine Verbindungen liefert.

Eine einfache Beeinflussung durch Nachbarstellung des Stickstoffs, wie das beim Chinolin und Isochinolin der Fall ist, ist ja bei der Base aus Phenylacridinjodmethylat und aus Malachitgrün auch nicht möglich, da hier die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem Carbinolkohlenstoff gelöst ist; es ist aber derartiges um so weniger wahrscheinlich, als die tertiäre Amidogruppe doch kaum der Oxygruppe saure Eigenschaften verleihen könnte, die stark genug wären, um eine Aetherification hervorzurufen.

Ich glaube eine plausible Erklärung für diese Thatsachen gefunden zu haben, wenn ich annehme, dass sich in der alkoholischen Lösung intermediär eine leicht dissociirende Ammoniumverbindung II bildet, die sich unter Wasseraustritt in ein gleichfalls labiles Ammoniumalkoholat III umsetzt und Letzteres die öfter beobachtete Isomerisation zur Alkoxyldihydro-Verbindung IV erleidet. Für das Beispiel des Phenylacridinderivates also wie folgt:

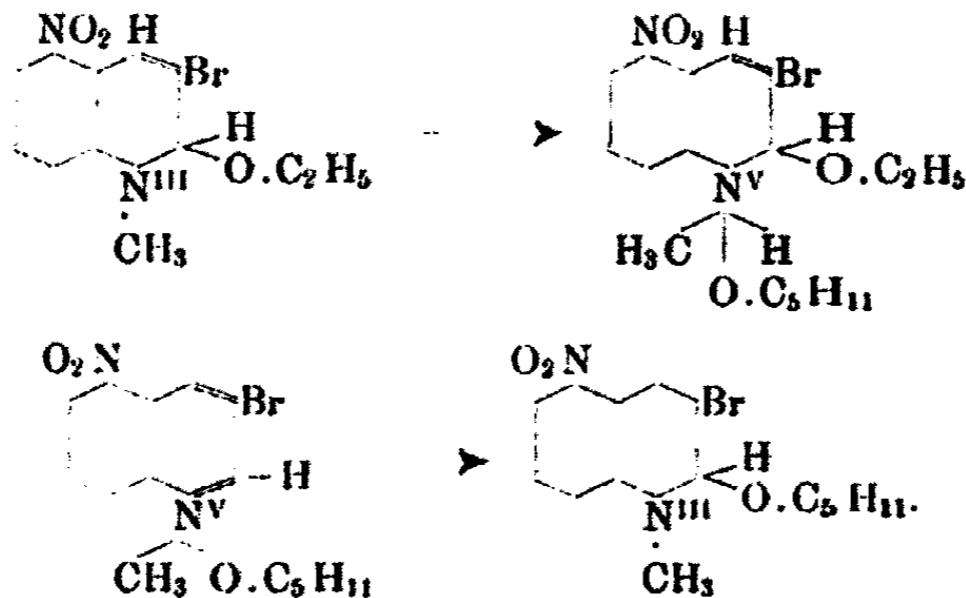


Es verlaufen diese Reactionen analog der Rückbildung der Ammoniumsalze aus den Carbinolen, z. B. des Nitrats

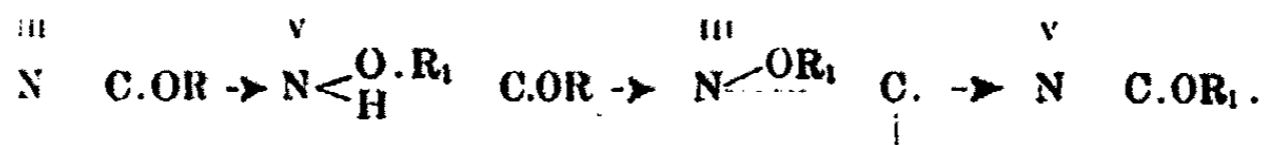


Die vierte Phase der Reaction tritt im letzteren Falle nicht ein, da die Ammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind.

Ich habe seinerzeit den Uebergang des eines Alkoholats in ein anderes durch Erwärmen mit einem Alkohol von anderer Zusammensetzung beschrieben; dies würde sich für die Derivate des Nitrobromchinolins wie folgt darstellen.



Die Rückverwandlung der Alkoholate in die Oxykörper unter dem Einflusse von Wasser ist ebenso zu erklären. Ueberhaupt lässt sich die Reaction allgemein so fassen



R und R₁ können Wasserstoff und Alkyle sein.

Genau ebenso lässt sich die Aetherbildung der Diazotate erklären.

Natürlich können diese Ammoniumverbindungen nicht in fester Form gewonnen werden. Die Erstere dissociirt äusserst leicht in Alkohol und Amin, die zweite deutet eigentlich nur den Weg an, den die Reaction einschlägt; in *statu nascendi* wird sie weiter zerlegt.

Moskau, 20. Mai 1900.

272. L. Rügheimer: Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 9. Juni.)

Leitet man in eine verdünnte Lösung von Nitrosophenylhydrazin, $C_6H_5.N(NO).NH_2^1)$, in trockenem Aether die Gase ein, welche sich beim Behandeln von arseniger Säure mit Salpetersäure bilden, nachdem sie eine Röhre mit festem Kaliumnitrit passirt haben, so trübt sich die Aetherlösung bald, und es scheidet sich allmählich ein reichlicher, farbloser oder doch nur sehr schwach gefärbter Niederschlag ab. Er wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt, wodurch er in Form farbloser Nadelchen erhalten werden konnte. Der Körper konnte als Diazobenzolnitrat identificirt werden. Er besass explosive Eigenschaften und färbte sich beim Liegen an der Luft allmählich braun. Beim Erwärmen mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt worden waren, lieferte er unter Stickstoffentwicklung Phenol neben kleinen Mengen Nitrophenol, das in reichlicherer Menge sich bildete, als der Körper mit etwas concentrirterer Schwefelsäure erwärmt wurde. Mit β -Naphtol zeigte er die charakteristische Farbstoffbildung.

Ertheilt man dem Diazobenzolnitrat die Blomstrand'sche Formel, welche demselben sowohl von Bamberger als von Hantzsch zugeschrieben wird, den beiden Forschern, die sich in neuerer Zeit am eingehendsten mit der Frage nach der Constitution der Diazoverbindungen beschäftigt haben, so erscheint seine Bildung aus Nitrosophenylhydrazin als einfacher Oxydationsprocess:



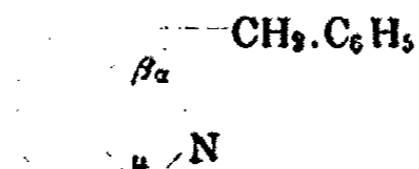
¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 92.

279. L. Rügheimer: Ueber die Py-Benzylisochinoline.

[Kurze, vorläufige Mittheilung aus d. chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 9. Juni.)

Nachdem die Untersuchungen der letzten Jahrzehnte gezeigt haben, dass eine ganze Anzahl Alkaloïde zu einem Py-Benzylisochinolin in naher Beziehung steht, musste der Versuch der Synthese von Py-Benzylisochinolin und deren Untersuchungen an Interesse gewinnen. Ich habe daher bereits vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Friling versucht, die Benzylgruppe in den Pyridinring des Isochinolins unter Anwendung einer Methode einzuführen, welche sich bereits in der Pyridin- und Chinolin-Reihe bewährt hatte¹⁾. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoyltetrahydroisochinolin entstehen in der That zwei Benzylisochinoline, ein bei 117.5–118° und ein bei 103.5° schmelzendes²⁾. Das Erstere, in weitaus grösster Menge entstehende, ist von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Friling und später mit Hrn. Albrecht bereits einer eingehenderen Untersuchung unterworfen worden. Es ist mit Sicherheit als β -Benzylisochinolin,



erkannt worden. Da nun das isomere, bei 103.5° schmelzende Benzylisochinolin seiner Entstehung nach gleichfalls ein Py-Derivat ist, so muss die Benzylgruppe an ein dem Stickstoff des Isochinolins benachbartes Kohlenstoffatom getreten sein.

Das dritte, theoretisch noch mögliche Py-Benzylisochinolin konnte ich auf einem anderen Wege erhalten, nämlich durch Erhitzen von Isochinolin mit Benzylalkohol auf eine Temperatur gegen 300°. Die Bildung geht bei wesentlich niedriger Temperatur (220–240°) vor sich, und die Ausbeute wird gesteigert, wenn man dem Reaktionsgemisch eine kleine Menge Isochinolinchlorhydrat zusetzt, während andererseits Erhitzen des Additionsproductes von Isochinolin und Benzylchlorid — in Aulehnung an die Methode Ladenburg's zur Darstellung von Pyridinderivaten — nicht zu dem gewünschten Ziele

¹⁾ L. Rügheimer, Synthesen von Pyridinderivaten aus Aldehyden und Benzoylpiperidin, Ann. d. Chem. 280, 36; Rügheimer und Kronthal, Ueber Benzylchinolin, diese Berichte 28, 1321.

²⁾ Beiläufig sei hier erwähnt, dass auch bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzoyltetrahydrochinolin zwei isomere Benzylchinoline entstehen, deren Schmelzpunkte bei 62–64°, resp. 78–79° liegen; weitere Mittheilungen über den Gegenstand behalte ich mir für später vor.

führte. Dieses dritte Benzylisochinolin schmilzt bei 50–52°. Es bildet sich neben demselben jenes β -Benzylisochinolin vom Schmp. 117.5–118°. Leider war es mir nicht möglich, die aus dem bei 50–52° schmelzenden Körper bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehende Säure aschefrei zu erhalten. Doch zeigt ihr Verhalten gegen Eisenvitriol, dass sie als α -Pyridincarbonsäure zu betrachten ist, und aus ihren sonstigen Eigenschaften glaube ich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen zu dürfen, dass das bei 50–52° schmelzende Benzylisochinolin als μ -Benzylisochinolin zu betrachten ist. Der Körper wird z. Z. von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Steinbick einer Untersuchung unterworfen, und zwar ist unser Ziel darauf gerichtet, von ihm ausgehend zum Papaverin zu gelangen, welches nach den schönen Arbeiten von Goldschmidt ein tetramethoxylirtes μ -Benzylisochinolin darstellt.

Ueber die die Benzylisochinoline betreffenden Arbeiten soll demnächst in ausführlicherer Weise berichtet werden.

Vorläufige Versuche haben ergeben, dass nach der gleichen Methode, welche zu dem zuletzt erwähnten Benzylisochinolin führte, auch ein Dibenzylisochinolin darstellbar ist; ob die Methode einer allgemeineren Anwendung fähig ist, sollen weitere Versuche zeigen.

274. H. v. Soden und W. Rojahn:

Ueber die Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Seit ungefähr 10 Jahren werden auf den Ländereien der Königl. preussischen Domaine Schladebach bei Merseburg vom Hrn. Amtsrath W. Schele Rosen im grossen Maassstabe angebaut und behufs Oelgewinnung destillirt. Bei der Darstellung dieses »deutschen Rosenöls« gehen mit demselben bedeutende Mengen Wasser über, welche einer nochmaligen Destillation unterworfen werden und hierbei ausser weiterem Oel auch ein kräftig riechendes »Rosenwasser« liefern. Nach Beendigung der Destillation hinterbleibt in der »Wasserblase« ein nur noch schwach rosenartig riechendes Wasser, welches keine weitere belagreiche Verwendung mehr findet und welches wir hier kurz »Rückstandswasser« nennen wollen.

Schon vor einigen Jahren konnte der Eine von uns beobachten, dass dieses »Rückstandswasser« noch geringe Mengen eines schweren, in Wasser ziemlich löslichen Oeles enthielt, das nach einem besonderen, weiter unten beschriebenen Verfahren gereinigt, Eigenschaften zeigte,

welche nur dem Phenyläthylalkohol, $C_6H_5CH_2CH_2OH$, zukommen konnten. Diese Annahme ist durch neuere Untersuchungen, welche wir auch auf das »deutsche Rosenöl« selbst sowie auf das oben erwähnte »Rosenwasser« ausdehnten, bestätigt worden. Ersteres enthält nur Bruchtheile von Procenten an Phenyläthylalkohol; in dem »Rosenwasser« sind dagegen verhältnissmässig grössere Quantitäten davon enthalten. Für das Aroma des Rosenöles ist die Gegenwart der minimalen Menge dieses Alkohols, welcher einen eigenthümlich aromatischen, nur wenig rosenartigen Geruch besitzt, bedeutungslos.

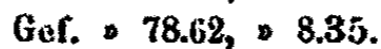
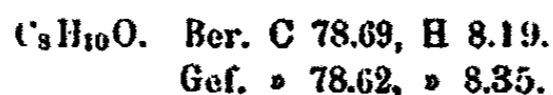
Wenngleich Tiemann und Schmidt¹⁾ schon auf das Vorkommen von aromatischen Substanzen im Rosenöl hingewiesen haben, so ist doch der Phenyläthylalkohol die erste, im Rosenöl aufgefundenene, aromatische Verbindung.

Wir haben zum Vergleich mit dem natürlich vorkommenden, auch den zuerst von Radziszewski²⁾ synthetisch dargestellten Phenyläthylalkohol untersucht und konnten bei dieser Gelegenheit die in der Literatur über dessen Eigenschaften gemachten Angaben theils corrigiren, theils ergänzen.

Experimenteller Theil.

Isolirung des Phenyläthylalkohols aus dem »Rückstandswasser« der deutschen Rosenölestillation.

Aus ungefähr 800 kg »Rückstandswasser«, welches Hr. Amtrath Schele im Sommer 1898 dem Einen von uns in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hatte, wurden durch geeignete Ausätherung ca. 200 g ($\frac{1}{4}$ pM.) eines eigenartig riechenden Oeles gewonnen. Dasselbe hatte ein spec. Gewicht von 1.014 bei 15°, enthielt geringe Mengen von freien Säuren, Phenolen und anderen Verbindungen und bestand in der Hauptsache aus Phenyläthylalkohol. Behufs Gewinnung des Letzteren wurde dieses Oel mit 5 kg einer 5-procentigen Natronlauge geschüttelt, wobei ausser Säuren und Phenolen auch der Phenyläthylalkohol zum Theil in Lösung ging und durch Ausäthern der filtrirten, klaren Lauge in grosser Reirheit gewonnen werden konnte. Durch dreimaliges Wiederholen dieser einfachen Operation³⁾ gelang es, dem Oele ca. 80 pCt. Phenyläthylalkohol zu entziehen, welcher nach einigem Fractioniren bei 218.5–219° siedete und ein spec. Gewicht von 1.024 bei 15° zeigte.



¹⁾ Diese Berichte 29, 924.

²⁾ Diese Berichte 9, 372.

³⁾ Dieses Verfahren dürfte sich auch zur Isolirung anderer aromatischer Alkohole aus ätherischen Oelen eignen.

Das aus dem Alkohol dargestellte Acetat siedete bei 232°, zeigte das spec. Gewicht 1.038 bei 15° und besass einen charakteristischen, vom Benzylacetat durchaus verschiedenen Geruch (nach Radziszewski Sdp. 224° und spec. Gewicht 1.0286).

Die Oxydation des Phenyläthylalkohols mit Natriumbichromat und Schwefelsäure (25 g Alkohol, 37.5 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und 100 g verdünnte Schwefelsäure [1 + 2]) gab neben geringen Mengen Essigsäure, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Benzaldehyd und Spuren von Phenylacetaldehyd vorwiegend eine in schönen, langen Nadeln aus abgekühltem Methylalkohol krystallisierende, mit Wasserdampf schwer flüchtige Substanz vom Schmp. 28°, welche bei 330° unter geringer Zersetzung (Styrolbildung) siedete und aus dem Phenyllessigsäureester des Phenyläthylalkohols bestand.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.

Gef. » 79.59, 79.91, » 6.86, 6.87.

Die durch Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge abgespaltene Phenyllessigsäure krystallisierte aus Petroläther in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 76°.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 70.59, H 5.89.

Gef. » 70.81, » 6.06.

Diese Thatsachen beweisen zur Genüge, dass der im »Rückstandswasser« befindliche Alkohol β -Phenyläthylalkohol und nicht etwa α -Phenyläthylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH(OH).CH}_3$, ist. Von Interesse ist es, dass das Product der Chromatoxydation hauptsächlich der Ester des Phenyläthylalkohols und seiner entsprechenden Säure ist. Aehnliche Verhältnisse konnten Tiemann und Schmidt¹⁾ bei der Oxydation des *d*-Citronellols constatiren, wobei reichliche Mengen Citronellsäurecitronellylester entstehen.

Gewinnung des Phenyläthylalkohols aus dem »deutschen Rosenwasser«.

15 kg des oben erwähnten, von Hrn. Schele bezogenen »Rosenwassers« gaben beim Ausschütteln mit Aether ca. 18 g Oel vom spec. Gewicht 0.946 bei 15°, welches geringe Mengen freie und veresterte Säuren enthielt. Durch Behandlung desselben mit 5-procentiger Natronlauge in der beim »Rückstandswasser« beschriebenen Weise konnten 6.5 g eines bei 216–222° siedenden Oeles vom spec. Gewicht 1.008 bei 15° extrahirt werden, dessen Hauptfraction (Sdp. 218–220° bei der Oxydation mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 neben etwas Benzaldehyd, Säuren etc., die bei 28° schmelzenden Nadeln des Phenyllessigsäurephenyläthylesters lieferte.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.

Gef. » 80.20, » 6.88.

¹⁾ Diese Berichte 30, 34.

Die durch Verseifung des Esters gewonnene Säure zeigte den Schmp. 75—76°. Das Oel aus dem »Rosenwasser« enthält hiernach ca. 35 pCt. Phenyläthylalkohol.

**Nachweis des Phenyläthylalkohols im
»deutschen Rosenöl.«**

Es wurden 50 g deutsches Rosenöl »Schele«, welche durch Ausfrieren und Absaugen vom »Steäropten« möglichst befreit worden waren, destillirt, die zwischen 210—235° siedende Fraction (ca. 20 g) einige Male mit 4-procentiger Natronlauge geschüttelt und die Laugen dann weiter wie oben behandelt. Hierbei konnten 0.5 g eines schweren Oeles gewonnen werden, welches mit Essigsäureanhydrid acetylirt den charakteristischen Geruch des Essigsäurephenyläthylesters gab. Der aus dem Acetat durch Verseifen regenerirte Alkohol lieferte bei der Chromatoxydation die bei 28° schmelzenden Nadeln seines Phenyl-essigsäureesters. Für eine Analyse reichte das Material nicht aus. Unter Berücksichtigung der vorstehend erwähnten Beobachtungen dürfte jedoch dieser Befund ein genügender Beweis für das Vorkommen des Phenyläthylalkohols im deutschen Rosenöl sein.

Darstellung des Phenyläthylalkohols aus Phenylacetaldehyd.

Radziszewski (l. c.) erhielt den Phenyläthylalkohol durch Reduction des Phenylacetaldehyds mit Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung. Da wir nach diesem Verfahren sehr mangelhafte Ausbeuten bekamen, so nahmen wir die Reduction des Aldehyds mit Zink und Eisessig vor. 50 g Phenylacetaldehyd wurden mit 250 g Eisessig und 50 g Wasser unter Hinzufügung von überschüssigem Zinkstaub 30 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, das Reactionsproduct dann mit Wasserdampf übergetrieben und das mit Natriumbicarbonat neutralisirte Destillat ausgeäthert. Die ätherischen Lösungen ergaben ca. 8 g eines hauptsächlich aus Essigsäurephenyläthylester bestehenden Oeles vom Sdp. 226—235°, welches mit alkoholischem Kalium verseift den rohen Phenyläthylalkohol (Sdp. 219—227°) lieferte, den wir durch Ueberführung in seinen sauren Phtalsäureester nach der bekannten Methode von Tiemann und Krüger¹⁾ reinigten. Die Phenyläthylphtalsäure bildet weisse Krystalle vom Schmp. 188—189°. Der reine Phenyläthylalkohol hat ein spec. Gewicht 1.0235 bei 15° (Radziszewski fand 1.0337 bei 21°) und siedet bei 219° (Therm. in Dampf; Radziszewski fand 212°). Analog den Oxydationsergebnissen des natürlich vorkom-

¹⁾ Diese Berichte 29, 902.

menden Alkohols lieferte die Behandlung des synthetischen mit Chromat und verdünnter Schwefelsäure und nachfolgende Wasserdampfdestillation des ausgeätherten Oxydationsproducts ausser etwas Benzaldehyd, Säuren und unzersetztem Alkohol hauptsächlich den festen Phenyllessigsäurephenyläthylester, welcher, aus kaltem Methylalkohol umkrystallisirt, bei 28° schmolz.

$C_{16}H_{18}O_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.
Gef. » 79.93, » 6.75.

Die aus der Verseifung des Esters resultirende Phenyllessigsäure zeigte den Schmp. 76°.

Die vorliegenden Untersuchungen lassen keinen Zweifel, dass der Phenyläthylalkohol ein normaler Bestandtheil des in den Rosenblüthen vorkommenden ätherischen Oeles ist. Es ist durch die Löslichkeit dieses Alkohols im Destillationswasser bedingt, dass das Rosenöl nur sehr geringe Mengen davon enthält. Dagegen werden alle diejenigen Rosenpräparate, welche durch Extraction der Blüthen hergestellt werden und daher die gesammten Riechstoffe der Rose enthalten dürften, auch grössere Mengen Phenyläthylalkohol enthalten.

Solche Präparate sind z. B. die durch Maceration mit warmem Fett gewonnenen sogenannten »Rosenpomaden« Südfrankreichs und die daraus gemachten spirituösen »Extraits«. Ferner die unter der Bezeichnung »Essence concrète naturelle à la Rose« oder »Rose pure« in den Handel kommenden Producte, welche durch Extraction der Blüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln wie Petroläther, Aether etc. hergestellt werden.

Wir beabsichtigen, auch diese Fabricate auf ihren Gehalt an Phenyläthylalkohol zu untersuchen, und hoffen demnächst Gelegenheit zu haben, hierüber Näheres mittheilen zu können.

Leipzig, den 13. Juni 1900. Laboratorium von Heine & Co.

275. **Hugo Kauffmann:**
Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Juni.)

1. Das eigenartige Ringsystem, wie es im Benzol und dessen Derivaten angetroffen wird, zeigt bekanntlich einen ganz verschiedenen Charakter und eine sehr wechselnde Reactionsfähigkeit je nach der Natur und nach der Stellung der mit den 6 Ringkohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Atomgruppen. Um ein Beispiel anzuführen, sei einerseits auf die grosse Veränderlichkeit des Rings in aromatischen Aminen, andererseits auf die ausgesprochene Beständigkeit desselben in Benzolcarbonsäuren hingewiesen. Dieser Wechsel im Verhalten der Benzolderivate lässt sich am besten begreifen, wenn man, unabhängig von irgend welcher Vermuthung oder Behauptung über die Constitution des Benzolringes, annimmt, dass dieser Ring sich in verschiedenen Zuständen befinden könne, welche sich durch ganz bestimmte, allerdings noch festzustellende Eigenschaften von einander unterscheiden. Genau genommen müssten dann ebenso viele Zustände des Ringes vorausgesetzt werden, als es Benzolderivate giebt, denn die Ringe zweier Benzolderivate werden sich nie ganz gleich verhalten. Einige der Zustände werden indessen nur um ein sehr Geringes von einander abweichen, sodass man Ringe von ungefähr gleichen Zuständen in eine Gruppe zusammenfassen kann. Es würde sich nun in erster Linie darum handeln, für die verschiedenen Gruppen charakteristische Eigenschaften und der Messung zugängliche Grössen aufzufinden.

Anderen Orts¹⁾ habe ich eine physikalische Erscheinung beschrieben, die sich vorzugsweise an Benzolderivaten beobachten lässt und bei diesen nur von der Gegenwart des Benzolrings herzurühren scheint. Bei der Zusammenstellung und kritischen Durchsicht der Versuchsergebnisse hat sich mir mit der Zeit immer mehr und mehr die Vermuthung aufgedrängt, dass ich auf eine einen bestimmten Zustand des Benzolrings ziemlich scharf charakterisirende Eigenschaft gestossen bin.

2. Die in Rede stehenden Beobachtungen wurden an Dämpfen angestellt, welche Tesla-Strömen ausgesetzt waren. Sind die Dämpfe stark verdünnt, so wird in bekannter Weise die Energie der Ströme absorbirt und in Licht umgewandelt; die Dämpfe gerathen in's Leuchten. Sind die Dämpfe dagegen dichter, so ist eine nennenswerthe Absorption nicht wahrnehmbar; die Dämpfe bleiben dunkel und werden höchstens im Falle sehr grosser Spannungen von häufig grün ge-

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 26 (1896), 719; 27 (1898), 519; 28 (1899), 688.

färbten Funken durchschlagen. Dieses Verhalten bildet die allgemeine Regel.

Bald wird man jedoch auf Ausnahmen aufmerksam, insofern, als man Dämpfen begegnet, welche noch unter höheren Drucken, sogar noch unter Luftdruck die Energie der Tesla-Ströme in Licht umzuwandeln vermögen. Ich habe nach solchen Ausnahmen gefahndet und in der That auch eine grössere Anzahl derselben auffinden können. Bezüglich der Anordnung und Ausführung der Versuche verweise ich auf frühere und demnächst erscheinende Mittheilungen.

Die Versuche, über die ich hier berichten möchte, beziehen sich auf Dämpfe, welche einfach durch Siedenlassen von Flüssigkeiten erzeugt worden, welche also unter Luftdruck standen und deren Temperatur gleich der Siedetemperatur der Flüssigkeit war. Die sehr ausgedehnten Versuchsreihen ergaben, dass die auftretenden Lichterscheinungen einen ausgeprägt constitutiven Charakter besitzen. Ich habe früher schon darauf hingewiesen und an Beispielen gezeigt, dass Temperatur und Dichte im Allgemeinen nur von untergeordneter Bedeutung sein können¹⁾. Während z. B. Nitrobenzol dunkel bleibt, leuchtet Naphtalin²⁾ schön blau; ebenso giebt Phenol im Gegensatze zu Anilin keine Leuchterscheinung; hier sind jeweils 2 Substanzen mit einander verglichen, die annähernd gleiches Molekulargewicht und gleiche Siedepunkte haben. Diesen früher schon angeführten Beispielen soll jetzt noch ein weiteres beigefügt werden, bei welchem das gegensätzliche Verhalten schroff hervortritt: Diäthylanilin und Benzoësäureäthylester unterscheiden sich in der Dampfdichte und im Siedepunkt nur um sehr wenig; trotzdem leuchtet die erstere Substanz schön rothstichig blau, die zweite gar nicht.

An diesen 3 Beispielen zeigt sich der geringe Einfluss von Dichte und Temperatur höchst augenfällig, selbstverständlich tritt er auch bei anderen Substanzen hervor, wie ein selbst flüchtiger Blick auf die an genanntem Orte gegebene Zusammenstellung der Beobachtungen auf's Unzweideutigste lehrt. Man bemerkt ihn übrigens auch daran, dass überhitzte Dämpfe ihr Leuchtvermögen nicht einbüßen.

Da die Untersuchungen manchmal auf Substanzen ausgedehnt werden mussten, die sich beim Destilliren etwas, wenn auch nur sehr wenig zersetzen, so waren besondere Versuche über den störenden Einfluss von Verunreinigungen angestellt worden. Dabei hat sich ergeben, dass bei einer Verunreinigung von 5 pCt. von einer merklichen Beeinflussung kaum die Rede sein kann, selbst bei 12 pCt. ist die Störung noch gering.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 28 (1899), 688. — Zeitschr. f. Elektrochemie 6 (1899), 87. — Archiv f. wissenschaftliche Photographie 1 (1899), 224.

²⁾ Vergl. die Versuche von W. H. Perkin, Ann. d. Chem. 158, 325.

3. Die Farbe der Lichterscheinung hängt von der Natur der verdampfenden Substanz ab und kann den verschiedenartigsten Theilen des Spectrums angehören; am häufigsten begegnet man jedoch Violet mit allen Nuancen einerseits nach Blau, andererseits nach Roth hin. Die Substanzen mit violet leuchtenden Dämpfen lassen sich ungenzungen zu einer Gruppe zusammenfassen; ihre Benzolringe befinden sich, wie ich vermuthe und im Nachfolgenden darzulegen versuchen werde, alle ungefähr in dem gleichen Zustande. Vom rein theoretischen Standpunkte aus sei zur Rechtfertigung der Vermuthung angeführt, dass diese Dämpfe, da sie ja alle ungefähr den gleichen Strahlencomplex emittiren, sich nicht nur bezüglich der Absorption, sondern auch bezüglich der Emission beinahe ganz gleich verhalten, und dass somit bei denselben in Anbetracht ihrer gleichartigen chemischen Constitution die Transformation der Tesla-Schwingungen in Lichtschwingungen wahrscheinlich auf nahezu gleichen Vorgängen innerhalb des Moleküls oder, genauer ausgedrückt, innerhalb des ihnen allen gemeinsamen Benzolringes beruht, was nur möglich sein dürfte, wenn die in den Ringen thätigen Mechanismen, oder, mit anderen Worten, die Zustände dieser Ringe ungefähr die gleichen sind.

Da die weiteren Eigenschaften des Zustandes, in welchem sich der Benzolring von Substanzen, deren Dämpfe violet zu leuchten vermögen, befindet, noch zu erforschen, also unbekannt sind, so sei dieser Zustand bis auf Weiteres als X-Zustand bezeichnet.

4. Ein chemisches Merkmal des X-Zustandes habe ich, wenn auch nicht sehr eingehend, in oben genannten früheren Mittheilungen schon berührt. Dort habe ich den Satz aufgestellt: »In leuchtenden Verbindungen befindet sich der Benzolring in einem eigenthümlichen, gelockerten Zustande, in welchem er prädisponirt ist, in Ringe von chinonartiger Structur überzugehen«. Ich bin nunmehr im Stande, an einem umfangreicheren und reichhaltigeren Beobachtungsmaterial eine ausführlichere Begründung dieses Satzes zu geben.

[Zur besseren Beurtheilung der nachfolgenden Anschauungen möchte ich noch einige Bemerkungen vorausschicken. Man sollte meinen, dass die Neigung zum Uebergang in chinoiden Verbindungen sich bei Oxydationsversuchen, die alle, um Einheitlichkeit zu wahren, etwa mit Chromsäure ausgeführt sein mögen, kundgeben müsste. Je mehr eine Substanz zu diesem Uebergange prädisponirt wäre, desto leichter sollte sie sich zu einer chinoiden Verbindung oxydiren lassen. Eine einfache Ueberlegung lehrt, dass diese Schlussweise nicht ganz richtig sein kann, denn ausser um eine Umänderung des Benzolrings handelt es sich hierbei auch noch entweder um eine mehr oder weniger vollständige Wegoxydation gewisser mit dem Ringe verbundener Atomgruppen oder um Atomverschiebungen zwischen solchen Gruppen. Sind gewisse Gruppen wegzuoxydiren, wie etwa OC_2H_5 im Hydrochinondiäthyläther,

oder auch nur Atome, wie z. B. H im Naphtalin, so kann, falls diese Gruppen sich einem solchen Verfahren widersetzen, der Widerstand zur Chinonbildung ziemlich gross befunden werden, trotzdem der Benzolring an und für sich vielleicht sehr geneigt dazu ist. Kommen Atomverschiebungen ins Spiel, so werden solche Gruppen sich am wenigsten dem Uebergange des Benzolringes widersetzen, welche sich auch sonst sehr leicht Verschiebungen unterziehen; das werden im Wesentlichen solche sein, welche zu Desmotropieerscheinungen Veranlassung geben, also z. B. die Amido- und die Hydroxyl-Gruppe. Bei den Anilinen und Phenolen kann man also schon eher aus der Leichtigkeit der Oxydation zu chinoïden Körpern auf den Grad der Prädisposition schliessen (wie etwa bei den Amidoderivaten des Triphenylmethans).

Dass Oxydationserscheinungen nicht immer maassgebend sein können, folgt schon aus der Möglichkeit solcher Körper, die, obgleich sie keinen zur Chinonumlagerung geneigten Benzolring enthalten, bei der Oxydation in Zwischenkörper übergehen, die nun ihrerseits leicht eine chinoïde Verbindung liefern.

Neben Oxydationsversuchen giebt es noch andere Mittel und Wege, um über den Grad der Prädisposition zur Chinonbildung Aufschluss zu bekommen. Ich verweise auf die am Schlusse dieser Mittheilung stehende Besprechung der interessanten Speculationen Kehrman's über Phenazoniumkörper.

Bezüglich des Aggregatzustandes ist ebenfalls eine Bemerkung von Nöthen, denn es werden hier Eigenschaften dampfförmiger Körper solche flüssiger (oder genauer ausgedrückt gelöster) gegenüber gestellt. Wenn auch eine Anzahl von Substanzen für den einen Aggregatzustand mit einander vergleichbar sind, so ist es immer noch fraglich, ob sie es auch für den anderen sind. Die beobachteten und nachstehend beschriebenen Gesetzmässigkeiten sprechen jedoch mit ziemlicher Sicherheit dafür, dass derartige Verschiebungen, wenigstens soweit einerseits das Leuchtvermögen, andererseits die Prädisposition zur Chinonbildung in Betracht kommt, im Allgemeinen nicht sehr gross sein können.

Substanzen, deren Dämpfe violett leuchten.

5. Kohlenwasserstoffe. Die einfachen, aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und seine Homologen, besitzen kein oder ein nur äusserst geringes Leuchtvermögen. Benzol selbst und ebenso Toluol schimmern nur ganz schwach in anscheinend violetter Farbe; Aethylbenzol bleibt vollständig dunkel. In chemischer Hinsicht kann bei diesen, einen gegen Oxydationsmittel widerstandsfähigen Benzolring enthaltenden Verbindungen von einer Prädisposition zur Chinonbildung keine Rede sein, ihre Benzolringe sind alle vom X-Zustande ziemlich weit entfernt.

Dasselbe gilt auch für mehrkernige Benzolderivate, falls deren Kerne durch aliphatische Reste verknüpft sind, wie etwa im Diphenylmethan oder im Dibenzyl, welche beide nicht zum Leuchten angeregt werden können. Triphenylmethan nähert sich dem X-Zustande schon bedeutend mehr; es leuchtet, wenn auch nur schwach.

Kohlenwasserstoffe, die mehrere, unmittelbar mit einander verkettete Benzolringe enthalten, leuchten alle, befinden sich also im X-Zustande. Beim Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphthen, Chrysen ist dies nicht überraschend, da diese Körper sich leicht zu Chinonen oxydiren lassen. Beim ebenfalls, aber wie mir scheint schwieriger leuchtenden Diphenyl ist bis jetzt die Oxydation zu einem Chinon noch nicht gelungen; wahrscheinlich rührt dies jedoch nur von schwer richtig zu treffenden Versuchsbedingungen her. Dem Diphenyl nahestehende Körper, wie Carbazol oder Diphenylenoxyd, leuchten gleichfalls. Die Nuance der Lichterscheinung ist bei allen diesen mehrkernigen Benzolabkömmlingen ziemlich bläulich.

6. Phenole. Die Einführung einer einzigen Oxygruppe in das Molekül eines einkernigen Kohlenwasserstoffs ruft noch kein violettes Leuchten hervor, führt den Benzolring dieser Verbindungen also noch nicht in den X-Zustand über. Erst zwei Oxygruppen vermögen eine solche Wirkung auszuüben. Phenol giebt grüne Funken, ebenso *o*- und *m*-Kresol; *p*-Kresol leuchtet gelbgrün. Die 3 Dioxybenzole dagegen leuchten alle violet, indessen Brenzcatechin und Resorcin nur ganz schwach, Hydrochinon aber sehr kräftig; gewiss auch ein trefflicher Beweis dafür, dass den intensiv violet leuchtenden Substanzen eine grosse Prädisposition zur Chinonbildung innewohnt. Pyrogallol, das sogar 3 Oxygruppen enthält, jedoch keine in Parastellung zu einander, wie Hydrochinon, leuchtet dementsprechend auch nur schwach.

In mehrkernigen Verbindungen bedingt die Einführung zweier Oxygruppen in gleicher Weise Annäherung an den X-Zustand; das aus dem nicht leuchtenden Diphenylmethan entstehende *p*-Dioxydiphenylmethan leuchtet schwach.

Das Leuchtvermögen der mehrkernigen, leuchtfähigen Kohlenwasserstoffe wird auch in den Oxyderivaten derselben angetroffen; wie das Naphtalin, so leuchten auch die beiden Naphtole.

Alkylierung der Phenole verstärkt häufig das Leuchten; Hydrochinonmono- und Hydrochinondi-Aethyläther leuchten beide sehr schön. Trotzdem diese Aether der Oxydation zu Chinon einen grösseren Widerstand als das entsprechende freie Phenol entgegenstellen, befinden sie sich demnach doch auch im X-Zustande; bei der Oxydation tritt eben die feste Bindung der Aethylgruppen hindernd

hervor; die Oxydirbarkeit von Hydrochinonäthern zu Chinon ist übrigens längst von Nietzki nachgewiesen worden¹⁾.

Die Aether anderer leuchtfähiger Phenole besitzen gleichfalls ein grosses Leuchtvermögen, so die beiden Aethylnaphtyläther und die Dinaphtyläther²⁾. Auch die Aether der Dioxynaphtaline leuchten sehr schön, z. B. der Dimethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins. Die verstärkende Wirkung der Alkyle zeigt sich ferner beim Methyläther des Dioxydiphenylmethans, der viel besser leuchtet als der ihm zu Grunde liegende Dioxykörper.

Die Alkylierung kann jedoch auch einen hemmenden Einfluss äussern, z. B. im Guajacol, welches im Gegensatze zum allerdings nur schwach leuchtenden Brenzcatechin keine Leuchtfähigkeit mehr besitzt. Aether wie Phenetol, Anethol, Eugenol leuchten nicht, wie mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vorauszusehen war.

7. Aniline. Noch günstiger als die Hydroxylgruppe wirkt die Amidogruppe. Sämmtliche, bis jetzt untersuchte Amidoderivate von Kohlenwasserstoffen, seien sie ein- oder mehr-kernig, leuchten. Das Violet der Lichterscheinung ist in der Regel weniger blaustichig, als wie bei den Kohlenwasserstoffen und Phenolen.

Im X-Zustande befinden sich somit Anilin, die Toluidine und Xylidine, die Naphtylamine u. A. Die leichte Ueberführbarkeit dieser Substanzen in chinoide Verbindungen oder in Chinone steht damit im allerbesten Einklange.

Körper mit zwei Amidogruppen, wie Phenylendiamine, Toluylendiamin, Diamidodiphenylmethan, Benzidin u. s. w. leuchten noch viel schöner, befinden sich also noch viel mehr im X-Zustande; sie besitzen grösstentheils ein geradezu prachtvolles Leuchtvermögen.

Ebenso steigert die Alkylierung der Amidogruppen das Leuchtvermögen. Ich nenne: Monomethyl- und Dimethyl-Anilin, Diäthylanilin, Dimethylnaphtylamin; ferner Dimethyl-*p*-phenylendiamin, Tetramethyldiamidodiphenylmethan, nicht zu vergessen das gewiss zum Uebergang in ein Chinoïd sehr geneigte Leucomalachitgrün.

Der Ersatz eines Amidowasserstoffatoms durch die Phenylgruppe wirkt schwächend; Diphenylamin besitzt nur eine ganz geringe Leuchtfähigkeit. Die beiden Phenylnaphtylamine leuchten blau, wenn auch nicht so schön wie die Naphtylamine selbst, so doch bedeutend besser als Diphenylamin. Daraus kann man schliessen, dass in den Naphtylaminen der X-Zustand durch Einführung der Phenylgruppe

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 165.

²⁾ Wie ich mich überzeugt habe, wird Di-*p*-naphtyläther leicht von Kaliumbichromat und Schwefelsäure unter Bildung von sich wie Chinone verhaltenden Körpern angegriffen.

weniger geschwächt wird wie im Anilin, dass also vermuthlich die Naphtylamine sich mehr im X-Zustande befinden als Anilin.

Ueber den Einfluss der Amidogruppe von der Seitenkette aus lässt sich mit einiger Bestimmtheit sagen, dass er, wenn überhaupt vorhanden, nur sehr klein sein kann. Benzylamin schimmert zwar in violettem Lichte, ob dieses aber viel kräftiger ist als beim Toluol, vermag ich bis jetzt noch nicht mit Sicherheit anzugeben.

Erwähnt sei noch, dass auch Tetrahydrochinolin und *N*-Methyltetrahydrochinolin, welche sich ja beide wie Aniline verhalten, ein schönes Leuchtvermögen aufweisen. Die Nuance ist stark rothstichig. Chinolin leuchtet nicht. Bezüglich dieser Thatsachen verweise ich auf spätere Mittheilungen über den Pyridinring.

8. Amidophenole. Die Wirkung der Amidogruppe wird im Allgemeinen unterstützt durch die der Hydroxylgruppe. Die Amidophenole, oder vielmehr deren Aether, leuchten alle, die meisten sehr intensiv. Zur Untersuchung kamen *o*- und *p*-Anisidin und Phenetidid, ferner Triäthyl-*m*-amidophenol. Diäthyl- und Dimethyl-*m*-Amidophenol scheinen etwas schwächer zu leuchten.

Sehr bemerkenswerth ist die Wirkung der Oxygruppe, wenn sie in das Molekül des Diphenylamins eingeführt wird. Obgleich Diphenylamin, wie oben gezeigt wurde, vom X-Zustande schon ziemlich entfernt ist, so kehrt sein Benzolring in diesen Zustand zurück, sowie ein paraständiges Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird; man erhält eine schön leuchtende Substanz. In Metastellung ist der Einfluss gering; *m*-Oxydiphenylamin leuchtet nur schwach. Die *p*-Substanz besitzt eben eine grössere Neigung zum Uebergang in chinoide Verbindungen; sie kann als Stammsubstanz der Indaniline und Indophenole aufgefasst werden.

Das Leuchtvermögen verringernde Einflüsse.

9. Die Acetylgruppe. Die Einführung einer Acetylgruppe hebt in der Regel das Leuchten und damit auch den X-Zustand auf. Hervorspringende Ausnahmen, die sich aber ohne Schwierigkeit erklären, werden nur bei gewissen *p*-Verbindungen angetroffen. Der neue Zustand, in welchen der Benzolring durch den Eintritt der Acetylgruppe übergeführt wird, ist jedenfalls ein beständigerer als der mit X bezeichnete, denn die leichte Oxydirbarkeit von so vielen Phenolen und Aminen ist in deren Acetylderivaten vollständig verschwunden.

Hydrochinon und sein Monoäthyläther befinden sich beide im X-Zustande, ihre Acetate nicht mehr; diese weisen nicht das geringste Leuchtvermögen mehr auf. Die Acetate der Naphtole leuchten ebenfalls nicht mehr.

Die Aniline verhalten sich ähnlich. Während Anilin noch schön leuchtet, schimmert Acetanilid so schwach, dass man nur bei sorgfältigster Beobachtung etwas wahrnehmen kann. Acetylderivate anderer Amine bleiben meistens völlig dunkel. Sogar die beiden Naphtylamine, welche in sehr ausgeprägter Weise die für den X-Zustand charakteristischen Eigenschaften zeigen, liefern nichtleuchtende Acetylderivate. (Die β -Verbindung giebt gerade noch blaue Funken.)

Selbst wenn die Acetylgruppe direct am Benzolkern sitzt, entfaltet sie noch ihre tiefeingreifende Wirkung. p -Amidoacetophenon leuchtet nicht.

Was die Ausnahmen anbelangt, so bin ich bis jetzt insbesondere p -Verbindungen begegnet, bei welchen Acetylierung das Leuchtvermögen nicht aufhebt; solche sind z. B. Dimethyl- p -phenylendiamin und p -Phenetidin. Da die Acetylderivate dieser Verbindungen noch sehr schön leuchten, so liegt der Schluss nahe, dass im Benzolringe genannter Substanzen der X-Zustand so vollkommen ausgebildet ist, dass Einflüsse, die sonst den X-Zustand ganz zu beseitigen vermögen, wie z. B. der der Acetylgruppe, sich hier als lange nicht kräftig genug erweisen. Man hätte also in den angeführten Verbindungen einige der typischsten Vertreter der einen im X-Zustande befindlichen Ring enthaltenden Benzolabkömmlinge zu seher. Man käme so ferner zu dem beachtenswerthen Resultate, das übrigens jeder Organiker gerne bestätigen wird, dass p -Diamine und p -Amidophenole, da sie sich weit mehr im X-Zustande befinden als Hydrochinon, dessen monoacetylierte Derivate nicht mehr leuchten, viel geneigter zur Chinonbildung sein müssen als Letzteres.

Erwähnen möchte ich noch, dass allerdings auch in manchen o -Verbindungen die Acetylgruppe kein vollständiges Auslöchen bewirkt. o -Acetanilid z. B. leuchtet, aber mit so schwachem Lichte, dass es einen Vergleich mit der entsprechenden p -Verbindung kaum aushalten kann. Soweit meine Versuche bis jetzt reichen, sind eben die p -Stellungen die stets am meisten bevorzugten.

10. Die Benzylidengruppe. Eine der Acetylgruppe ähnliche Wirkung übt die Benzylidengruppe aus, was sich schon chemisch an der bedeutend gesteigerten Widerstandskraft der Benzylidenderivate gegen Oxydationsmittel kundgiebt. Die Benzylidenderivate besitzen alle ohne Ausnahme nicht die geringste Leuchtfähigkeit; bis jetzt sind die des Anilins, des p -Toluidins, des β -Naphtylamins, des p -Anisidins und des Dimethyl- p -phenylendiamins untersucht worden und nirgends konnte ein Leuchten beobachtet werden. Der Versuch mit der zuletzt angeführten Substanz ist nicht ganz einwurfsfrei, da diese beim Destilliren sich allmählich zersetzt, wobei ein deutlich

wahrnehmbarer ammoniakalischer Geruch, wahrscheinlich von Dimethylamin herrührend, auftritt.

11. Die Nitrogruppe. Oben habe ich den X-Zustand als einen lockeren gekennzeichnet. Ich will nun zeigen, dass durch den Eintritt negativer Gruppen der Zustand des Benzolrings ein festerer wird und sich einem anderen, gegen Oxydationsmittel beständigeren nähert. Nach bis jetzt ausgeführten Versuchen kommt die Substitution durch NO_2 , Cl, Br und COOC_2H_5 in Betracht.

Ich beginne mit der NO_2 -Gruppe und gehe zunächst von der bekanntlich auch zur Constitutionsbestimmung des Naphtalins herangezogenen Thatsache aus, dass bei der Oxydation des Nitronaphtalins Nitrophthalsäure, bei der des α -Naphtylamins dagegen Phtalsäure entsteht. Der amidirte Ring wird also eher als der nichtamidirte und dieser wieder eher als der nitrirte oxydirt; der nitrirte Ring muss demnach als der widerstandsfähigste angesehen werden. Noch klarer als hier tritt die festere Gefüge schaffende Wirkung der Nitrogruppe bei Diphenylderivaten hervor. Diphenyl wird durch Chromsäure zu Benzoesäure oxydirt, *p*-Mononitrodiphenyl zu *p*-Nitrobenzoesäure; der nitrirte Ring bleibt also wiederum intact. *p-p*-Dinitrodiphenyl wird garnicht angegriffen¹⁾.

Es kann kein Zweifel herrschen: die Nitrogruppe verstärkt und kräftigt den Bau des Benzolringes in ausserordentlich hohem Grade. Ist nun thatsächlich im X-Zustande das Gefüge des Benzolringes ein gelockertes, so wird dasselbe demnach durch den Eintritt einer Nitrogruppe gefestigt, d. h. die Nitrogruppe sucht die Ringe vom X-Zustande zu entfernen. Dies drückt sich bei den Leuchtversuchen mit Tesla-Strömen auf's Schlagendste aus; Nitrokörper leuchten nicht; also z. B. Nitronaphtalin und Nitranilin (Naphtalin und Anilin besitzen, wie schon angegeben, ein schönes Leuchtvermögen).

12. Chlor und Brom. Was für die Nitrogruppe dargelegt wurde, gilt beinahe ebenso für die beiden Halogene Chlor und Brom. Beide befestigen den Bau des Benzolrings, wie sich wiederum am einfachsten an Diphenylderivaten zeigen lässt. Die monohalogenirten Diphenyle verlieren bei der Oxydation den nicht substituirten Ring, während der halogenhaltige, wie vorhin der nitrirte, intact bleibt²⁾.

Nach den bis jetzt ausgeführten Versuchen ist aber die befestigende Wirkung des Chlors kleiner als die des Broms. Beide verursachen zwar im Allgemeinen ein Auslöschten der Lichterscheinung, so leuchten z. B. α -Chlornaphtalin, Dichlornaphtalin-(1.4), α - und β -Bromnaphtalin nicht; ebenso zeigt Dimethyl-*p*-bromanilin kein Leuchtvermögen (*p*-Bromanilin leuchtet auch nicht, ist aber wegen chemi-

¹⁾ Schultz, Ann. d. Chem. 174, 206, 211, 222.

²⁾ Schultz, Ann. d. Chem. 174, 209, 210.

cher Veränderung seines Dampfes nicht maassgebend); dagegen besitzt überraschender Weise *p*-Chloranilin ein solches. Da erfahrungsgemäss alkylirte Amine viel ausgeprägter den X-Zustand aufweisen als nichtalkylirte, so ist sicherlich *p*-Bromanilin vom X-Zustande noch weiter entfernt als Dimethyl-*p*-bromanilin. Da nun *p*-Chloranilin im X-Zustande ist, *p*-Bromanilin nicht, so folgt, dass in diesem Falle die befestigende Wirkung des Chlors geringer ist als die des Broms.

In Orthostellung ist der Einfluss des Chlors ein grösserer; *o*-Chloranilin leuchtet nicht, natürlich leuchtet dann auch *o-p*-Dichloranilin nicht.

Monochlorhydrochinondiäthyläther hat kein Leuchtvermögen. Da diese Substanz sich von einem immerhin noch leicht oxydirbaren Hydrochinon ableitet, so wäre eigentlich eine Leuchterscheinung zu erwarten gewesen. Ich habe aber oben gezeigt, dass Hydrochinon nicht zu den typischsten Vertretern des X-Zustandes gehört, also darf sein Chlorderivat erst recht nicht zu diesen gezählt werden. Man kann daraus schliessen, dass zum Eintreten der Leuchterscheinung eben eine ganz besonders grosse Tendenz zur Chinonbildung nöthig ist. Bleibt diese Tendenz kleiner als ein gewisser Werth, so leuchtet der Dampf der Substanz nicht und die Substanz befindet sich auch nicht im X-Zustande. Vielleicht spielen hier ausserdem noch die Verschiebungen eine Rolle, die durch die Verschiedenheit der Aggregatzustände bedingt sind.

An Thatsachen, welche die die Neigung zur Chinonbildung schwächende Kraft des Chlors beweisen, fehlt es übrigens keineswegs. Liebermann¹⁾ hat gefunden, dass die halogenirten Verbindungen des Hydrocörolignons sich im Gegensatze zu Letzterem bedeutend schwieriger zu Chinonen oxydiren lassen.

13. Die Carboxylgruppe. Auch die Carboxylgruppe bewirkt ein festeres, gegen Oxydationsmittel widerstandsfähigeres Gefüge des Benzolrings²⁾. Die Leuchtversuche haben dementsprechend auch ergeben, dass durch den Eintritt dieser Gruppe das Leuchtvermögen stark zurückgeht, ja sogar in den meisten Fällen ganz verschwindet. Da die freien Carbonsäuren sich beim Destilliren sehr häufig zersetzen (unter Kohlensäureabspaltung), so kamen Ester derselben zur Verwendung und zwar im Allgemeinen die Aethylester, weil mir gerade eine Auswahl solcher zur Verfügung stand.

Die Ester der Benzolcarbonsäuren leuchten nicht, aber ebensowenig die der Carbonsäuren des Naphtalins, selbst Oxynaphtoësäureester be-

¹⁾ Diese Berichte 31, 618.

²⁾ Man betrachte das Verhalten der Diphenylcarbonsäuren bei der Oxydation. — Vergl. auch A. v. Baeyer, diese Berichte 24, 2689 unten.

sitzen kein Leuchtvermögen mehr. Eigenthümlich ist das Verhalten der Amidocarbonsäureester. Während die Carboxylgruppe in *p*-Stellung zur Amidogruppe, wie etwa in der *p*-Amidobenzoëssäure, den Zustand des Benzolrings so stark beeinflusst, dass ein Leuchten nicht mehr auftritt, wirkt sie in *o*-Stellung nur ganz schwach; Anthranilsäureester leuchtet. Auffallend erscheint mir, dass für gechlorte Aniline genau das Umgekehrte gilt; bei diesen leuchtet die *p*-Verbindung und bleibt die *o*-Verbindung dunkel.

Nicht nur direct am Benzolkern, sondern auch noch in weiterer Entfernung von diesem vermag die Carboxylgruppe ihre hemmende Wirkung auszuüben. So entsteht aus dem leuchtenden Monomethylanilin durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe durch die Carbäthoxylgruppe eine Verbindung, der Phenylglycinester, welche nicht mehr im Stande ist, zu leuchten.

Säureanhydride, wie das der Phtalsäure oder das der Naphtalsäure leuchten nicht.

Mit Nitrilen habe ich mich noch wenig beschäftigt. Der Einfluss der Cyangruppe scheint ein etwas geringerer zu sein, als der der Carboxylgruppe, denn α -Naphtonitril zeigt noch einen Anflug zum Leuchten. — Wie vorausszusehen, leuchten Benzonitril und Benzylcyanid nicht.

14. Kehrman's Ansicht über die Tendenz zur Chinonbildung. Die im Zusammenhange mit Leuchtversuchen abgeleitete Behauptung, dass negative Substituenten die Neigung zur Chinonbildung abschwächen, ist von Kehrman aus rein chemischen Thatsachen gefolgert und schon vor einigen Jahren ausgesprochen worden. Kehrman schreibt¹⁾:

»Die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung unter Wasserstoffaufnahme in Hydrochinone überzugehen, ist bekanntlich um so grösser, je niedriger homolog und je negativer substituiert dieselben sind. Gerade umgekehrt wächst die Oxydirbarkeit der Hydrochinone sowohl mit der Molekülgrösse, wie mit der Anhäufung relativ positiver Substituenten im Molekül derselben.«

Ogleich die Ergebnisse meiner Versuche vollständig mit dieser Ansicht übereinstimmen, habe ich dennoch eine, wenn auch nur geringfügige, Einwendung zu machen. Kehrman giebt an, dass ihm keine Ausnahme von dieser Regel bekannt sei. Hier scheint mir ein Irrthum vorzuliegen. Eines der von ihm genannten Beispiele widerspricht zweifellos der Regel, nämlich die Wechselwirkung zwischen Tetrachlorhydrochinon und Trichlorchinon, wie folgende Ueberlegung lehrt. Tetrachlorchinon ist negativer substituiert als Trichlorchinon, die Oxydationskraft des Ersteren sollte also grösser sein als die des

¹⁾ Diese Berichte 31, 979.

Letzteren. Entsprechend müsste die Oxydirbarkeit des Tetrachlorhydrochinons kleiner sein als die des Trichlorhydrochinons. Hat man nun ein Gemisch, das neben den beiden Chinonen noch deren Hydrochinone, also im Ganzen 4 Körper enthält, so wird das Tetrachlorchinon bestrebt sein, das Trichlorhydrochinon zu oxydiren, und zwar mit einer Kraft, die grösser ist als die, mit welcher das Trichlorchinon das Tetrachlorhydrochinon oxydirt. Tetrachlorchinon und Trichlorhydrochinon werden also allmählich aus dem System verschwinden. Mit anderen Worten Tetrachlorchinon oxydirt Trichlorhydrochinon zu Trichlorchinon und wird selbst dabei zu Tetrachlorhydrochinon reducirt. Graebe hat aber gerade das Gegentheil constatirt; Kehrman's Regel versagt also in diesem Falle.

Genau genommen wird sich zwischen diesen 4 Körpern ein Gleichgewichtszustand ausbilden, und erst von dem Studium dieses Gleichgewichtes wäre befriedigender Aufschluss über die hier herrschenden Verhältnisse zu erwarten. Die Bestimmung derartiger Gleichgewichte zwischen Hydrochinonen und Chinonen dürfte überhaupt von weitgehendsten chemischen Interesse sein; man könnte auf diese Weise vielleicht, falls Chinhydronebildung nicht störend im Wege steht, die Neigung von Benzolderivaten, in Chinone oder chinoide Verbindungen überzugehen, zahlenmässig ermitteln.

Wie dem auch sein mag, meine Darlegungen werden von dieser Ausnahme kaum berührt, da in Folge der vielen Chloratome die zwei fraglichen Hydrochinone schon so weit vom X-Zustande entfernt sind, dass man mit Leuchtversuchen vorerst gar nichts anrichten kann; alle Beide werden eben zu den nichtleuchtfähigen Substanzen gehören.

Mit dem anderen, von Kehrman angeführten Beispiele, die Oxydation des Hydrothymochinons durch Benzochinon zu Thymochinon, stehen die Leuchtversuche in bester Uebereinstimmung. Um den Einfluss der Homologie herauszufinden, habe ich Phenol mit Thymol verglichen; da aber Beide nicht leuchten, habe ich auch ihre Aethyläther untersucht, und nun in der That feststellen können, dass Thymol sich viel mehr dem X-Zustande nähert als Phenol, denn der Aether des Ersteren leuchtet violett, allerdings nicht kräftig, der des Letzteren aber garnicht.

Beziehungen zur Farbstoffchemie.

15. Chinone und andere gefärbte Körper. Da die Neigung zum Uebergang in Chinone oder chinoide Verbindungen so bestimmend ist für die Intensität des Leuchtens, so ist es von allergrösster Wichtigkeit, das Verhalten der Chinone selbst kennen zu lernen. Die Verhältnisse liegen hier jedoch ganz einfach. Die Chinone leuchten alle nicht. Nicht nur die einfachen Chinone, wie etwa Benzochinon, Phenanthren- oder Anthra-Chinon, besitzen kein Leucht-

vermögen, sondern auch die substituirten, wie z. B. Alizarin. Ja sogar Chinizarin, das vollständig das Molekül des schön leuchtenden Hydrochinons in sich aufgenommen hat, ist jeder Leuchtfähigkeit bar.

Ein physikalisches Merkmal der Chinone ist, dass sie gefärbt sind. Es liegt daher nahe, auch auf andere gefärbte Körper die Untersuchung auszuweiten. Das Ergebniss ist wiederum ein sehr einfaches. Gefärbte Benzolderivate vermögen nicht zu leuchten.

Ich führe zunächst einige an Chinone erinnernde Ketone an, nämlich Fluorenon und Benzil; dann ein Derivat eines Ketons, Benzophenonphenylimin¹⁾, und noch einige Azokörper, wie Azobenzol und Amidazobenzol. Bei allen diesen Körpern tritt keine Leuchterscheinung auf.

Dass Nitrokörper und Benzylidenverbindungen, die bekanntlich beinahe alle gefärbt sind, nicht leuchten, ist weiter oben schon dargelegt worden.

Von ganz besonderem Interesse schien mir das Verhalten des Dibiphenyläthens. Da dieser Kohlenwasserstoff einerseits mehrere direct mit einander verkettete Benzolringe enthält, andererseits aber roth gefärbt ist, so wird es fraglich, ob man ihn zu den mehrkernigen leuchtenden Kohlenwasserstoffen oder zu den nichtleuchtenden gefärbten Verbindungen zu zählen hat. Ein Versuch, der zwar nicht ganz tadellos verlaufen ist²⁾, aber dennoch erlaubt ein Urtheil zu fällen, hat zu Gunsten der gefärbten Verbindungen entschieden. Dibiphenyläthen leuchtet nicht. Der Satz, dass gefärbte Substanzen nicht zu leuchten vermögen, bewährt sich also innerhalb sehr weiter Grenzen.

16. Auxochrome und Chromophore. Die eben entwickelten Gesetzmässigkeiten im Zusammenhange mit den vorher dargelegten gestatten folgende Sätze aufzustellen. Auxochrome erhöhen das Leuchtvermögen; Chromophore erniedrigen es. Auxochrome rufen das Leuchten hervor, Chromophore nicht. Zwischen Leuchtvermögen und Farbstoffnatur einer Substanz müssen also nothgedrungen innere Beziehungen bestehen.

Die Chromophore, für welche die beiden Sätze nachgewiesen wurden, sind einmal die Ketogruppe, dann die Azogruppe, ferner die Nitrogruppe und die Gruppe CH:N. Das Vorhandensein eines Chromophors bedingt bekanntlich an und für sich noch nicht das Auftreten einer Farbe; dies geschieht sehr häufig erst bei der Einführung eines Auxochroms, also einer Amido- oder Hydroxyl-Gruppe. Ich habe

¹⁾ Graebe, diese Berichte 82, 1680.

²⁾ Gerade als ich die Beobachtung beendigen wollte, hat sich in Folge einer bei so hochsiedenden Körpern kaum zu vermeidenden Ueberhitzung die siedende Flüssigkeit ganz plötzlich zersetzt.

deshalb auch noch verschiedene ungefärbte, auxochromfreie Substanzen untersucht, in denen Chromophore zugegen waren. Wird bei denselben kein Leuchten beobachtet, so ist damit bewiesen, dass Chromophore ganz allgemein dem X-Zustande entgegenwirken oder ihn wenigstens nicht begünstigen.

Die Auswahl an brauchbaren Substanzen ist keine reichhaltige, da die meisten der hier in Betracht kommenden Verbindungen nur unter Zersetzung destillieren. Den Einfluss der Ketogruppe habe ich am Benzophenon und Xanthon geprüft und wirklich auch kein Leuchtvermögen aufgefunden. Neben grünen Funken traten, wenn einer der Zuleitungsdrähte mit der Erde verbunden und seine Capacität erhöht wurde, einige ganz kleine blaue auf; von einem Leuchten war aber nichts zu bemerken. Der Methyläther des *p*-Oxybenzophenons gab diese blauen Fünkchen nicht. Diese Fünkchen rühren wahrscheinlich nicht vom Benzolringe her; ich komme darauf in einer späteren Mittheilung noch ausführlicher zu sprechen.

Von anderen ungefärbten und Chromophore enthaltenden Körpern kamen die Acridine zur Untersuchung, und zwar das Phenyl- und das Methyl-Acridin. Beide besitzen, wie zu erwarten, kein Leuchtvermögen.

17. Leukoverbindungen. Verschiedene Reihen von Farbstoffen sind als chinoide Verbindungen aufzufassen. Ihre Leukoverbindungen, in welchen sich chromophore Gruppen nicht mehr vorfinden, entsprechen dann den Hydrochinonen und könnten daher Leuchtvermögen zeigen. In der That geht aus den angestellten Versuchen unzweideutig hervor, dass die Leukoverbindungen zu den leuchtfähigen Substanzen zu zählen sind.

Auf das prachtvolle Leuchten des Leukomalachitgrüns habe ich unter 7 schon hingewiesen, ebenso auf das des Tetramethyldiamidodiphenylmethans, welche Substanz als Leukoverbindung des zugehörigen, unter gewissen Bedingungen gefärbten Hydrols angesehen werden kann. Ich möchte bei dieser Gelegenheit nicht versäumen, auf einen merkwürdigen Umstand aufmerksam zu machen. Die im Vergleich zum Diphenylmethan grössere Neigung des Triphenylmethans, Farbstoffe zu liefern, also in chinoide Körper überzugehen¹⁾, ist, nach den Leuchtversuchen zu urtheilen, schon in den Kohlenwasserstoffen selbst angedeutet und vorgezeichnet, denn während Diphenylmethan noch kein Leuchtvermögen zeigt, leuchtet Triphenylmethan violett, wenn auch nicht gerade kräftig. Interessant ist ferner die Thatsache, dass, wenn man vom Triphenylmethan zum Triphenyl-

¹⁾ Diese Neigung steht wahrscheinlich mit der von Hantzsch studirten Umwandlung von Farbstoffbasen der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe in Leukohydrate im Zusammenhang. Diese Berichte 33, 283.

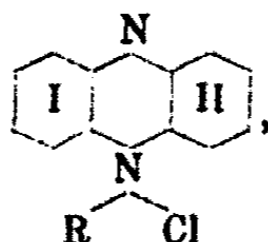
carbinol, also von der Reduktionsstufe der Leukoverbindungen zur Oxydationsstufe der Farbstoffe übergeht, die Leuchtfähigkeit wieder verschwindet; Triphenylcarbinol leuchtet nicht.

Auf das Leuchtvermögen der Stammsubstanz der Leukoverbindungen des Indophenols oder des Indanilins, nämlich des *p*-Oxydiphenylamins, welches viel besser als Diphenylamin leuchtet, habe ich ebenfalls schon verwiesen.

Um das Verhalten weiterer Körperklassen zu erfahren, habe ich auch Thiodiphenylamin und sein Methylderivat untersucht. Beide leuchten. Thiodiphenylamin befindet sich also im X-Zustande, seine Amidoderivate, z. B. das Tetramethyldiamidothiodiphenylamin, d. h. die Leukoverbindung des Methylenblaus, folglich nach 7. erst recht. Man sieht, dass die Neigung, Farbstoffe zu bilden, auch bei dieser Körperklasse sich schon in der Stammsubstanz, eben dem Thiodiphenylamin, durch das Leuchtvermögen kundgibt und dass ferner auch hier die wesentlichsten Bedingungen, die eine Oxydation zu Farbstoffen ermöglichen, schon in der Stammsubstanz geschaffen sind.

18. Phenazoniumkörper. Eine rein chemische Prüfung der entwickelten Anschauungen über den X-Zustand des Benzolrings lässt sich mit Hilfe einiger, von Kehrman aufgefundener Eigenschaften der Phenazoniumderivate bewerkstelligen¹⁾. Die Uebereinstimmung ist eine geradezu überraschende.

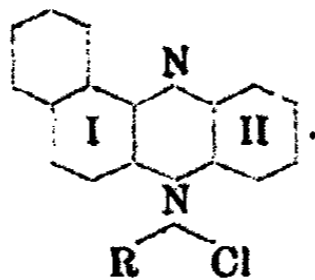
Man betrachte irgend ein Derivat des Phenazoniumchlorids,



in welchem die beiden Benzolringe I und II verschieden substituiert sind. Auf die Vertheilung der Valenzen gehe ich nicht ein und deute sie auch in der Formel nicht genauer an, da es hier auf diese gar nicht ankommt. Nothwendig zu wissen ist nur, dass einer der beiden Benzolringe sich in chinoïdem Zustande befinden muss. Bei welchem von Beiden dieses der Fall sein wird, hängt offenbar hauptsächlich von der Tendenz dieser Ringe ab, in Chinone überzugehen. Hat z. B. der Ring I, für sich allein betrachtet, eine grössere Neigung zum Uebergang in den chinoïden Zustand als II, so wird eben der Ring I in diesen Zustand übergeben und der Ring II als eigentlicher Benzolring bestehen bleiben. Mit anderen Worten: in den Derivaten des Phenazoniumchlorides wird derjenige Benzolring als chinoïd fungiren, der für sich allein betrachtet sich am meisten dem X-Zustande nähert.

¹⁾ Diese Berichte 31, 977.

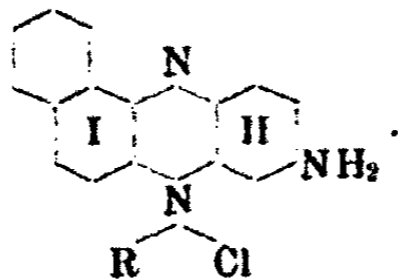
Kehrmann, dessen Gedankengang ich hierbei im Wesentlichen gefolgt bin, hat nun gezeigt, dass man in Phenazoniumkörpern ein Benzolwasserstoffatom durch NH_2 , $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ oder auch OH leicht ersetzen kann, und dass diese Gruppen in denjenigen Benzolring eintreten, der in die chinoide Form übergegangen ist, der also im Sinne der von mir vertretenen Auffassung für sich allein betrachtet dem X-Zustande am nächsten steht. Man kann daher aus den Kehrmann'schen Beobachtungen auf den X-Zustand von Benzolderivaten schliessen. Wie ich an einigen Beispielen, die der sehr interessanten Arbeit Kehrmann's entnommen sind, zeigen möchte, herrschte vollständige Uebereinstimmung.



Wird z. B. als Ring I ein Benzolring des Naphtalins, als Ring II ein einfacher Benzolring genommen, so erhält man das Naphtophenazonium. Als gut leuchtende Substanz befindet sich Naphtalin im X-Zustande, während Benzol als nur schwach schimmernde Substanz weit davon entfernt ist. Naphtophenazonium sollte also durch Amine auf der Naphtalinseite substituiert werden, wie dies in der That auch der Fall ist.



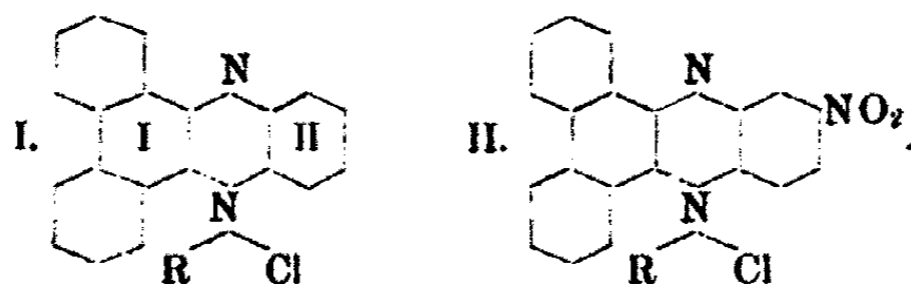
Ist der Ring I der Benzolring des ebenfalls leuchtfähigen Anilins, so tritt ebenso in Uebereinstimmung mit der Theorie die Substitution auf der Anilinseite ein. Wird aber die Amidogruppe durch Acetyl substituiert, also der Ring I aus dem leuchtfähigen Zustande weit entfernt, so kann nunmehr die Substitution auf der Benzolseite stattfinden.



Das von Nietzki und Otto dargestellte Amidonaphthophenazonium (isomeres Rosindulin) enthält beiderseits einen leuchtfähigen Benzolring, auf der einen Seite einen solchen des Naphtalins, auf der anderen

den des Anilins. Durch Anilin wird es auf der Anilinseite substituiert, daraus kann man schliessen, dass Anilin sich mehr im X-Zustande befindet als Naphtalin; dies stimmt mit den Leuchtversuchen vollständig überein, denn durch die Substitution durch Chlor wird wohl das Leuchten des Naphtalins, aber nicht das des Anilins ausgelöscht. Das Acetylderivat dieses Isorosindulins wird natürlich wieder auf der Naphtalinseite substituiert, da ja Acetanilid kaum noch ein Leuchtvermögen besitzt.

In sehr schöner Weise zeigt sich der tiefeingreifende Einfluss der Nitrogruppe. Schon aus den oben gemachten Bemerkungen über das Nichtleuchten der Nitrokörper, noch mehr aber aus in späteren Mittheilungen darzulegenden Thatsachen folgt, dass die Nitrogruppe mehr als jede andere Gruppe ein Benzolderivat vom X-Zustande entfernt. — Das Phenanthrophenazonium kann auf der Phenanthrenseite nicht amidirt werden, wie seine Formel (I) zeigt; die Aminbasen wirken hier auf der Benzolseite ein, allerdings nur schwierig, wie sich dies bei der grossen Entfernung des Benzols vom X-Zustande nur erwarten lässt. Führt man aber auf der Benzolseite (II) noch eine Nitrogruppe ein, d. h. entfernt man den Ring II noch weiter vom X-Zustande, so hört die Substituierbarkeit völlig auf.



Die angeführten Beispiele werden genügen, um zu beweisen, dass die von mir aus Leuchtversuchen abgeleiteten Sätze sich mit den von Kehrman beobachteten Gesetzmässigkeiten sehr gut decken.

19. Die Methode, nach welcher in dieser Mittheilung der X-Zustand der Benzolderivate aufgesucht wurde, muss, trotz der schönen Resultate, die sie gab, als eine immer noch mangelhafte bezeichnet werden, denn nicht unzersetzt destillirbare Substanzen können nach ihr nicht untersucht werden. Versuche, sie auf Flüssigkeiten zu übertragen, sind bis jetzt ausnahmslos gescheitert. Vermuthlich müssen für Flüssigkeiten raschere als Tesla-Schwingungen benützt werden; bis jetzt kann ich hierüber noch nichts Bestimmtes aussagen. Schwingungen von etwa 75 cm Wellenlänge werden zwar von aromatischen Aminen schwach absorbirt, doch glaube ich für's Erste, dass diese Absorption eher der Amidogruppe als dem Benzolringe zuzuschreiben ist.

In der nächsten Mittheilung werde ich eine magneto-optische Methode besprechen.

Bei dieser Arbeit habe ich mich der lebenswürdigen Unterstützung von Hrn. Prof. Hell, welchem ich dafür meinen besten Dank ausspreche, durch Rath und That zu erfreuen gehabt.

Nicht möchte ich schliessen, ohne auch den HHrn. und den Firmen aufs Verbindlichste zu danken, welche mir durch die freundliche Ueberlassung von Substanzen die Untersuchungen sehr erleichterten. Zum Danke verpflichtet bin ich Hrn. Frédéric Reverdin, Hrn. Prof. Graebe und Hrn. Prof. A. Pictet in Genf, Hrn. Prof. Häussermann hier, Hrn. Prof. Richard Meyer in Braunschweig, Hrn. Geh. Reg.-Rath Prof. Claisen in Kiel, Hrn. Dr. L. Wöhler in Karlsruhe, ferner den Firmen Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst, Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, J. Hauff & Co. in Feuerbach, Schimmel & Co. in Leipzig.

Stuttgart, den 5. Juni 1900.

Laboratorium für allgemeine Chemie.

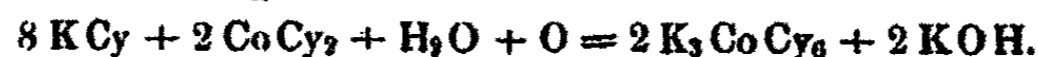
276. W. Manchot und J. Herzog:

Ueber das Verhalten des Kobaltocyanalliums und der Chromo-
verbindungen gegen Sauerstoffgas.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 13. Juni).

Es ist bekannt, dass Kobaltocyanallium an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt, indem es in Kobalticyanallium übergeht. Das Handbuch von Dammer formulirt die Reaction im Anschluss an Zwenger¹⁾ durch die Gleichung:



Wir haben nun den hierbei aufgenommenen Sauerstoff gemessen und gefunden, dass seine Menge doppelt so gross ist als die vorstehende Gleichung angiebt, also auch doppelt so gross, als zum Uebergang der Kobaltverbindung in die Kobaltform erforderlich wäre.

12.5 g Kobaltsulfat ($\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$) wurden in 500 ccm Wasser gelöst und die Sauerstoffabsorption von je 19.8 ccm nach Zugabe von $\frac{1}{2}$ -n.-Cyankaliumlösung gemessen. Wir bedienten uns hierbei des früher²⁾ beschriebenen Apparates in einer noch etwas vereinfachten Form, worüber bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll.

¹⁾ Ann. d. Chem. 62, 157.

²⁾ Manchot, Habilitationsschrift, Göttingen 1899 (bisher nur separat bei Voit & Comp., Leipzig.). Referat im Chem. Centralblatt 1900, I, 132.

19.8 ccm enthielten 0.1096 g Co. (Gefunden durch elektrolytische Abscheidung und controllirt durch Schwefelsäurebestimmung.) Dieselben konnten für den Uebergang in die Oxydform 0.0149 g Sauerstoff oder 11.6 ccm feuchten Sauerstoffgases bei 15° und 730 mm Druck aufnehmen.

Gefunden.

| No. | Absorption ccm | Tempe- ratur | Druck mm | Sauerstoff in g |
|-----|-------------------|-----------------|-------------|--------------------|
| 1 | 23.2 | 14.0° | 732 | 0.0299 |
| 2 | 24.0 | 15.8° | 730 | 0.0306 |
| 3 | 23.9 | 15.0° | 727 | 0.0305 |
| 4 | 23.4 | 15.0° | 727 | 0.0298 |
| 5 | 24.1 | 15.0° | 727 | 0.0307 |
| 6 | 24.7 | 17.4° | 735 | 0.0315 |
| 7 | 24.7 | 12.4° | 743 | 0.0326 |

Die Dauer der Oxydation betrug nur wenige Secunden.

Zur Anwendung kamen:

- bei No. 1. 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy-Lösung.
- » No. 2. 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy + 20 ccm concentrirtes Barytwasser.
- » No. 3. 23 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy, d. h. die berechnete Menge KCy.
- » No. 4. Wie No. 3.
- » No. 5. 25 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy + 10 ccm 25-procentiger Kalilauge.
- » No. 6. 30 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy + 30 ccm conc. Barytwasser + 50 ccm 20-procentiger BaCl₂-Lösung.
- » No. 7. 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n.-KCy verdünnt¹⁾ mit 80 ccm Wasser. Sauerstoffatmosphäre (bei No. 1–6 Luft).

Es muss also bei diesem Oxydationsprocess ein Superoxyd entstanden sein. In der That zeigt die qualitative Probe mit Chromsäure und Aether, sowie mit Titandioxyd deutlich Wasserstoffsuperoxyd an. Letzteres wurde ferner in der Weise nachgewiesen, dass nach beendeter Oxydation die mit alkalischer Ferricyankaliumlösung entwickelte Sauerstoffmenge zurückgemessen wurde.

Ca. 0.6 g krystallisirtes Kobaltchlorür mit überschüssiger ($\frac{1}{2}$ -n.) Cyan-
kaliumlösung versetzt, absorbirten 28.1 ccm und entwickelten 23.6 ccm zu-
rück²⁾.

¹⁾ Diese Variationen des Versuches wurden in der Hoffnung ausgeführt, die Messungen noch genauer zu machen, um so zu einer bequemen Bestimmungsmethode des Kobalts neben Nickel zu gelangen; sie führten jedoch nicht zum Ziele.

²⁾ Das zurückgemessene Volumen darf um mehrere Cubikcentimeter vergrößert werden, sodass Absorption und Entwicklung so gut wie gleich sind. Ich habe bereits früher (l. c.) angegeben, dass die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds mit Ferricyankalium zuweilen nicht befriedigende Resultate giebt. Bei einigen Controllversuchen hat sich nun herausgestellt, dass die von uns benutzte, im Uebrigen sehr zweckmässige Apparatur insofern

Man findet also die ganze Menge des aufgenommenen Sauerstoffs am Schlusse der Operation in Form von Wasserstoffsperoxyd vor, d. h. die Schnelligkeit der Reaction ist so gross, dass dieses kaum Zeit hat, seinerseits oxydirend zu wirken. Letzteres ist jedoch wohl der Fall, wenn man die Oxydation absichtlich langsam verlaufen lässt.

19.8 ccm der obigen Lösung absorbirten bei $\frac{1}{2}$ -ständiger Dauer der Oxydation nur 12.9 ccm bei 18° und 743 mm und lieferten mit alkalischem Ferricyankalium nur 3.7 ccm zurück.

Es fragt sich nun, ob das Wasserstoffsperoxyd hier primäres Product ist, oder durch Zersetzung eines Kobaltsperoxyds entsteht. Zwenger hat bereits beobachtet, dass concentrirte Lösungen von Kobaltocyankalium Wasserstoff entwickeln und den Gewichtsverlust einer solchen Lösung hierbei bestimmt. Wir haben den entwickelten Wasserstoff direct gemessen, da es uns erwünscht war, eine Controlle der vorstehenden Sauerstoffmessungen zu haben. Denn offenbar müssen, wenn das Wasserstoffsperoxyd durch den nascenten Wasserstoff gebildet wird, die Volumina des entwickelten Wasserstoffs und des absorbirten Sauerstoffs gleich sein. Dies ist in der That der Fall; zum Nachweis benutzten wir den bekannten Apparat zur gasvolumetrischen Bestimmung der Salpetersäure.

Je 19.8 ccm der obigen Kobalt-Lösung wurden zunächst mit Wasser zum Austreiben der Luft gekocht, dann unter sorgfältigem Luftabschluss mit überschüssigem Cyankalium vermischt und der entwickelte Wasserstoff gemessen. Das Kochen nahm etwa $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch; die Resultate sind daher nicht sehr genau, aber für den Zweck ausreichend.

| | Wasserstoffvolumen | Temperatur | Druck |
|----|--------------------|----------------|--------|
| 1. | 23.2 | 12.4° | 756 mm |
| 2. | 24.2 | 15.3° | 753 " |

Die auf diese Weise bereiteten Kobalticyankalium-Lösungen waren fast farblos, während die durch Luftoxydation erhaltenen meist mehr oder weniger stark gelb gefärbt waren. Als Uebergangsfarbe trat im letzteren Falle dazwischen eine weinrothe Färbung auf, die zuweilen auch am Schluss der Operation sich einige Zeit hielt. Durch Kochen

das Deficit verschuldete, als dabei ein verhältnissmässig langsames Vermischen der H_2O_2 -Lösung und der Ferricyankaliumlösung unvermeidlich war. Das Deficit war um so grösser (über 20 pCt.), je concentrirter die verwendete Kalilauge war. Sorgte man dagegen für momentane Durchmischung der beiden Reagentien, so stimmte das Resultat mit dem bei der Zersetzung durch Permanganat gefundenen überein. Vielleicht wird durch die zugefügten Salze katalytisch die Umsetzung von H_2O_2 in $H_2O + O$ angeregt. Eine nähere Beschäftigung mit diesen schwierig zu controllirenden Verhältnissen kam für uns im Hinblick auf eine inzwischen erschienene Arbeit von Bredig und Müller v. Berneck (Z. f. phys. Chem. 31, 258) nicht in Betracht. M.

sowie durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak oder Chlorammonium-Lösung konnte sie zum Verschwinden gebracht werden, scheint also durch eine Nebenreaction veranlasst zu sein.

Die beim Kobaltcyanür gemachten Erfahrungen legten die Frage nahe, ob auch für die Chromverbindungen das Gleiche gilt, da ja auch diese Wasser zersetzen, wie für das Hydroxydul schon Moberg und Peligot, für Chromchlorür Berthelot und Peters beobachtet¹⁾ haben, zumal auch ein Cyandoppelsalz der Oxydulform bekannt ist, welches leicht in die Oxydform übergeht. Die Wasserstoffentwicklung erfolgt aus kochender Chlorürlösung ziemlich leicht, aber auch schon in der Kälte namentlich bei Gegenwart von platinirtem Platin²⁾.

Der folgende Versuch ist zur Demonstration dieser Eigenthümlichkeit des Chroms geeignet und mag deshalb angeführt werden. In dem zuletzt erwähnten Apparat wird Chrom-Metall zunächst mit Wasser gekocht, bis die Luft ausgetrieben ist, dann wird aus dem Tropftrichter³⁾ Salzsäure zugelassen. Alsbald tritt eine stürmische Entwicklung von Wasserstoff ein, welcher in grossen Blasen in dem vorgelegten Messrohr aufsteigt. Nach wenigen Minuten, sobald alles Metall gelöst ist und die Flüssigkeit eine schön blaue, an Kupfersulfat erinnernde Färbung angenommen hat, bricht diese Entwicklung plötzlich ab. Erhitzt man nun weiter, so steigen jetzt in dem Messrohr sehr fein vertheilte Bläschen empor, während die Farbe der Flüssigkeit rasch in Grün übergeht. Diese zweite, anfangs ziemlich lebhaft entwickelte Gasentwicklung wird allmählich immer langsamer, sodass auch nach $\frac{3}{4}$ - bis ein-stündigem Kochen das Gesamtvolumen des aufgefangenen Wasserstoffs noch nicht drei Äquivalente beträgt. Auch beim Kochen von Chromoacetat und Chromocyankalium mit Wasser haben wir Wasserstoffentwicklung beobachtet.

In einer Chromlösung ist also nascenter Wasserstoff reichlich vorhanden. Dennoch konnten wir in keinem Versuche bei der Autoxydation von Chromchlorür, Chromoacetat, Chromocyankalium und Chromhydroxydul, Wasserstoffsuperoxyd beobachten, wobei wir zur Bereitung der Chromlösung sowohl von Chrommetall wie von Chromalaun ausgingen. Andererseits führt Peligot⁴⁾ an, dass bei der Oxydation von CrCl_2 durch Sauerstoffgas $\frac{1}{2}$ O aufgenommen werde. Wir fanden das gleiche Resultat und dazu, dass die Sauerstoffabsorption auch nicht grösser war, wenn wir einen »Acceptor«⁵⁾ wie arsenige

¹⁾ Moberg, Journ. für prakt. Chem. 43, 126; Peligot, Jahresber. (Bezelius) 25, 151, 307. Ann. de chim. et de phys. (III) 12, 528. — Berthelot, Compt. rend. 127, 24 (1898); Peters, Zeitschr. für phys. Chem. 26, 216.

²⁾ Peters, loc. cit.

³⁾ s. Kratschmer, Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 608.

⁴⁾ Ann. de chim. et de phys. (III) 12, 539, vgl. auch Berthelot, l. c.

⁵⁾ Engler, diese Berichte 33, 1097.

Säure und Indigosulfosäure zum Wegfangen etwaigen Superoxydsauerstoffs zusetzen¹⁾).

Wir kommen dadurch zu folgender Auffassung der beiden Prozesse. Für das Kobaltocyankalium ist zunächst noch zu berücksichtigen, dass man die Wasserstoffentwicklung auch in so verdünnten Lösungen, wie die oben verwendeten, durch platinirtes Platin hervorrufen kann, die Entwicklung ist jedoch, wie auch Peters angiebt, eine recht träge; die Umwandlung in die Kobaltiform durch Sauerstoff erfolgt unter den gleichen Bedingungen dagegen äusserst rasch. Da ferner das Kobalticyanid durch nascenten Wasserstoff (Natriumamalgam) sehr leicht reducirt wird, so wird es wahrscheinlich, dass die Reaction je nach den Bedingungen eine mehr oder weniger unvollständige ist, d. h. ein Gleichgewichtszustand zwischen der Zersetzung von Wasser durch das Kobaltocyanid und der umgekehrten Reaction eintritt, dessen Einstellung wie in anderen Fällen durch platinirtes Platin, welches die Uebersättigung beseitigt, beschleunigt wird, während dagegen die Entfernung des einen Reactionsproductes (H) in Form von Wasserstoffsuperoxyd eine sehr rasche und fast vollständige Umwandlung zur Folge hat. Die Sauerstoffabsorption ist also hier ein secundärer Vorgang, wie man denn auch den ganzen absorbirten Sauerstoff am Schlusse in Form von Wasserstoffsuperoxyd noch vorfindet. Daneben mag das Kobaltsalz vielleicht eine sehr geringe Menge Sauerstoff direct aufnehmen, ihr Betrag kann jedoch wegen der geringen Geschwindigkeit dieser Reaction nur sehr klein sein, weil inzwischen die andere Reaction die ganze oxydable Substanz schon verbraucht hat. So oxydiren sich auch Kobaltohydroxyd und ammoniakalische Kobaltlösungen nur sehr langsam.

Bei den Chromverbindungen dagegen liegt der Fall gerade umgekehrt. Die directe Einwirkung des Sauerstoffs auf die Chromverbindung erfolgt so rasch, dass die nebenher laufende Zersetzung des Wassers durch das Chromosalz nur einen geringen Betrag erreichen kann. Letzterer wird dann grösser sein, wenn das Chlorür, wie bei gasanalytischen Operationen, im Ueberschuss vorhanden ist.

Es ist nicht ganz ausgeschlossen, dass die geringe Menge Wasserstoff, welche während der Oxydationsdauer entsteht, eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches jedoch sofort von der noch unverbrauchten Substanz verschluckt wird und sich dadurch unserer Beobachtung entzogen hat. Wesentlich ist nur, dass diese Wasserstoffsuperoxydmenge keine erhebliche, etwa annähernd 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Mol. Sauerstoff, sein kann, weil dann jedenfalls

¹⁾ Ueber die Einzelheiten dieser Versuche wird Hr. Herzog später in seiner Dissertation berichten.

ein erheblicher Bruchtheil am Schlusse der Operation sich noch hätte vorfinden müssen¹⁾).

Diese Erklärung setzt voraus, dass eine glatte Spaltung des Sauerstoffmoleküls hier auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, während vielen anderen, namentlich organischen Substanzen gegenüber das Sauerstoffmolekül als Ganzes reagirt und sich entweder als solches, wie Engler für eine Reihe von Fällen gezeigt hat, direct an die oxydable Substanz anlagert, oder in anderen Fällen einzelne locker gebundene Wasserstoffatome abspaltet, indem es mit ihnen zu Wasserstoffsperoxyd zusammentritt (Manhot, l. c.). Diese Annahme einer primären, glatten Spaltung des Sauerstoffmoleküls im Moment der Oxydation, führt freilich zur Formulirung polymolekularer Reactionen, welche selten sind.

Quantitative Untersuchungen des Reactionsmechanismus in geeigneten Fällen dieser Art könnten hier vielleicht nähere Aufschlüsse geben und sollen späterhin in Angriff genommen werden.

Diese beiden wasserstoffentwickelnden Flüssigkeiten sind ferner noch instructiv im Hinblick auf die von Traube bevorzugte Annahme, dass die Autoxydationen indirect durch Spaltung des Wassers zu Stande kommen, da gerade sie zeigen, dass jene Annahme nur in einigen ganz speciellen Fällen zutrifft²⁾).

Wir haben schliesslich zum Vergleich noch ein möglichst einfaches Beispiel herangezogen, das Eisenhydroxydul, welches ja Wasser ebenfalls zu zerlegen vermag, da es Wasserstoff an Körper wie Indigo anlagert. Als wir die Sauerstoffmenge, welche eine Ferrolösung von bekanntem Gehalt nach Zusatz von überschüssigem carbonatfreiem Alkali oder Barytwasser³⁾ aufnimmt, maassen, fanden wir stets nur soviel Absorption, wie dem Uebergang von Ferro- in

¹⁾ Zur weiteren Aufklärung der Verhältnisse würde die Messung der betreffenden Reductionspotentiale — von Peters schon einmal versucht — von grossem Interesse sein.

²⁾ Ein interessanter Fall der Wasserzersetzung durch ein Metallhydroxyd ist vor Kurzem von Muthmann auch beim Molybdän beobachtet worden. Diese Berichte 81, 2612.

³⁾ Die Absorption lässt sich dann durch sehr kurzes Schütteln beendigen, während der durch kohlen-saures Alkali gefällte Niederschlag sehr viel beständiger ist. Das durch Luft-Oxydation entstehende Eisenhydroxyd löst sich in kalter, verdünnter Salz- und Schwefel-Säure nur langsam auf; wenn es sich durch tagelanges Stehen allmählich gebildet hatte, war es sogar durch kochende, verdünnte Schwefelsäure nur sehr schwierig in Lösung zu bringen. Eine nähere Beschäftigung mit demselben unterblieb schon mit Rücksicht auf die bekannten Untersuchungen van Bommelen's.

Ferri-Verbindung entspricht, auch wenn ein Acceptor¹⁾ zugesetzt wurde, was in Anbetracht der in anderen Fällen, z. B. beim Natriumsulfit, gemachten Beobachtungen nicht so ganz selbstverständlich war. Auch trat Wasserstoffsperoxyd dabei nicht auf. Die Absorption des Sauerstoffs erfolgt demnach auch hier durch directe Einwirkung desselben auf die oxydable Substanz unter Spaltung des Moleküls.

277. W. Muthmann und E. Baur: Einige Beobachtungen über Luminescenz-Spectren.

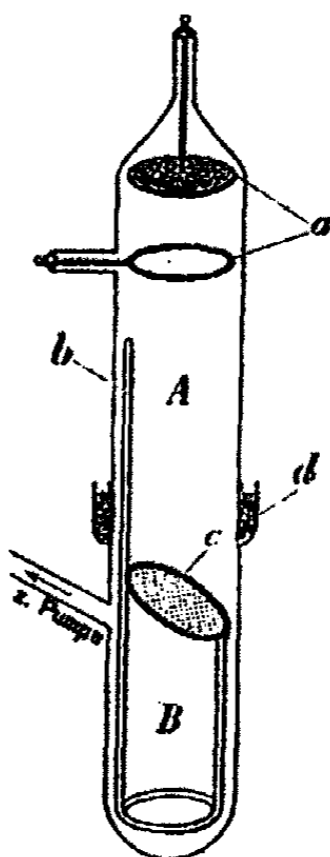
(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Bekanntlich besitzen die Oxyde und Salze einiger der seltenen Erdmetalle die merkwürdige Eigenschaft, unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen intensiv zu leuchten und ein Phosphorescenzlicht auszusenden, welches bei der Zerlegung ein schönes, aus zahlreichen, mehr oder minder scharf begrenzten Banden und Linien bestehendes Spectrum liefert. Diese Erscheinung ist namentlich von Crookes, dem Entdecker derselben, als werthvolles Mittel zur Erkennung und Charakterisirung der betreffenden Elemente benutzt worden; auch wir haben uns bei unseren Arbeiten über die seltenen Erden dieser Luminescenz mit gutem Erfolge bedient und die Erfahrung gemacht, dass das Spectrum derselben gegebenen Falles ein ebenso schätzbare Mittel darbietet, um sich über den Fortschritt der Fractionirung zu unterrichten, wie dies die Absorptionsspectren für die bunten Erden thun. Wir möchten an dieser Stelle unsere Beobachtungen kurz mittheilen, und zwar namentlich aus dem Grunde, weil in letzter Zeit die Luminescenz-Spectren bei einigen über die seltenen Erden arbeitenden Chemikern etwas in Misscredit gekommen zu sein scheinen, hauptsächlich wohl in Folge einer Behauptung von Lecoq de Boisbandran, dass das Leuchten, namentlich im Falle der Yttria, nicht der Erde eigenthümlich ist, sondern von Verunreinigungen derselben herrührt; eine Meinung, welche wir, wie aus dem Folgenden hervorgeht, keinesfalls theilen können.

¹⁾ Bei Zusatz von indigosulfosaurem Natrium war die Absorption allerdings etwas grösser; allein dies erklärt sich aus der Fähigkeit des Eisenhydroxyduls, an Indigo labile Wasserstoffatome anzulagern, welche durch Sauerstoff in Form von Wasserstoffsperoxyd herausoxydirt werden. Wir haben, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll, die Oxydation von Indigoweiss zu Indigo durch Luftsauerstoff untersucht und gefunden, dass hierbei ebenfalls auf 1 Molekül verbrauchten Sauerstoff 1 Atom »activirt« wird oder 1 Molekül Wasserstoffsperoxyd entsteht.

Zunächst möchten wir Einiges über die verwendeten Apparate und die Technik unserer Messungen vorausschicken. Als Quecksilberluftpumpe bedienen wir uns einer relativ einfachen, aber vorzüglich wirkenden Form, die von der Firma Bender & Hobein in München angefertigt wurde; dieselbe gestattete, ein Rohr von ca. 200 ccm Inhalt nach dem Vorpumpen mit der Wasserstrahlpumpe in kaum 15 Minuten völlig zu evacuiren. Das Auspumpen muss, wenn die Kathodenstrahlen recht intensiv auftreten, unterbrochen werden; denn wenn man zu weit evacuirt, hört das Leuchten bekanntlich vollständig auf, und man setzt sich zudem bei Anwendung eines guten Inductoriums der Gefahr aus, dass die Vacuumröhre von den Funken durchschlagen und durch Bildung eines kaum sichtbaren, kreisrunden Loches unbrauchbar gemacht wird.

Der Vacuumröhre selbst haben wir nach mehrfachem Probiren die aus nebenstehender Zeichnung ersichtliche, sehr praktische Form gegeben. Sie besteht aus zwei auf einander geschliffenen Theilen, von denen der obere *A* die Aluminiumelektroden *a* trägt; in dem unteren, mit der Luftpumpe verbundenen Theil *B* passt ein gläsernes, mit einer Handhabe *b* und einem concaven Tischchen *c* versehenes Stativ hinein. Dieses Tischchen ist unter einem Winkel von ca. 35° gegen die Horizontale geneigt und dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz: um Störungen durch das unter Einwirkung der Kathodenstrahlen schwach phosphorescirende Glas nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde bei feineren Messungen das Tischchen mit einem dünnen Platinblech bedeckt. An dem unteren Rohr ist unterhalb der Schliffstelle noch mit Hilfe eines Gummiringes eine Quecksilberdichtung *d* angebracht. Das zur Luftpumpe führende Rohr muss mehrfach V-förmig gebogen sein, damit es gut federt; seine Verbindung mit der Pumpe erfolgt ebenfalls durch einen Schliff mit Quecksilberdichtung.



Diese Vorrichtung bietet, wie man sieht, den Vortheil, dass man mit derselben Röhre eine beliebige Zahl von Beobachtungen ausführen kann, ohne dieselbe jedesmal wieder zerschneiden, reinigen und zuschmelzen zu müssen. Es bedeutet dies einen grossen Zeitgewinn, und wir haben mit unserer Vorrichtung an einem Tage oft 10 und mehr Substanzen untersuchen können.

Bei den Messungen wurde das Fadenkreuz unseres sorgfältig geachten Apparates nicht auf die Mitte der Spectralbanden, sondern auf deren rechte und linke Grenze eingestellt; da bei der Verbreite-

zung eines Spectralbandes dessen Ränder sich im Allgemeinen nicht gleichmässig nach beiden Seiten hin verschieben, so empfiehlt es sich nicht, die Mitte eines beobachteten Bandes als seinen eigenthümlichen Werth anzumerken.

Bei schwach leuchtenden Substanzen wurde eine Lampe von passender Helligkeit hinter die Röhre gestellt, um durch ein continuirliches Spectrum das Gesichtsfeld soweit aufzuhellen, dass die scharfe Einstellung des Fadenkreuzes ermöglicht wurde. Das Prisma des Apparates war ein dreifaches Rutherford-Prisma, das Ablesen geschah an einer am Fernrohr angebrachten Trommel; immer haben wir uns darauf beschränkt, Milliontel Millimeter anzugeben, da bei den meist etwas verwaschenen Banden die Zehnmilliontel entschieden unter die Grenze der Beobachtungsfehler fallen.

Wir beschreiben nun zunächst unsere am

Lanthanoxyd

gemachten Beobachtungen, die in einzelnen Punkten von denjenigen abweichen, welche von Bettendorf¹⁾ publicirt worden sind. Eine Vergleichung seines Diagrammes mit dem unserigen (Fig. 1 der Tafel, S. 1752) zeigt zwar im allgemeinen Habitus Uebereinstimmung, doch weichen die von ihm notirten Wellenlängen namentlich im Roth zum Theil beträchtlich von den unserigen ab; was nur an der Aichung des Apparates liegen kann. Da die mit unserem Apparate gleichzeitig ausgeführten Messungen von Absorptionsbanden bunter Erden vortrefflich mit denen anderer Forscher (Forstling, Schottländer u. s. w.) übereinstimmen, so können wir einen wesentlichen Aichungsfehler an unserem Spectroskop, der auch durch wiederholte Controllmessungen ausgeschlossen wurde, nicht wohl annehmen und theilen daher die von uns beobachteten Zahlen unten mit. Zwei untergeordnete Streifen im Grün und Blau, die Bettendorff zu λ 539.7 bezw. λ 495.5 angiebt, haben wir in je zwei aufgelöst gefunden. Es hängt dieses mit der Breite des Spaltes zusammen.

Die Luminescenz des Lanthanoxydes ist aussergewöhnlich hell und von schön grasgrüner Farbe; bei dem dem maximalen Leuchten entsprechenden Vacuum tritt in dem Bezirk, gegen den das Bombardement der Kathodenstrahlen am heftigsten gerichtet ist, ein feuerrother Schein auf. Crookes spricht von einer »yellow surface colour«²⁾

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 174.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 55, 276.

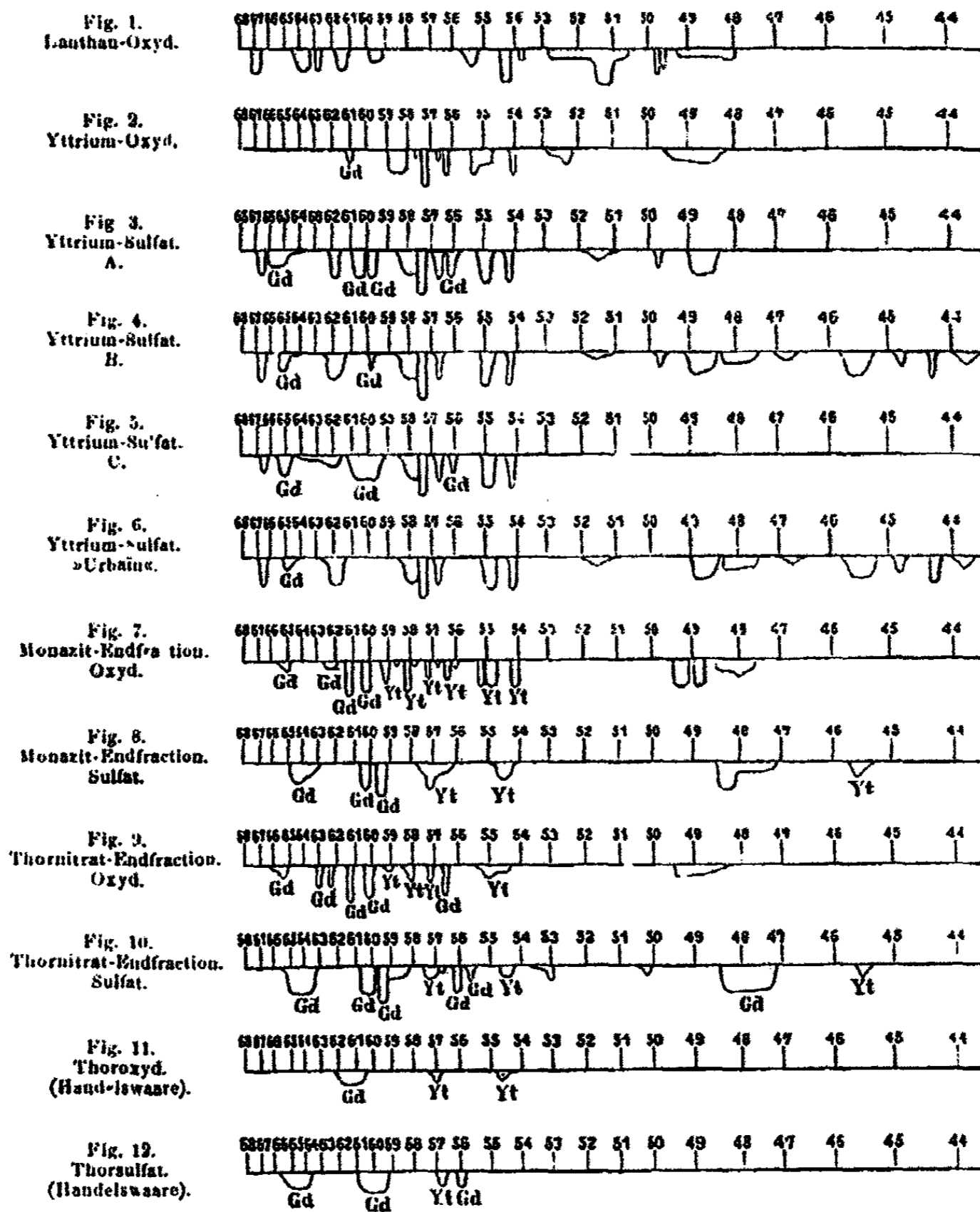
Unsere abgelesenen Werthe sind folgende:

| $\lambda \mu \mu$ | | |
|-------------------|--------|--------------------|
| 672—664 | roth | |
| 644—631 | » | |
| 629—626 | » | |
| 617—611 | » | |
| 599—592 | orange | |
| 556—551 | grün | |
| 543—540 | » | scharfe Linie |
| 537—535 | » | lichtschwach |
| 528—515 | » | breites Band |
| 515—510 | » | höchste Helligkeit |
| 510—506 | » | lichtschwach |
| 499—498 | blau | |
| 496—495 | » | lichtschwach |
| 492—480 | » | verschwommen |

Ueber das Spectrum des wasserfreien Lanthansulfates

können wir ganz sichere Angaben noch nicht machen, da auf verschiedenem Wege erhaltene Präparate ein etwas abweichendes Verhalten zeigten. Eine sehr hübsche Erscheinung zeigte ein Salz, welches durch Umkrystallisiren nach Bunsen's Methode von den bunten Erden befreit worden war: beim ersten Auffallen der Kathodenstrahlen leuchtete dasselbe in schön hellrothem Lichte, welches nach kurzer Zeit — etwa 30 Secunden — verschwand und einer grünen Luminescenz Platz machte. Ein anderes, nach Auer von Welsbach's Methode dargestelltes Präparat leuchtete dauernd lichtrothbraun, und sein Spectrum bestand aus einem Band im Orange von λ 612— λ 581 und einem continuirlichen Schein im Grün, in dem sich Linien bei λ 544 und λ 503 schwach abhoben. Der beim ersterwähnten Präparat beobachtete Wechsel in der Farbe wird ohne Zweifel durch die beim Auffallen der Kathodenstrahlen auftretende Wärme bedingt, da das Phänomen nach kurzem Unterbrechen des Stromes wieder auftrat und beliebig oft hervorgerufen werden konnte.

Von allen uns zur Verfügung stehenden Lanthanpräparaten zeigte eine concentrirte Nitratlösung in 30 cm langer Schicht noch ein schwaches Praseodymspectrum; es dürfte auch schwierig sein, ein Lanthan zu bekommen, welches diese Probe auf Reinheit besteht, während es bekanntlich leicht gelingt, ein ganz farblos erscheinendes Präparat, das im Reagensrohr keine Spur vom Spectrum mehr zeigt, darzustellen. Wir hoffen, später die Spectra der Lanthansalze eingehend untersuchen zu können; augenblicklich sind wir durch andere Arbeiten so in Anspruch genommen, dass wir diese voraussichtlich schwierige Untersuchung verschieben müssen.



Das Luminescenzspectrum vom
Yttriumoxyd

haben wir in Fig. 2 der Tafel skizzirt. Unsere Beobachtungen stimmen im Wesentlichen mit denen von Crookes¹⁾ überein, nur hat derselbe die schwache, aber deutliche Linie λ 563.5 nicht gesehen und die schwer zu messenden, auch wenig interessanten Banden im Blau ver-

¹⁾ Philos. Transactions 174b, 914.

nachlässigt. Unsere Präparate leuchteten schön citronengelb und intensiv genug, um genaue Messungen ausführen zu können; offenbar brachten wir unsere Oxyde zu besserem Leuchten als Crookes, der von seiner Ytria sagt, »it phosphoresced with feeble intensity, the light being about one twentieth of that given by the ignited sulphate under similar conditions«. Allerdings erzielten auch wir mit den Sulfaten immer eine viel intensivere Phosphorescenz und besser charakterisirte Spectra als mit den Oxyden. Unsere Messungen ergaben Folgendes:

| $\lambda \mu \mu$ | |
|-------------------|---|
| 610 | roth, schwache Linie |
| 592—580 | orange, Band |
| 578—572 | citronengelb, Hauptlinie |
| 564—563 | grün, schmale Linie (zuweilen in 2 aufgelöst) |
| 555—547 | » helles Band |
| 540 | grüne Linie |
| 524 | Maximum eines schwachen Bandes |
| 495—485 | diffus leuchtende Bande. |

Wir erhielten von Yttriumoxyden in verschiedenen Stadien der Reinheit fast identische Spectren; ein kleiner Gehalt an Erbinerde, Didymoxyd, ja selbst Gadoliniumoxyd ändert das Spectrum kaum merklich¹⁾; es ist daher das Oxyd nicht zu empfehlen, wenn man den Fortschritt einer Fractionirung verfolgen oder ein Präparat auf Reinheit untersuchen will. Dazu eignen sich viel besser

die Sulfate der Yttererden,

mit denen wir uns wegen ihrer grossen Wichtigkeit als analytisches Hilfsmittel sehr eingehend beschäftigt haben; Fig. 3—6 sind Zeichnungen einiger besonders interessanter Präparate. Bei den Fractionirungen, die von Hrn. Postius im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, dienten als Ausgangsmaterial 2 kg käufliches Yttriumoxyd; dieses Rohmaterial wurde gereinigt durch folgende Operationen: 1. Fällen der schwach basischen Erden mit Ammoniak; 2. Umkrystallisiren der Formiate, um einen Theil des Erbiums zu entfernen; 3. Fällen der Dichromate durch Kaliumchromat nach der von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit R. Böhm ausgearbeiteten Methode²⁾,

¹⁾ In Urbain's Ytria fehlt die schwache Linie λ 610, die, wie wir unten zeigen werden, dem Gadolinium angehört.

²⁾ Diese Berichte 23, 42. Bei dieser Gelegenheit möchte ich ein Versehen berichtigen, das uns bei unserer damaligen Publication untergelaufen ist. Die Chromatmethode zur Reindarstellung der Ytria ist in ähnlicher Form, wie wir sie benutzten, schon vor 4 Jahren von Moissan und Étard zu dem-

und 4. erneuertes Fractioniren mit Ammoniak. Auf die Einzelheiten des Verfahrens, über welche Hr. Postius später berichten wird, können wir hier nicht eingehen; wir verfolgen hier nur den Zweck, festzustellen, welche Linien im Spectrum dem Yttrium- und welche dem Gadolinium-Sulfat eigenthümlich sind, um über diesen Punkt einigermaassen Klarheit zu schaffen.

Von den Diagrammen bezieht sich das mit *A* bezeichnete auf ein Präparat, welches aus dem Rohmaterial durch Behandeln mit Ammoniak und dann mit Ameisensäure erhalten war und im Reagensglas, also in 1.5 cm dicker Schicht noch schwach das Erbium- und Neodym-Absorptionsspectrum zeigte. Fig. 4, Präparat *B*, wurde aus *A* nach der Chromatmethode gewonnen und zwar ist es die letzte von ca. 20 Fällungen; es zeigte im Reagirglas keine, in 30 cm dicker Schicht noch schwache Absorptionsstreifen, die vom Erbium herrührten. Präparat *C* ist aus *B* in der Weise dargestellt, dass zu einer Lösung so lange Ammoniak geträpelt wurde, bis die Absorptionsstreifen auch in 30 cm langer, concentrirter Lösung nicht mehr sichtbar waren, und in Fig. 6 endlich haben wir das Luminescenzspectrum vom Sulfate einer Ytria abgebildet, die von Hrn. Urbain nach seiner Methode — Umkrystallisiren der äthylschwefelsauren Salze und Fällen mit Ammoniak — dargestellt war und noch ganz geringe Mengen Erbinerde enthielt. Wir möchten nicht unterlassen, Hrn. Urbain an dieser Stelle für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit der er uns seine Präparate zur Verfügung stellte, unsern Dank auszusprechen.

Diese vier Präparate nun, die alle ein schon ziemlich reines Yttrium enthielten, zeigten sich schon in der Farbe der Luminescenz verschieden; es leuchtete nämlich

- A* blendend weiss,
- B* citronengelb,
- C* schön blassrosa und endlich
- Urbain's Präparat wiederum citronengelb.

Wir sehen hier von den verschwommenen, schwer zu messenden Banden im Blau jenseits λ 520 einstweilen ab; auch Crookes hat ja dieselben vernachlässigt, und beschäftigen uns nur mit den gut messbaren Linien im Roth, Gelb und Grün. Dieselben zerfallen, wie aus den Zeichnungen hervorgeht, in zwei Gruppen: Die eine, aus sieben Linien bestehende, ist unveränderlich und tritt in allen Präparaten

selben Zwecke angewendet worden, welche die Sulfate der Erdgemische mit Kaliumchromat fractionirten. Die Beschreibung befindet sich in einer Abhandlung der genannten Autoren über Carbide seltener Erden (Compt. rend. 122, 573).

mit gleicher Intensität auf¹⁾, die andere dagegen, vier Linien umfassend, ist veränderlich und verschwindet in Fig. 6, dem Urbain'schen Präparat, vollständig. Diese letzteren vier Banden haben sich als zusammengehörig erwiesen; wir stehen nicht an, sie dem Gadoliniumsulfat zuzuschreiben und haben sie deshalb in den Diagrammen auch mit Gd bezeichnet. Sie sind nämlich offenbar mit denjenigen identisch, welche Crookes ursprünglich dem Samarium²⁾ zuschrieb. Später zeigte Bettendorff³⁾ — und wir können dies bestätigen, dass dem reinen Samarium kein Luminescenzspectrum zukommt; andererseits wurden die fraglichen Linien von Crookes in Marignac's Erde Y α wiedergefunden⁴⁾, und das ist unser heutiges Gadoliniumoxyd. Zwar vermissen wir in unserm Spectrum vollständig die bekannte orangerothe Linie λ 609.4, welche von Crookes als »anomalous line« bezeichnet wurde, und, wie ihr Name andeutet, den Chemikern schon viel Kopfzerbrechen verursacht hat. Allein es trat auch bei Crookes in den Mischungen von Gadolinium-, Yttrium- und Calcium-Sulfat, die er herstellte, diese Linie völlig zurück, wie aus den Fig. 12 und 14—18 auf Seite 718 und 719 der Phil. Trans. Vol. 176 hervorgeht. Diese Gadoliniumsulfatlinien sind nun nach unserer Fig. 3 die folgenden:

λ 661 - 647 roth,
 λ 610 - 600 orange,
 λ 600 - 596 »
 λ 568 - 557 grün.

Ihnen entsprechen im Spectrum einer Crookes'schen Mischung von $\frac{1}{3}$ Ca, $\frac{1}{3}$ Yt und $\frac{1}{3}$ Gd die folgenden:

λ 604 — 600 orange,
 λ 597.6 - 594.5 »
 λ 561 grün.

Die Uebereinstimmung ist keine exacte; es liegt dies wohl daran, dass Crookes seine Messungen nicht unmittelbar, sondern in Zeichnungen mitgetheilt hat, wodurch leicht kleine Ungenauigkeiten entstehen. Gar nicht scheint aber ein Band im Roth λ 646—630 mit dem von uns an seiner Stelle beobachteten λ 661—647 übereinzustimmen. Dasselbe Band, nur schmaler, nämlich λ 644—641, findet

¹⁾ vorausgesetzt, dass dieselben entweder gar keinen oder die gleiche Menge Gyps enthalten.

²⁾ On radiant matter spectroscopy. 2. Abhdl. Phil. Trans. Vol. 176, 1885.

³⁾ Ann. d. Chem. 263, 173.

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. 40, 1886, p. 236.

sich auch in der Zeichnung, die Crookes¹⁾ von dem Spectrum von Marignac's Erde Y_a (= Gadolinerde) gegeben hat. Dagegen findet sich nun wieder in Crookes' Zeichnung des Yttriumsulfatspectrums²⁾ ein schwaches Band λ 653–645, das nicht dem Yttrium angehört und mit dem entsprechenden mit Gd bezeichneten unserer Fig. 4 übereinstimmt. Nach allen diesen Thatsachen war zu vermuthen, dass es sich hier um ein breites, nicht sehr helles und wenig scharf concurirtes rothes Band handelt, das etwa von λ 660–630 sich erstreckt und von dem je nach Umständen bald mehr die rechte, bald mehr die linke Seite in die Erscheinung tritt. Und in der That zeigen die Gadolinium-reichen Sulfate der Fig. 8 und Fig. 10 ein breites Band von λ 655 bis λ 632.

Unsere Untersuchungen haben demnach folgendes Resultat ergeben:

Ein durch etwa fünfzigmaliges Fractioniren mit Ammoniak und etwa ebenso oft wiederholtes Umkrystallisiren der Formiate vom grössten Theil des Erbiums befreites Yttererdenmaterial liefert als Sulfat ein Luminescenzspectrum, in welchem sowohl die Yttrium- als auch die Gadolinium-Linien sehr scharf auftreten. Unsere mehrfach wiederholten Messungen ergaben folgende Wellenlängen:

¹⁾ Proc. Roy. Soc. l. c. Anm.: Die Linien dieses Spectrums gehören theils dem Gd, theils dem Yt an. Abgesehen davon, dass anomaler Weise die citronengelbe Yttrialinie λ 578 nicht entwickelt ist, erweist sich dasselbe als identisch mit dem Spectrum Fig. 9 auf Seite 716 der Phil. Trans. Vol. 176, welches durch Mischung von 39 Theilen Gd mit 61 Theilen Yt erhalten worden ist. Vergl. Crookes, Die Genesis der Elemente, 2. deutsche Aufl. von W. Preyer 1895, pag. 15. Die Linien der von Crookes untersuchten Erde Marignac's, Y_a , und diejenigen unserer Fig. 3 entsprechen sich folgendermaassen:

| Y_a | Fig. 3. | chemischer Ursprung. |
|--------------------|-----------------------|----------------------|
| 644.6–641.5 | 661–647 ^{*)} | Gd |
| 618.9 | 620 | Yt |
| 609.4 | — | Gd |
| 604 ^{**)} | 606 | Gd |
| 597 | 597 | Gd |
| 567.6 | 566 | Yt |
| 561.3 | 560 | Gd |
| 549.5 | 549 | Yt |
| 540.6 | 541 | Yt |

^{*)} = λ 655–632 unserer Fig. 10.

^{**)} von Crookes zwar in die Figur eingetragen, aber unter den Messungen nicht gesondert aufgeführt.

³⁾ Phil. Transact. 174 b, 914.

| λ, μ | Bemerkungen | Zugehörigkeit |
|----------------|-------------------------|---------------|
| 669—661 | roth | Y |
| 661—647 | » | Gd |
| 628—615.5 | » | Y |
| 610—600 | orange | Gd |
| 600—594 | » | Gd |
| 585—575 | » | Y |
| 573 | gelbe Hauptlinie | Y |
| 568—565 | schmales grünes Band | Y |
| 563—557 | » | Gd |
| 552—546 | sehr helles grünes Band | Y |
| 542—540 | grün | Y |
| 516 | » verschwommen | ? |
| 498 | blaugrüne Linie | Y |
| 490.5—484 | » Bande | Y |

Zerlegt man ein solches Material durch Fällern mit Kaliumchromat in ca. 20 Fractionen, so ist in den letzten Fällungen, die nur noch Spuren von Erbinerde enthalten, auch das Gadolinium zum grössten Theil verschwunden; das Spectrum zeigt nur noch eine Andeutung der Linien bei λ 652 und λ 598. Fällt man dann mit Ammoniak, so erhält man zum Schluss eine völlig erbiumfreie Flüssigkeit, in welcher jedoch merkwürdigerweise das Gadolinium wieder angereichert ist, wie man aus unserer Fig. 5 deutlich ersehen kann. Bemerkenswerth ist noch, dass diese gar kein Absorptions-Spectrum mehr zeigende Endfraction aus 55 g Oxyden bestand, und, wie erwähnt, aus 2 kg Rohmaterial gewonnen waren.

In dem uns von Hrn. Urbain übersandten, schwach kalkhaltigen und in sehr dicker Schicht andeutungsweise zwei Absorptionsbanden des Erbiums zeigenden Präparat konnten mit Hilfe der Kathodoluminescenz nur Spuren von Gadolinium entdeckt werden.

In Fig. 4 und Fig. 6 sind im blauen Theil des Spectrums eine Anzahl Banden gezeichnet, die in Fig. 3 und 5 weggelassen wurden, weil sie dort zur Messung zu schwach waren. Es sind die Folgenden:

- λ 482—475 blau,
 - λ 467.5 » , schwach,
 - λ 457.5—452 violet, stark,
 - λ 449 —447 »
 - λ 442 Linie »
 - λ 437 Max. eines Bandes.
- Es sind sämmtlich Yttrium-Linien.

Unsere bisherigen Diagnosen bezüglich der Spectrallinien des Gadoliniums finden ihre Bestätigung und Vervollständigung in den

Spectren sehr gadoliniumreicher Fractionen,

die wir in Fig. 7—10 vorführen. — Nachdem der Befund am Yttriumsulfat C (Fig. 5) ergeben hatte, dass das Gadolinium in den Endlaugen sich anreichert, untersuchten wir zwei, mit Kalilauge ausgefüllte, Endfractionen, von denen die eine (Fig. 7 und 8) aus einem Monazit- und Cerit-Material, die andere (Fig. 9 und 10) aus dem Thornitrat des Handels herrührte. Vorher waren diese Materialien bis zur Erschöpfung mit Kaliumchromat gefüllt worden. Die Endfraction des Monazitmaterials wurde von Hrn. R. Böhm mit Hilfe der Chromsäuremethode im hiesigen Laboratorium abgeschieden.

In beiden Präparaten herrschte nun in der That das Gadolinium bedeutend vor und trat das Yttrium stark zurück, am meisten in der Thornitrat-Endfraction.

Die citronengelbe Yttrialinie verliert bei ihrer zunehmenden Schwächung zugleich die Schärfe ihrer Contur und wird in der Farbe scheinbar mehr grün; interessant ist auch, wie das orangefarbene Yttriumband sich in mehrere Linien auflöst (vergl. Fig. 7), die dann an Zahl und Stärke abnehmen (vergl. Fig. 9).

Hier folgen die Messungen:

1. Die Oxyde.

| Farbe | Fig. 7. Monazit-Endfraction. Luminescenz rosa | chemischer Ursprung | Fig. 9. Thornitrat-Endfraction Luminescenz purpurroth |
|--------|---|------------------------|---|
| roth | λ 651 Max. eines schwachen Bandes | Gd | λ 661—651 |
| » | 626—619 schwach | Gd | 632—628 625—619 |
| » | 614—610 Hauptlinie | Gd | 614—610 Hauptlinie |
| orange | 605—600 | Gd | 605—600 |
| » | 596—591 | Y | 596—590 schwach |
| » | 586 schwach | Y | 585—579 |
| » | 582—580, scharf. hell | | |
| » | 578 schwach | | |
| gelb | 573—572 | Y | 573—572 |
| grün | 567 schwach | Gd | 566—564, hell |
| » | 564—563 | Y | |
| » | 552.5—551 | Y | 556—543, Schein |
| » | 551—546 | | |
| » | 543—540 | | |
| blau | 495—491 | Y (und Gd?) | 495—480 |
| | 489.5—487 | | |
| | 485—478 | | |

Bemerkung: Gd λ 565 und Y λ 563.5 liegen dicht neben einander und können leicht verwechselt werden.

2. Die Sulfate.

| Farbe | Fig. 8. Monazit-Endfraction. Luminescenz rosa. | chemi- scher Ursprung | Fig. 10. Thornitrat-Endfraction. Luminescenz feuerroth. |
|----------|--|-----------------------------|---|
| roth | λ 648—639 | Gd | λ 655—632 |
| orange | 606—600 | Gd | 607—600 |
| » | 598—592 hellste Linie | Gd | 598—592 hellste Linie |
| » | | Gd | 592—581 |
| gelb | 578—561 Band | Y | 575—568 |
| gelbgrün | Maximum bei λ 572 | Y | 567 schwach |
| grün | | Gd | 563—559 scharf, hell |
| » | | Gd | 558—555 |
| » | 547—541 | Y | 546—541 |
| » | | Gd | 535—529 schwach |
| » | | Gd | 503 schwach |
| blau | 485—471 | Gd | 485—471 |
| violet | 455 Max. eines schmalen Bandes | (und Y?) Y | 455 Max. eines schwachen Bandes |

Bemerkung: Da das blaue Band λ 485—471 in dem fast Gd-freien Yttriumsulfat der Fig. 6 ebenfalls, wenn auch weniger kräftig, auftritt, so ist es möglich, dass es sowohl dem Gd wie dem Y angehört; mit anderen Worten, dass die beiden Spectren sich hier überdecken.

Ueber das Spectrum des Gadoliniumoxydes existiren Angaben von Bettendorff¹⁾. Er beschreibt ein schwaches Band bei λ 628.2 und eine intensive Linie bei λ 609.4. Diese mögen den λ 632—628 und λ 614—610 unserer Figur 9 entsprechen. Die schwachen Linien, welche er ausserdem beobachtete, gehören sämmtlich der Yttria an, was zwar Bettendorff nicht aufgefallen zu sein scheint, aber sowohl aus einem Vergleich seiner Zahlen mit den Zeichnungen von Crookes, als auch mit unseren Messungen ohne Weiteres sich ergibt.

Es ist sehr bedauerlich, dass Benedicks, der vor Kurzem eine hochinteressante Untersuchung über das Gadolinium²⁾ veröffentlichte, sich durch die Schlussfolgerungen von Lecoq de Boisbaudran hat abhalten lassen, seine Präparate auf Luminescenz zu untersuchen. Er ist offenbar der Meinung, dass die Luminescenz der seltenen Erden nur durch »Verunreinigungen« hervorgerufen wird, deren Art man noch nicht bestimmen kann. Darauf ist vor Allem zu erwidern, dass Präparate, die nachweislich kein Lanthan, Yttrium oder Gadolinium enthalten, auch kein Luminescenzspectrum liefern, welches in einzelne Linien aufgelöst werden kann, woraus doch unmittelbar zu schliessen

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 382.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 313.

ist, dass jene Spectren von den erwähnten Erden hervorgerufen werden. Allerdings sind diese Spectren, je nach der Natur der Verbindung, oft völlig verschieden; die Oxyde zeigen andere Erscheinungen als die Sulfate, diese wieder andere als die Phosphate u. s. f. Es erinnert dies an die Absorptionsspectren von den Salzen der bunten Erden, welche ja auch, je nach der Natur der Säure, völlig von einander verschieden sein können¹⁾. Ueberhaupt besteht zwischen beiden Erscheinungen ein gewisser Zusammenhang insofern, als sie sich gegenseitig auszuschliessen scheinen. Ein Theil der sogenannten seltenen Erdmetalle liefert Salze, die ein Absorptionsspectrum zeigen und Oxyde, welche die merkwürdige, bei keinem anderen festen Körper beobachtete Eigenschaft haben, in weissglühendem Zustande ein Licht auszusenden, dessen Spectrum nicht continuirlich ist, sondern aus Linien und Banden besteht. Alle diese Oxyde von Neodym, Praseodym, Samarium, Erbium, Holmium u. s. w. reagiren nicht auf Kathodenstrahlen, wie wir uns an einer ganzen Reihe von Präparaten überzeugt haben; sie beeinträchtigen oder vermindern vielmehr die Luminescenz der farblosen Erden, wenn sie denselben in hinreichender Menge beigemischt sind. Umgekehrt liefern diejenigen Oxyde, die ein Absorptions- und Emissions-Spectrum unter den oben bezeichneten Bedingungen nicht geben, schöne Kathodoluminescenzspectra.

Es ist, um auf die oben angeregte Frage zurückzukommen, auch zuzugeben, dass gewisse Verunreinigungen die Luminescenzspectren in merkwürdiger Weise beeinflussen, das Leuchten verstärken, schwächen oder ganz verhindern, die Wellenlänge der Banden verändern u. a. m²⁾. Kalk und Gyps spielen z. B. eine grosse Rolle, insofern ein Zusatz dieser Substanzen die Leuchtkraft der Yttriapräparate auf das 10—20-fache erhöht und das Auftreten von Linien verursacht, die man an reinen Präparaten nicht wahrnimmt. Es ist anzunehmen, dass die beim Fractioniren beobachteten Aenderungen im Spectrum oft durch Beimengungen, die aus den benutzten Glasgefässen herrühren, hervorgerufen werden. Deshalb darf man aber nicht glauben, dass jene Verunreinigungen die eigentlichen Ursachen der Erscheinung, die »Lichtträger«, sind, wenn wir uns so ausdrücken dürfen. Die Luminescenz einer Kalk-Yttria-Mischung ist für das Yttrium, nicht für das Calcium charakteristisch.

Fig. 11 und 12 sind die Spectren des Oxyds und Sulfats jenes Thornitrats, aus dem wir das Oxyd der Fig. 9 ausfractionirten. Diese Spectren waren naturgemäss sehr schwach, doch liessen sie, wie unsere Figuren zeigen, Yttrium und Gadolinium noch deutlich

¹⁾ Siehe Muthmann und Stützel, diese Berichte 32, 2659.

²⁾ Vergl. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 529.

erkennen. Die im käuflichen Thorinitrat enthaltene Menge dieser Erden schätzen wir auf nicht unter 1‰, da wir aus 900 g Thorinitrat = 321 g ThO_2 0.53 g des Oxyds der Fig. 9 bekamen und dieses ausser Yttrium und Gadolinium nur noch eine geringe Menge Calcium enthielt. Die Luminescenz des Thoroxyds Fig. 11 war lila, diejenige des Sulfats (Fig. 12) blassrosa. Das reine Thoroxyd und Thorsulfat leuchten hellblau, haben aber keine Linien im Spectrum. — Bei der Betrachtung so schwacher Spectren können Gaslinien störend wirken und zwar hauptsächlich die gelbe und grüne Quecksilberlinie (λ 577 bzw. λ 546), sowie die Wasserstofflinien H_α , H_β und H_γ .

Zum Schluss noch einige Bemerkungen zu den Arbeiten von Lecoq de Boisbaudran. Derselbe hat in manchen seiner Yttriapräparate die so markante gelbe Linie λ 578 vermisst, während er in anderen nur diese (und eine gewisse blaue bei λ 476.5) wahrnahm. Daraus hat er nun auf die Zerlegbarkeit der Yttria geschlossen¹⁾ oder genauer: er nahm an, dass neben der eigentlichen Yttria, die nicht leuchten soll, zwei unbekannte Elemente, Z_α und Z_β , vorhanden seien, denen die respectiven Spectren zuzuordnen wären. Es kann aber die citronengelbe Linie unter Umständen, die noch aufzuhellen wären, sicherlich ausbleiben; auch Marignac's Y_α , das zweifellos stark yttriumhaltig war, zeigte ja, wie wir oben gesehen haben, die gelbe Linie nicht. Wir sind im Begriff, diese Sache weiter zu verfolgen, glauben aber nach den bisher gemachten Erfahrungen das Endresultat mit ziemlicher Bestimmtheit voraussagen zu können: es sind Fremdkörper, und zwar wahrscheinlich bunte Erden, welche die Entwicklung der Linie beeinträchtigen. Speciell das Neodym, welches als Oxyd, Sulfat, Phosphat etc. an der Stelle der gelben Yttriumlinie im auffallenden Lichte einen starken Absorptionsstreifen zeigt, wird hier wohl die Ursache sein. Und was das Auftreten der citronengelben Linie allein in manchen Präparaten von Lecoq de Boisbaudran anbelangt, so liegt das wahrscheinlich nur am schwachen Leuchten. Unser rohes Ausgangsmaterial (käufliche Yttererde) zeigte beispielsweise nur eine Luminescenz, ähnlich wie Calciumsulfat + $\frac{1}{100000}$ Yttriumsulfat, d. h. es war mit Bestimmtheit nur die gelbe Linie zu sehen. Wenn weiter der genannte Forscher daraus, dass seine Yttria immer schwächer leuchtete, je reiner sie war, den Schluss ziehen will, die Luminescenz rühre überhaupt nicht von der Yttria her²⁾, so steht diesem Argument die Erfahrung gegenüber, dass ein Zusatz von Kalk oder ähnlichen an und für sich continuirlich leuchtenden Substanzen nöthig ist, um die Luminescenz der Yttria kräftig zu entwickeln; dies ist ja von Crookes, der die Ansicht Lecoq de Boisbaudran's niemals getheilt hat³⁾, in seinen

¹⁾ Compt. rend. 102, 899.

²⁾ Compt. rend. 101, 591.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 55, 272.

beiden Abhandlungen »on radiant matter spectroscopy« genügend erörtert worden. Es wird ja wohl durch diese Complicationen der Werth der Luminescenz als analytische Methode einigermaassen beeinträchtigt, aber deshalb bleibt sie doch ein unschätzbares Orientierungsmittel für die farblosen, seltenen Erden, wie uns ein besseres bis jetzt nicht zur Verfügung steht.

Crookes will in seiner dritten grossen Abhandlung über seltene Erden (*Journal of the chemical Society* 1889, Vol. LV) in dem, was wir Yttrium und Gadolinium heissen, elf Componenten erkennen, die er mit G_a bis G_e und S_z bezeichnet. Er kommt zu diesem Resultat durch Vergleich der Luminescenz-Spectren von über 1000 Fractionen der Erden des Samarskites. Die Spectren sind zusammengestellt in der Tafel Fig. 28, A bis S, der genannten Abhandlung. Die daselbst abgebildeten Linien und Banden stimmen mit den unserigen zwar überein, zeigen aber eine mehrfache Unabhängigkeit von einander, während wir an unseren Präparaten nur eine einfache constatiren können, was das Hauptergebniss unserer Untersuchungen ist.

Ohne hier weiter zu erwägen, in wie weit die Crookes'sche Interpretation Anspruch auf Strenge machen kann, wollen wir zur Orientirung bei künftigen Forschungen nur kurz die Differenzen zwischen unseren Befunden und denen von Crookes einzeln namhaft machen:

Crookes lässt den weniger brechbaren Theil unseres rothen Bandes λ 655—632, nämlich bei ihm Mitte λ 647, zugleich abnehmen mit unserem rothen Band λ 625—613, bei ihm Mitte λ 619 (siehe Fig. 28, A bis H). Unsere Präparate lehren das Umgekehrte. — Die Linie λ 609 (anomalous line), welche, wie Crookes sagt, zwar in den Samarskiterden vorhanden ist, aber in den Gadoliniterden fehlt, haben wir nicht beobachtet. — In den Orange-Banden, Mitten λ 603 und λ 597, herrscht zwischen Crookes und uns Uebereinstimmung. — Die beiden grünen Linien λ 568 und λ 563 (bei uns λ 568—565 und λ 563—559) treten bei Crookes im Allgemeinen zusammen auf, während bei uns die Eine abnimmt, wenn die Andere zunimmt. Die Erste (λ 568) ist bei uns voll entwickelt in einem Präparat, das sonst etwa der Fig. 28, O (Crookes), wo sie gänzlich fehlt, entsprechen würde, und sie verschwindet zusammen mit der citronengelben Linie, während sie bei Crookes darüber hinausgeht. Die Zweite (λ 563) verschwindet bei uns nur wenig früher, als die letzten Reste der Orange-Banden, bei Crookes viel früher. — Die beiden hellen grünen Banden λ 550 und λ 541 verschwinden bei uns mit der citronengelben, sogar eher früher, bei Crookes gehen sie darüber hinaus. — Den blauen Theil des Spectrums hat Crookes in seiner Fig. 28 nur fragmentarisch behandelt. Er spricht von einem doppelten blauen Band, dessen Mitte er zu λ 482 angiebt. Dasselbe lässt er

mit der citronengelben Linie auftreten und anwachsen. Nach unseren Befunden gilt dies nur für den links von λ 482 liegenden Theil des blauen Bandes, während der rechte mit den orangefarbenen Banden verknüpft erscheint.

Das Wesentliche ist, dass Crookes auf dem langen Wege seiner Fractionirung von seiner Ausgangsfraction Fig. 28, J, bis zu seinen Endfractionen A und S, welche unvollständige Gadolinium- und Yttrium-Spectren sind, nicht auf solche Fractionen stiess, welche mit unseren Fig. 6 (die Ytria Urbain's) und 10 (fast reines Gadolinium) übereinstimmen¹⁾.

München, anorganisch-chem. Laborat. der techn. Hochschule.

278. W. Muthmann und L. Stützel: Ueber Cerisulfate.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die meisten Salze des drei- und vier-werthigen Cers sind eingehend untersucht und ihrer Zusammensetzung nach genau bekannt; nur über die Cerisulfate liegen offenbar ungenaue Angaben vor, trotzdem diese Salze vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen sind: da uns sehr reines Cermaterial in grosser Menge zur Verfügung stand, glaubten wir diese Lücke ausfüllen zu sollen.

Es existiren nach den verschiedenen Angaben zwei verschiedene Salze, ein gelbes, dessen Zusammensetzung einfach ist, und ein rothes von complicirterer Formel. Mit der Analyse dieser Verbindungen haben sich beschäftigt Rammelsberg²⁾, Hermann³⁾, Zschiesche⁴⁾, Czudnowitz⁵⁾ und Jolin⁶⁾. Zschiesche erhielt durch Erhitzen von Cerdioxyd mit überschüssiger Schwefelsäure hauptsächlich ein gelbes, beim Behandeln von überschüssigem Cerdioxyd mit einem Gemisch gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser auf dem Wasserbade vorwiegend ein rothes Salz. Nach anderen Angaben soll aus der Lösung zuerst ein rother, in hexagonalen Prismen krystallisirender Körper, dann ein gelbes Salz entstehen.

¹⁾ Das von Crookes kürzlich entdeckte Victorium zeigt nur im Ultraviolet Luminescenzstreifen und tangirt daher unsere Untersuchung nicht, die auf den sichtbaren Theil des Spectrums beschränkt war.

²⁾ Pogg. Ann. 108, 45.

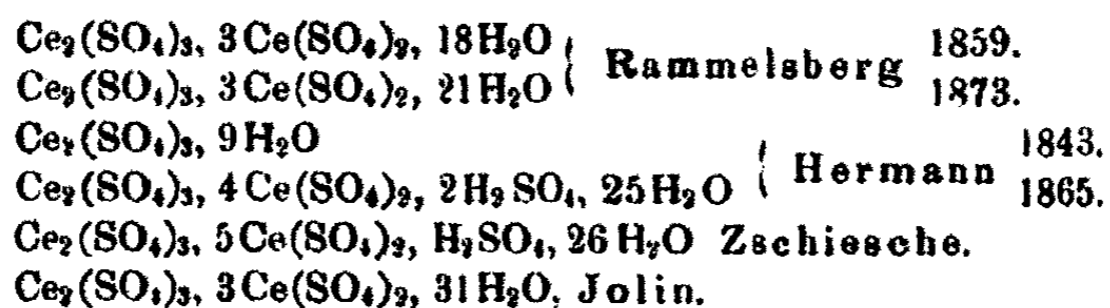
³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 92, 149.

⁴⁾ ebenda 107, 80.

⁵⁾ ebenda 80, 18.

⁶⁾ Bull. soc. chim. [2] 21, 536.

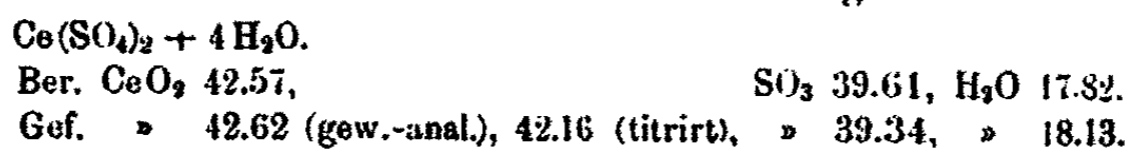
Für Letzteres findet sich die Formel $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ angegeben, während für Ersteres folgende Formeln sich finden:



$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3, 2\text{Ce}(\text{SO}_4)_2, 24\text{H}_2\text{O}$ hält Mendelejeff¹⁾ für die wahrscheinlichste Formel.

Wir gingen bei unseren Versuchen von einem sehr reinen Ceriammoniumnitrat aus, welches bei der Verarbeitung von Bastnäs-Cerit gewonnen und durch fünfmaliges Umkrystallisiren gereinigt worden war. Dasselbe wurde mit Ammoniak gefällt und das Hydroxyd nach völligem Auswaschen in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die tiefbraunrothe Lösung eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Dabei wurde immer das gelbe Salz zuerst erhalten und dann erst, aber nicht aus allen Lösungen, schossen grosse, rothbraune Krystalle an. Das Ersteres löste sich in wenig Wasser mit rein gelber Farbe auf, während das rothe Salz von reinem Wasser sofort unter Abscheidung basischer, unlöslicher Verbindungen zersetzt wurde.

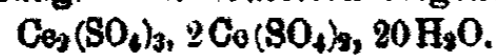
Die Analyse des gelben Salzes bestätigte die oben angegebene Formel $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; dasselbe ist ein normales Cerisulfat, wie aus den gewichtsanalytischen Bestimmungen sowohl als auch aus den Titrirungen mit Jodkalium und Thiosulfat sich ergab:



Bei den Untersuchungen des rothen Salzes wurde grosse Sorgfalt auf möglichste Reinheit des Analysenmaterials verwendet und namentlich darauf geachtet, dass den derben rothen Prismen keine Spur der in feinen, gelben Nadeln krystallisirenden gelben Substanz beigemischt war. Auch hier wurde das Cer sowohl gewichtsanalytisch als auch titrimetrisch — durch Eintragen der abgewogenen Substanz in saure Jodkaliumlösung und Titriren des ausgeschiedenen Jods — bestimmt, wobei sich regelmässig ergab, dass nur halb soviel Jod freigemacht wurde, als der Fall gewesen wäre, wenn sämtliches Cer in der vierwerthigen Form vorgelegen hätte. Es geht daraus hervor, dass das Salz das Metall in der Ceri- und in der Cero-Form zu gleichen Theilen enthält.

¹⁾ Ann. d. Chem. 168, 48.

Das Trocknen des Salzes wurde möglichst sorgfältig zwischen Fließpapier bewerkstelligt, doch ist es sehr schwierig, alle anhaftende Schwefelsäure zu entfernen; daher auch der Gehalt an Schwefelsäure, den einige Autoren angeben, und die übrigens nur geringfügigen Abweichungen unserer Analysenresultate von der berechneten Zusammensetzung. Wir erhielten folgende Zahlen:



Ber. CoO_2 43.21, SO_3 35.18, H_2O 22.61 (— O 1.0).

Gef. » 42.12, 41.79 (gew.-anal.), » 35.42, » 21.37.

» » 21.53, 20.59 (titirt)

Es liegt also hier ein Doppelsalz von Cero- und Ceri-Sulfat vor, wie Mendelejeff ganz richtig vermuthete; sehr auffallend ist die tiefrothbraune Farbe des Körpers, während doch die reine Ceri-Verbindung gelb, die Ceroverbindung völlig farblos ist. Auch die Unbeständigkeit in wässriger Lösung ist bemerkenswerth, die bei den Componenten nicht beobachtet wird.

Da bei einer ganzen Reihe von Krystallisationen weitere Salze nicht erhalten wurden, so dürften die oben beschriebenen die einzigen, bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähigen Verbindungen dieser Art sein.

279. W. Muthmann und E. Schröder: Einige Beobachtungen über Cyanselenverbindungen.

(Eingeg. am 5. Juni: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Bei der Darstellung von reinem Selen mit Hülfe von Selencyankalium hatten wir Gelegenheit, die Bildungsweise der Verbindungen von Selen und Cyan näher zu studiren und namentlich die Methoden zur Darstellung einiger dieser Körper — die übrigens von Verneuil schon sehr eingehend bearbeitet worden sind — bedeutend zu vereinfachen. Von vornherein möchten wir bemerken, dass bei unseren Versuchen etwas wesentlich Neues sich nicht ergeben hat; wir haben die von Verneuil dargestellten Körper¹⁾ sämmtlich erhalten und bei der Analyse dieselben Resultate bekommen, wie dieser Forscher; wenn wir trotzdem einige von unseren Ergebnissen hier mittheilen, so geschieht dies wegen einiger unten näher zu beschreibender Reactionen des Cyantriselenids, die vielleicht für die organische Chemie von Interesse sein könnten. Bei der

Darstellung des Selencyankaliums,

das uns als Ausgangsmaterial diente, verfahren wir folgendermaassen:

¹⁾ Ann. chim. phys. 9, 326.

70 g reines (99-procentiges) Cyankalium wurden mit 79 g des käuflichen, fein gepulverten Selens innig gemengt und bei möglichst niedriger Temperatur zusammengeschmolzen. Die röthlich-grau gefärbte Schmelze wurde sodann unter zeitweisem Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit mit 40 ccm Wasser 3—4 Stdn. lang auf dem Wasserbade digerirt, bis die fein vertheilten Selenkügelchen völlig verschwunden waren; dann wurde unter Umrühren möglichst zur Trockne eingedampft und der Krystallbrei in 1 L absolutem Alkohol aufgelöst. Es bleibt eine geringe Menge Schlamm zurück, der aus Verunreinigungen des käuflichen Selens besteht. Durch die alkoholische Lösung wird 2 Stdn. lang Kohlensäure geleitet, filtrirt, der Alkohol abdestillirt und nach dem Erkalten die ausgeschiedene Krystallmasse von der Mutterlauge abgesaugt, welche Letztere bei einer neuen Darstellung wieder verwendet oder nochmals in gleicher Weise behandelt werden kann.

Wir erhielten auf diese Weise regelmässig 96—98 pCt. Ausbeute vom angewendeten Selen und ein völlig reines Präparat, was aus der Analyse hervorgeht:

KCNSe. Ber. Se 54.86, K 27.08.
Gef. » 54.77, » 27.23.

Früher pflegte man nach dem Vorschlage von Berzelius die Substanz durch Zusammenschmelzen von Selen mit gelbem Blutlaugensalz herzustellen; indessen verliert man dabei 10—20 pCt. von dem theuren Selen, das sich als Seleneisen in dem nach dem Auslaugen zurückbleibenden Schlamme vorfindet. Deshalb schlugen Schiellerup¹⁾ und nach ihm Kypke und Neger²⁾ vor, das käufliche Selen in Salpetersäure zu lösen, zur Trockne einzudampfen, die selenige Säure mit schwefliger Säure in der Kälte zu reduciren und das rothe, flockige Selen in 10-procentiger Cyankaliumlösung aufzulösen. Dann muss eingedampft und wie oben angegeben verfahren werden. Doch erleidet man auch nach dieser relativ complicirten Methode beim Trocknen des Selendioxydes kleine Verluste.

Darstellung von Cyantriselenid.

Dieser interessante Körper wurde von Kypke und Neger, sowie von Verneuil durch längere Einwirkung von Chlor auf eine 10-procentige Lösung von Selencyankalium erhalten; auch beim Einleiten von Stickdioxyd bildet sich das Product. Doch ist bei diesem Verfahren, besonders wenn man Chlor verwendet, die Ausbeute nur eine sehr geringe, etwa 5—10 pCt. der bezeichneten Menge; der

¹⁾ Ann. d. Chem. 109, 125.

²⁾ Ann. d. Chem. 115, 207.

grösste Theil des Selen bleibt als selenige Säure resp. Selenensäure in Lösung, während Chlorcyan entweicht. Eine viel bessere Ausbeute erhält man nach folgendem Verfahren: Das Selencyankalium wurde in einer flachen Glasschale ausgebreitet, mit ungefähr dem dritten Theil bis der Hälfte seines Gewichtes Wasser versetzt und auf dieses breiartige Gemenge unter ständigem Umrühren ein Gasstrom von Stickdioxyd geleitet, das durch Erhitzen von Bleinitrat dargestellt war. Zuerst wird die Masse roth und zwar unter Bildung einer Doppelverbindung von der Formel $C_3N_3Se_4K$, welche roth durchsichtige Krystalle mit blauem Flächenschiller bildet. Dieselbe ist schon von Verneuil untersucht und von uns neu analysirt worden. Die rothe Farbe bleibt ziemlich lange, um dann in Gelb überzugehen, wobei bedeutende Volumvermehrung eintritt. Gegen die Mitte der Operation wurde, um die Reaction zu beschleunigen, in kleinen Portionen rauchende Salpetersäure zugegeben, was starkes Aufschäumen bewirkte. Während der ganzen Dauer der Einwirkung entwickelt sich Cyan und Blausäure. Die Darstellung ist unter starker Eiskühlung vorzunehmen. Es ist dann rasch abzusaugen, schnell mit wenig destillirtem Wasser nachzuwaschen, da sonst leicht Zersetzung eintritt, und auf dem Thonteller über Schwefelsäure recht gut auszutrocknen.

Dieses Rohproduct besteht aus einem Gemenge von Cyantriselenid und Salpeter. Man entzieht demselben mit kochendem, reinstem Benzol das Cyantriselenid, das sich darin mit rothgelber Farbe löst und beim Erkalten in gelben Blättchen oder prismatischen, oft sternförmig verwachsenen Nadeln ausscheidet. Dieselben zeigen unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nicols lebhaft Interferenzfarben, eine Eigenschaft, die bei dem Rohproduct nicht beobachtet wurde, weil in diesem die Substanz in amorpher Form vorlag. Erhitzt, schmilzt sie bei 132° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die sich bei 148.5° unter Abscheidung von Selen zersetzt. Bei langsamem Erhitzen im Reagensrohr erhält man ein Sublimat, das aus unzersetztem Selenid und Selendioxyd besteht. In Wasser ist der Körper als solcher vollkommen unlöslich, vielmehr zersetzt er sich damit unter Abscheidung von Selen und Bildung von seleniger Säure. Er kann also auch nicht, wie Verneuil angiebt, sich daraus in Nadeln abscheiden. Die von diesem erwähnte Krystallisation erfolgt aus der Salpetersäure, Blausäure und Kaliumsalze enthaltenden Flüssigkeit. Die besten Lösungsmittel sind heisses Benzol und Chloroform; auch Schwefelkohlenstoff nimmt wenig davon auf. Nach unseren Erfahrungen ist zur Reinigung das Benzol allen anderen Lösungsmitteln bei weitem vorzuziehen, doch muss dasselbe mehrfach durch Ausfrieren von Verunreinigungen befreit werden, weil minimale Beimengungen eine Rothfärbung der Krystalle unter Abscheidung von Selen bewirken.

Um die Molekulargröße festzustellen, haben wir nach der Siedepunktmethode im Beckmann'schen Apparate nachfolgende Bestimmungen ausgeführt.

1. In Benzol.

| | |
|---|--------|
| Gewicht des Benzols . . . | 25.0 |
| » der Substanz . . . | 0.4195 |
| Erhöhung des Siedepunktes . | 0.155° |
| $M = 100.267 \cdot \frac{0.4195}{25 \cdot 0.155} =$ | 289. |

2. In Chloroform.

| | |
|--|--------|
| Gewicht des Chloroforms . . | 35.0 |
| » der Substanz . . . | 0.3513 |
| Erhöhung des Siedepunktes . | 0.130° |
| $M = 100.366 \cdot \frac{0.3513}{35 \cdot 0.13} =$ | 282.6. |

Es berechnet sich das Molekulargewicht aus der Formel $C_7N_2Se_3$ zu 289.

Reaction des Cyantriselenids mit einigen organischen Substanzen.

Schon Verneuil hat gefunden, dass beim Kochen des Cyantriselenids mit Aether oder mit Alkohol Abscheidung von elementarem Selen eintritt; bei der Einwirkung des Ersteren wurde von ihm die Entstehung des Ammoniumsalses $C_7N_2Se_3 \cdot NH_4$ beobachtet, was auf tiefgehende Zersetzungen schliessen lässt, welche wahrscheinlich durch Verunreinigungen des Aethers veranlasst wurden. Wir haben nun gefunden, dass das Triselenid mit einer ganzen Reihe von organischen Körpern schon in der Kälte sehr lebhaft reagirt, und zwar hauptsächlich mit solchen, die labile Wasserstoffatome enthalten. Während der Körper aus fetten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff u. s. w. unverändert krystallisirt werden kann, tritt beim Uebergiessen mit Aceton, Nitromethan und Acetessigester sofort Selenabscheidung ein.

Um die Reaction wenigstens qualitativ zu verfolgen, wurden 10 g der Substanz mit 18 g Acetessigester in einer Kugelmühle zwei Stunden lang verrieben; die schönen hellgelben Krystalle verwandeln sich sehr bald in ein schweres, schwarzes Pulver von metallischem Selen, das sich leicht absetzt, während sich reichlich Blausäure entwickelt und die Flüssigkeit eine rothgelbe Farbe annimmt. Es wurde filtrirt, mit Aether aufgenommen und nach Abdampfen des Letzteren im Vacuum destillirt. Bei 2.6 cm Druck und 86—88° wurde ein Destillat erhalten, das gelb gefärbt war, sauer reagirte und einen höchst unangenehmen, lauchartigen Geruch besass, der von Selenverbindungen herrührte; Stickstoff konnte im Reactionsproduct zwar

nachgewiesen werden, doch gelang es uns nicht, ein Nitril zu isoliren, dessen Entstehung man nach dem Verlauf der Reaction hätte erwarten können.

Auch beim Zusammenreiben von 14.5 g Cyantriselenid mit 20 g reinem Aceton konnte die Bildung von Cyanaceton nicht nachgewiesen werden, obwohl auch hier starke Blausäureentwicklung auftrat und stickstoffhaltige Producte erhalten wurden. Es scheint, dass das Triselenid sich unverändert im Aceton auflöst, nachdem sich dasselbe mit Blausäure gesättigt hat und etwas Cyanaceton entstanden ist; wenigstens schied sich beim Abdestilliren desselben ein gelber Körper aus, der die Eigenschaften des Cyantriselenids besass und mit reinem Aceton sofort wieder unter reichlicher Selenabscheidung reagierte. Es verlaufen demnach die beschriebenen Reactionen nicht so glatt, wie es zunächst den Anschein hatte; leider fehlt es uns an Zeit, um dieselben weiter verfolgen zu können.

280. R. Stollé und A. Benrath:

Ueber einige Metallverbindungen¹⁾ des Dibenzoylhydrazins und die Ueberführung des Dibenzoylhydrazins in Azodibenzoyl.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegang. am 6. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Wird Dibenzoylhydrazin (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Kalihydrat (1 Mol.) einige Zeit gekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat die Monokaliumverbindung des Dibenzoylhydrazins in flachen, glänzenden Nadelchen ab.

$(C_6H_5CO)_2N_2HK$. Ber. K 14.08, N 10.07.

Gef. » 13.98, » 10.33.

Da die Monokaliumverbindung auch in heissem Alkohol schwer löslich ist, so bleibt bei Anwendung von wenig Alkohol der grösste Theil derselben ungelöst, kann aber nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol zur Darstellung der Silberverbindung benutzt werden.

Die Monokaliumverbindung des Dibenzoylhydrazins wird in viel Wasser gelöst und durch Zusatz von Silbernitratlösung die Mono-

¹⁾ Ueber Metallverbindungen der secundären Säurehydrazide vgl. Curtius und Struve, Journ. f. prakt. Chem. 50, 300; Curtius und Trachmann, Journ. f. prakt. Chem. 51, 178; Harries, diese Berichte 27, 2276; Stollé, Studien mit Hydrazin, Habilitationsschrift, Heidelberg 1899.

silberverbindung gefällt. Schwach gelb gefärbtes, lichtbeständiges Pulver.

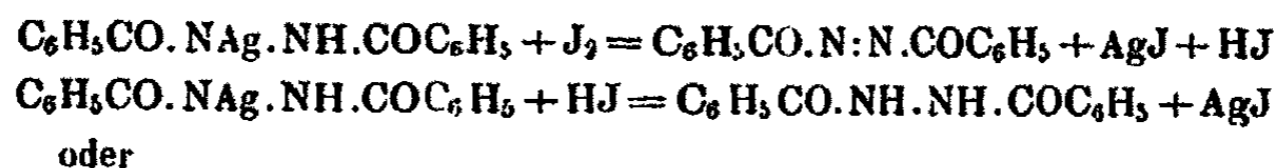
$(C_6H_5CO)_2N_2HA_g$. Ber. Ag 31.12, N 8.07.
Gef. » 31.04, 30.82, 30.93, 31.09, » 8.06.

Schüttelt man die fein verriebene Silberverbindung mit einer ätherischen Jodlösung und dunstet das Filtrat ein, so wird eine in orangegelben, feinen Nadelchen krystallisirende Verbindung erhalten, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften Azodibenzoyl¹⁾ sein dürfte. Die Molekulargewichtsbestimmung steht noch aus.

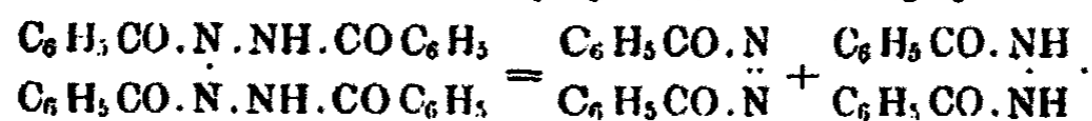
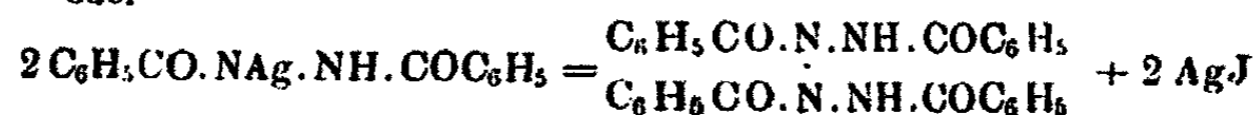
$(C_6H_5CO)_2N_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 12.09.

Schmp. 117—118°, bei weiterer Temperatursteigerung Gasentwicklung. Eine Probe, rasch über den Schmelzpunkt im Probirrohr erhitzt, verpufft schwach. Leicht löslich in Aether mit rother Farbe, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Kocht man die Nadelchen mit Alkohol, so tritt Gasentwicklung auf und die zunächst gefärbte Lösung wird nach einiger Zeit farblos. Es entweicht bei weitem nicht der gesammte Stickstoff, es scheint vielmehr ein Theil des Azodibenzoyls zu Dibenzoylhydrazin reducirt zu werden²⁾.

Der Reactionsvorgang bedarf noch der Aufklärung; derselbe verläuft vielleicht im Sinne der Gleichungen:



oder



In dem in Aether unlöslichen Rückstand liessen sich neben Jodsilber reichliche Mengen Dibenzoylhydrazin nachweisen. Die Untersuchung soll nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt werden.

¹⁾ Vergl. E. Fischer, Benzoyldiazobenzol, Ann. d. Chem. 190, 127.

²⁾ Vergl. Curtius und Heidenreich, Journ. f. prakt. Chem. 52, 480; Curtius und Burkhardt, Journ. f. prakt. Chem. 58, 228; Thiele, Ann. d. Chem. 270, 44 und 271, 180.

261. W. Muthmann: Bemerkungen zu den krystallographischen Abhandlungen von G. Linck.

(Eingegangen am 5. Juni.)

Vor etwa einem Jahre publicirte G. Linck in diesen Berichten¹⁾ eine Arbeit »über die heteromorphen (allotropen) Modificationen des Phosphors und Arsens, sowie des Einfach-Schwefeleisens«, in deren Einleitung auch meine Arbeit: »Beiträge zur Volumtheorie der krystalisirten Körper«, erwähnt ist. Auf Seite 882 der erwähnten Abhandlung wird eine sehr merkwürdige Hypothese über »Volum und Gewicht der Moleküle in eutropischen Reihen« entwickelt, auf die ich hier kurz eingehen möchte, einestheils, weil diese Theorie Linck's, wenn richtig, für die unorganische Chemie von geradezu fundamentaler Bedeutung wäre, anderentheils aber auch, um die Ansichten Linck's zu meinen in oben citirter Abhandlung niedergelegten in's richtige Licht zu setzen.

Es handelt sich nämlich um nichts weniger als directe Beziehungen zwischen den Atomgewichten der Glieder einer Gruppe des periodischen Systems und den Dichten, sowie den krystallographischen Constanten ihrer Verbindungen, welche aus dem Atomgewicht eines Elementes der Gruppe, sowie aus den erwähnten physikalischen Grössen die Atomgewichte der anderen Glieder zu berechnen gestatten. Eine solche Rechnung ist von Linck ja auch schon durchgeführt worden²⁾ und zwar für Kalium, Rubidium und Cäsium, und sie ergab, dass das Atomgewicht von Rb um 0.64 höher, dasjenige für Cs um 0.26 niedriger sein müsste, als man gewöhnlich annimmt.

Der Ideengang Linck's ist einfach genug und kann in kurzen Worten klargelegt werden. Kennt man von den Gliedern einer isomorphen Reihe die Volume der Krystallmoleküle KV_1 und die specifischen Gewichte d , so erhält man das Verhältniss ihrer Molekulargewichte durch einfache Multiplication jener beiden Grössen, denn das Product aus dem Molekularvolum in das specifische Gewicht giebt bekanntlich das Molekulargewicht, und die Zahl der chemischen Moleküle in der Krystallmolekel muss man in isomorphen Reihen als constant annehmen. Es ist also $\frac{KV_1 d}{m} = \text{const.}$ und man kann es leicht berechnen, wenn man nur die Volume KV_1 kennt. Es kommt also darauf an, die Letzteren zu eruiren.

Dazu sollen nun die Werthe dienen, welche mit KV bezeichnet und »relative Volume« genannt werden; dieselben erhält Linck bei rhombischen, einaxigen und regulären Krystallen durch Multiplication

¹⁾ Diese Berichte 32, 381.

²⁾ Zeitschr. f. Kryst. u. Min. 26, 295.

der krystallographischen Axen mit einander, bei monoklinen und triklinen sind die Neigungswinkel noch in Rechnung zu ziehen. Da diese Producte nur Verhältnisszahlen sind, so ist der Factor $\frac{4}{3}\pi$, der überall noch zugefügt wird, natürlich zwecklos.

Was nun diese Producte eigentlich bedeuten sollen und was Linck sich darunter vorstellt, ist aus seinen Abhandlungen nicht recht zu ersehen. Zwar nennt er sie »Krystallvolumina« oder auch »relative Volume«, giebt aber in demselben Absatz zu, dass sie nicht auf einander beziehbar sind, weil bei jeder Substanz die krystallographischen Constanten auf neue, andere Einheiten (a oder b) bezogen sind, deren Verhältniss zu einander wir nicht kennen. Das ist ganz richtig und von mir früher ausführlich dargethan worden. Dennoch werden nun aber diese KV-Werthe zu weiteren Rechnungen benutzt. Zunächst werden sie durch die Molekularvolumina (erhalten aus Dichte und Molekulargewicht) dividirt — zu welchem Zwecke weiss man nicht — und auf diese Weise Zahlen erhalten, die mit Q bezeichnet sind. Auch diese Q-Zahlen werden durch einander dividirt, der Quotient dieser Quotienten sodann mit dem KV des zweiten Salzes wieder multiplicirt und dieses Product soll dann nun das wirkliche Krystallvolumen KV_1 dieses zweiten Salzes sein, bezogen auf $KV = KV_1$ beim ersten. Von einer Begründung oder auch nur Aufzählung dieser Manipulationen ist in den Publicationen nichts zu finden; man muss sie sich aus den gegebenen Tabellen mühsam herausrechnen.

Formulirt man nun die obigen Rechnungen, so sieht man auf den ersten Blick, dass sie lediglich hinauskommen auf ein abwechselndes Multipliciren und Dividiren der Molekularvolumina mit denselben Zahlen, und es ist dabei gar kein Wunder, dass schliesslich Werthe herauskommen, welche im Verhältniss der Molekularvolumina stehen. Diese Verhältnisszahlen werden dann nun schliesslich benutzt, um die Molekulargewichte daraus zurückzuberechnen, und zwar wieder auf dieselbe Art — stand d in der einen Formel im Nenner, so wird es in einer späteren ganz einfach in den Zähler gesetzt u. s. f. Linck multiplicirt und dividirt die Molekulargewichte mit einer Reihe 3- bis 5-stelliger Zahlen, dividirt und multiplicirt sodann mit denselben Zahlen und freut sich schliesslich, wenn nach mühevollen Rechnen die Molekulargewichte wieder zum Vorschein kommen.

Nun corrigirt ja aber doch — so wird man mir einwenden — Linck die durch Analyse gefundenen Atomgewichte von Rubidium und Caesium, wie oben angegeben! Dies kommt einfach davon her, dass in der Rechnung die Zahlen für Q ohne ersichtlichen Grund gekürzt werden. So wird gesetzt:

$$\frac{Q K_2 SO_4}{Q Rb_2 SO_4} = \frac{0.027250}{0.024338} = \frac{9}{8}; \quad \frac{Q Ca CO_3}{Q Sr CO_3} = \frac{0.23015}{0.20646} = \frac{11}{10}$$

und so weiter. Diese Vereinfachung der Rechnung führt natürlich zu etwas anderen Zahlen, als denjenigen, von welchen ausgegangen wurde; führt man die Rechnung richtig durch, so fällt auch die Correction der Atomgewichte fort.

Muss man also diese neue Methode, Atomgewichte zu controlliren, auf's Entschiedenste zurückweisen, so gilt dieses noch viel mehr für Berechnung von Axenverhältnissen noch nicht gemessener Modificationen eines Elementes. Da in der Abhandlung in diesen Berichten (Seite 886) eine solche Rechnung für den Phosphor durchgeführt ist, so sollen noch einige Worte darauf verwendet werden. Es wird zunächst behauptet: »dass die Molekularvolumina heteromorpher Modificationen einer Substanz in einfachem rationalem Verhältniss zu einander stehen, wenn man sie durch ihr Krystallvolum dividirt« (sic). Krystallvolum ist da wieder jenes Product KV der Axen, Molekularvolum, das, was wir Atomvolum zu nennen pflegen. Auch hier ist natürlich vergessen worden, was in der Einleitung von Linck ausdrücklich betont wurde, nämlich dass die krystallographischen Axen reine Relativzahlen sind. Nun wird gerechnet: $KV_{reg. D_{reg.}} = n KV_{rhom. D_{rhom.}}$ — $KV_{reg.}$ ist gleich 1, denn diese wichtige »Constante« ist für alle regulären Substanzen, Phosphor und Alaun und Diamant und Kupferkies und Kaliumplatinchlorid und wie sie alle heissen mögen, identisch — d. h. alle haben das gleiche Krystallvolum; n verschwindet plötzlich, wohin weiss man nicht, und für das Axenverhältniss ergeben sich schliesslich, je nachdem man a oder c berechnet, zwei verschiedene Werthe, nämlich 1:0.78204 und 1:1.1308, von welchen derjenige, der am besten in die »eutropische« Reihe passt, angenommen wird.

Schon diese beiden verschiedenen Werthe hätten Linck darauf führen können, welchen Fehler er begeht. Denn wenn mir bei einem Krystall das Axenverhältniss $a:a:c = 1:1:x$ vorliegt, so kann ich dasselbe wohl durch $1/x:1/x:1$ ersetzen, darf aber daraus nicht schliessen, dass nun auch die Producte, d. h. die Parallelepipedvolumen gleichwerthig sind. So gut wie mit $1/x$ kann ich ja auch mit beliebigen anderen Zahlen von 0 bis ∞ multipliciren, das Axenverhältniss bleibt deshalb doch dasselbe. Der Werth KV, mithin auch a und c, kann jede Grösse annehmen, ohne das ein Fehler gemacht wird, und die Methode Linck's, die so ausserordentlich schwierige Frage nach den Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und den krystallographischen Constanten eines Körpers zu lösen, muss entschieden als verfehlt bezeichnet werden.

Wenn man die Ausführungen Linck's mit meiner Eingangs erwähnten Abhandlung¹⁾ vergleicht, so sieht man ohne Weiteres, dass

¹⁾ Zeitschr. f. Kryst. u. Min.

wir genau zum entgegengesetzten Resultate gelangt sind. Ich habe damals vorgeschlagen, die Axenverhältnisse dadurch vergleichbar zu machen, dass man sie mit einem aus dem Molekularvolum zu berechnenden Factor multiplicirt, und diese Methode der »topischen Axenverhältnisse«, wie ich sie genannt habe, ist ja auch von einer Reihe von Forschern — Tutton, Fock, Fels und Anderen — als richtig erkannt und angewendet worden. Umgekehrt geht Linck bei den Berechnungen der Beziehungen der specifischen Gewichte und Atomgewichte von jenen nicht mit einander vergleichbaren Proportionen aus. Ich kann hier nicht weiter auf den Gegenstand eingehen, man findet das Nähere darüber in meiner oben erwähnten Abhandlung, doch glaubte ich eine kurze Besprechung der Angelegenheit an dieser Stelle nicht unterlassen zu sollen, weil Linck's Theorie in der Literatur einen ziemlich breiten Raum einnimmt und in drei verschiedenen Zeitschriften publicirt worden ist. Besonders verwirrend wirken solche, von falschen Voraussetzungen ausgehende Formelrechnungen auf junge Studierende, die mit der krystallographischen Methodik noch nicht recht vertraut sind; wurde mir doch in meinem Laboratorium der Vorschlag gemacht, die Atomgewichte der seltenen Erdmetalle nach Linck's Formeln zu berechnen.

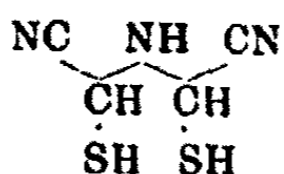
München, Juni 1900.

282. Gustaf Hellsing: Ueber das Chrysean.

(Eingegangen am 13. Juni.)

(II. Mittheilung.)

Vor Kurzem berichtete ich über eine Synthese des Chryseans mittels Thioformamids und Cyankaliums ¹⁾, welche dafür sprach, dass das Chrysean folgende Constitution besitzt:



Inzwischen habe ich meine Untersuchungen über die Constitution des Chryseans fortgesetzt. Für diesen Zweck habe ich grössere Mengen dieser Substanz nach Wallach dargestellt ²⁾. Zu den äusseren Eigenschaften des Chryseans, die von Wallach angeführt werden, will ich noch nachtragen, dass es in Eisessig leicht löslich ist. sehr schwer aber in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Auf

¹⁾ Diese Berichte 32, 1497.

²⁾ Diese Berichte 7, 902.

200° erhitzt, beginnt es sich dunkel zu färben; bei 204° schmilzt es unter Zersetzung. Durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird das Chrysean vollständig zersetzt.

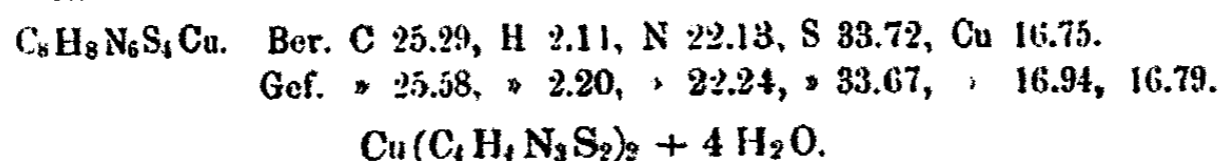
Salpetersäure oxydirt zu Schwefelsäure und Oxalsäure, Kaliumpermanganat zu Schwefel und Oxalsäure. Kaliumferricyanid oder Eisenchlorid geben amorphe, nicht krystallisirende Producte. So auch Chlor, Brom und Jod.

Lösungen von Salzen der Schwermetalle geben im Allgemeinen die entsprechenden Metallsalze des Chryseans. Von diesen sind die Silber- und Blei-Salze sehr unbeständig und werden unter Bildung von Schwefelmetall und einem Entschwefelungsproduct, von welchem weiter unten die Rede sein wird, zersetzt.

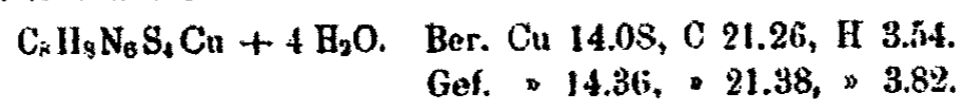
Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure erhält man nach Wallach einen dunkelrothen Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist und sich nur mit einiger Schwierigkeit in Alkohol oder Aether löst. Sehr leicht erhält man diesen Farbstoff, wenn man eine Alkohol-Lösung des Chryseans mit ein wenig Amylnitrit erwärmt. Sehr bemerkenswerth ist die Thatsache, dass diese Farbenreaction nur mit Chrysean und denjenigen Derivaten desselben erhalten wird, bei welchen der Imidwasserstoff nicht substituirt ist.

Kupfersalz des Chryseans, $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{S}_2)_2$.

Zu einer siedenden alkoholischen Lösung des Chryseans wurde die berechnete Menge concentrirter Kupfersulfat-Lösung gesetzt, wobei das Kupfersalz als ein zuerst amorphes, dann fein krystallinischer Niederschlag von olivenbrauner Farbe erhalten wurde. Die Krystalle sind mikroskopische kurze Prismen; in Wasser und Alkohol fast unlöslich.

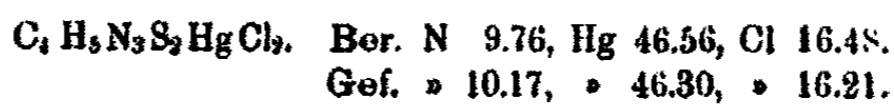


Wird gebildet, wenn man Wasser eine Zeit lang auf das wasserfreie Kupfersalz einwirken lässt. Krystallisirt in feinen, hellbraunen Nadeln. Dasselbe Salz wird auch erhalten, wenn man die Kupfersulfatlösung zu einer Lösung von Chrysean in Wasser oder sehr verdünntem Alkohol setzt. In Wasser schwer löslich.

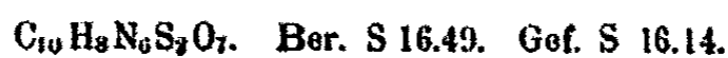


Quecksilberchloriddoppelsalz. $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{S}_2\text{HgCl}_2$. Wenn die berechnete Menge von Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung zu einer warmen Chryseanlösung gesetzt wird, erhält man einen zuerst amorphen Niederschlag, der allmählich, besonders beim Erwärmen, krystallinisch wird. Von einer beigemengten amorphen Substanz

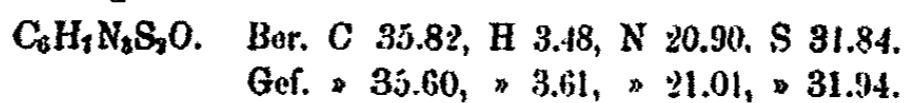
wurde das Product durch wiederholtes Abschlämmen mit kaltem Alkohol, in welchem es fast unlöslich ist, befreit. Die Krystalle sind kleine, platte, glänzende, gelbbraune Nadeln, unlöslich in Wasser und Alkohol.



Chryseanpikrat, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn die berechnete Menge von Pikrinsäure zu einer alkoholischen Chryseanlösung gesetzt wird. Krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, gelbbraunen Nadeln, die auch in Aether und Wasser löslich sind.

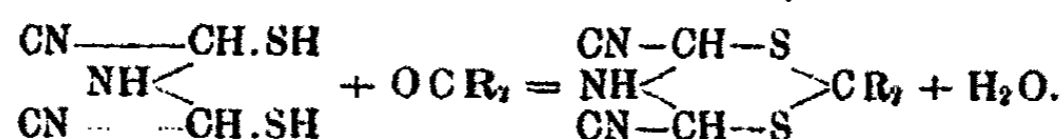


Acetylderivat des Chryseans, $\text{HS}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{N}(\text{COCH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{SH}$. Erhalten durch Auflösen von Chrysean in Acetanhydrid unter Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei eine lebhaft Reaction stattfindet. Das Product ist leicht löslich in Alkohol, aus welchem es in kleinen, vierseitigen, goldglänzenden Schuppen krystallisiert; löslich in Aether; in Benzol beinahe und in Wasser ganz unlöslich. Fängt bei 214° an sich zu zersetzen und schmilzt bei 237° .

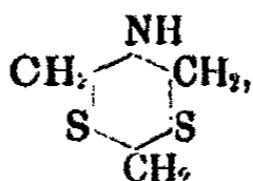


Condensationsproducte des Chryseans mit Aldehyden und Ketonen.

Bei der von mir angenommenen Constitution des Chryseans war zu erwarten, dass es mit Aldehyden und Ketonen Condensationsproducte nach folgendem Schema geben würde:!



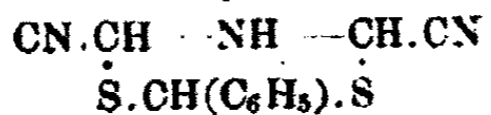
Mit Aldehyden geht diese Condensation sehr leicht vor sich, während bei Versuchen mit Ketonen ein Condensationsproduct nur mit Aceton erhalten werden konnte. Sämmtliche aromatische Ketone blieben ohne Einwirkung. Alle diese Körper kann man als von einem Kern folgender Constitution abgeleitet ansehen:



welcher in Analogie mit der Terminologie für die Derivate der Azthreihe »Dihydroazdithin« genannt werden soll. Im Allgemeinen scheinen diese Condensationsproducte ziemlich unbeständig zu sein.

da sie bei längerem Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien in ihre Componenten gespalten werden.

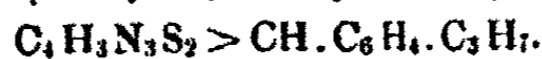
4-Phenyl-2,6-dicyan-dihydroazdithin,



Zu einer gesättigten alkoholischen Chryseanlösung wird die berechnete Menge Benzaldehyd gesetzt; nach kurzer Erwärmung auf dem Wasserbade ist die Condensation vollständig. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in schönen, goldglänzenden Schuppen, die in Wasser unlöslich und in Aether und Benzol schwer löslich sind. Schmilzt unter Zersetzung bei 183—184°.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$. Ber. C 53.44, H 3.64, N 17.00, S 25.91.
Gef. » 53.71, » 3.99, » 17.43, » 25.50.

4-Isopropylphenyl-2,6-dicyan-dihydro-azdithin.



Erhalten durch Einwirkung von Cuminol auf Chrysean in derselben Weise wie der vorhergehende Körper. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, feinen, rein gelben Nadeln. In Aether schwer, in Benzol ziemlich leicht löslich und in Wasser unlöslich. Schmilzt bei 118° unter Zersetzung.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2$. Ber. N 14.53. Gef. N 14.55.

4-o-Oxyphenyl-2,6-dicyan-dihydro-azdithin,



Erhalten auf dieselbe Weise wie die vorhergehenden Aldehydcondensationsproducte durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf Chrysean. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, aus welchem es in schön goldglänzenden, langen Nadeln krystallisirt; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 187°.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2\text{O}$. Ber. N 15.97. Gef. N 16.24.

4-Furyl-2,6-dicyan-dihydro-azdithin.



Erhalten aus Furfurol und Chrysean auf dieselbe Weise wie die anderen Aldehydcondensationsproducte. Krystallisirt aus der Alkohollösung in kleinen, viereckigen, glänzenden, braunen Schuppen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Fängt bei 180° an sich zu zersetzen und schmilzt bei 184°.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2\text{O}$. Ber. S 27.00. Gef. S 26.79.

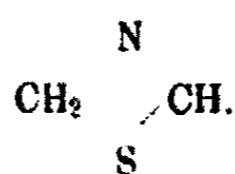
1-Acetyl-4-dimethyl-2,6-dicyan-dihydro-azdithin,
 $C_7H_2N_2S_2(COCH_3) > C(CH_3)_2$.

Zu einer warmen Lösung von Chrysean in Acetanhydrid wird die berechnete Menge Aceton gesetzt, wobei eine ziemlich heftige Reaction eintritt und das Condensationsproduct in Gestalt kleiner brauner Krystallschuppen ausfällt. Ziemlich löslich in Essigester, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol. Schmilzt unter Zersetzung bei 216°.

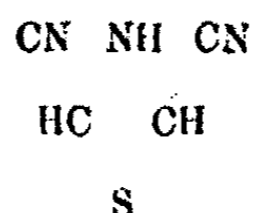
$C_9H_{11}N_2S_2O$. Ber. N 17.43, S 26.55.
 Gef. » 17.62, » 26.79, 26.66.

Entschwefelungsproducte des Chryseans.

Wie oben erwähnt wurde, sind die Silber- und Blei-Salze des Chryseans ziemlich unbeständig, da sie leicht unter Bildung von Schwefelmetall und einem Entschwefelungsproduct zerfallen. Die Reaction muss man sich hier so denken, dass Schwefelwasserstoff abgespalten wird, wobei ein geschlossener Ring gebildet wird. Die in dieser Weise erhaltenen Körper kann man als Derivate des folgenden viergliedrigen Kernes auffassen:



Da, soviel ich weiss, solche Körper noch nicht hergestellt sind, möchte ich für sie den Namen »Azthiotetride« vorschlagen. Das aus dem Chrysean erhaltene Entschwefelungsproduct der Constitution



wäre also 2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid.

2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid, $C_4H_3N_3S$.

Erhalten durch Kochen von in Wasser aufgeschlämmtem Chrysean mit der berechneten Menge Silbersulfat. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt beim Abkühlen der genannte Körper als eine verfilzte Masse feiner, gelbweisser Nadeln. Diese Substanz ist von allen bisher dargestellten Chyseanderivaten diejenige, die am leichtesten Farbstoffe giebt. Schon durch die Einwirkung des Tageslichtes wird sie sehr bald roth gefärbt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol. Schmilzt bei 103°.

$C_4H_3N_3S$. Ber. C 38.40, H 2.40, N 33.60, S 25.60.
 Gef. » 38.69, » 2.37, » 33.75, » 25.34.

Silbernitratdoppelsalz des 2,4-Cyan-dihydro-azthiotetrids,
 $C_4H_3N_3S \cdot AgNO_3$.

Wird bei Einwirkung einer berechneten Menge Silbernitrat auf das 2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid in alkoholischer Lösung als ein Niederschlag von kleinen, weissen Nadeln erhalten. Sehr schwer löslich in Wasser oder Alkohol; verpufft beim Erhitzen.

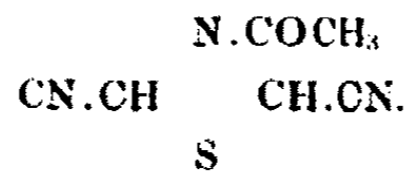
$C_4H_3N_3SO_3Ag$. Ber. C 16.27, H 1.02, N 18.99, Ag 36.61, S 10.84.
 Gef. » 16.57, » 1.20, » 19.22, » 36.48, » 10.96.

Quecksilberchloriddoppelsalz des 2,4-Dicyan-
 dihydro-azthiotetrids.

Wenn man 2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid versetzt, wird obiger Körper als ein Niederschlag von kleinen, hellgelben Krystallnadeln erhalten. Löslich in Alkohol, aber sehr schwer löslich in Wasser.

$C_4H_3N_3SHgCl_4$. Ber. N 10.60, Hg 50.55.
 Gef. » 10.64, » 50.62.

1-Acetyl-2,4-dicyan-dihydro-azthiotetrid,

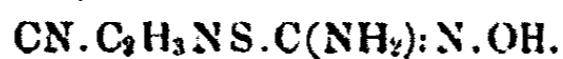


Erhalten durch Erwärmen von 2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid mit Acetanhydrid im Ueberschuss. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln. Schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmilzt bei 189°.

$C_6H_5N_3SO$. Ber. N 25.15, S 19.16.
 Gef. » 25.42, » 19.19.

Dieselbe Substanz wird auch erhalten, wenn man das Acetyl-derivat des Chryseans in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Silbernitrat behandelt.

2-Cyan-dihydro-azthiotetrid-4-amidoxim.



Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung von 2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid mit Hydroxylamin nach Wohl¹⁾ wurde obiger Körper, der aus Alkohol in schönen, hellgelben Nadeln krystallisirt, erhalten. Löslich in Wasser und Alkohol. Verpufft beim Erhitzen auf 166°.

$C_4H_5N_4SO$. Ber. S 20.25. Gef. S 19.49.

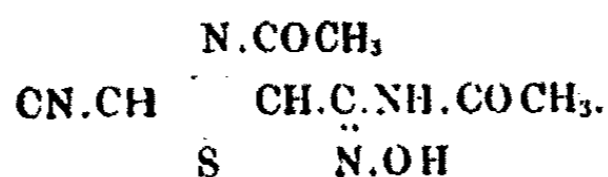
¹⁾ Diese Berichte 26, 730.

1-Acetyl-2-cyan-dihydro-azthiotetrid-4-amidoxim,
 $(\text{CH}_3\text{CO})(\text{CN})\text{C}_2\text{H}_2\text{NS.C}(\text{NH}_2):\text{N.OH.}$

Erhalten auf dieselbe Weise wie der vorhergehende Körper durch Einwirkung von Hydroxylamin auf 1-Acetyl-2,4-dicyan-dihydro-azthiotetrid. Krystallisiert aus Alkohol in kleinen, kurzen, hellgelben, rhombischen Prismen; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Wasser, in kaltem schwer löslich. Unlöslich in Benzol und Chloroform. Schmilzt unter Zersetzung bei 218°.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{SO}_2$. Ber. N 28.00, S 16.00.
 Gef. » 28.11, » 15.71.

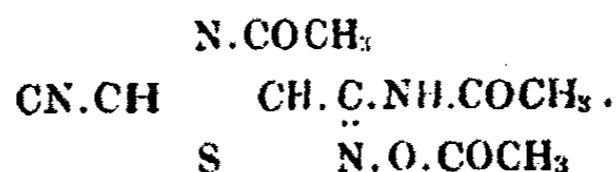
Acetylderivat des 1-Acetyl-2-cyan-dihydro-azthiotetrid-4-amidoxims,



2-Cyan-dihydroazthiotetrid-4-amidoxim wird von Acetanhydrid sehr leicht gelöst. Wenn die Lösung ein wenig erwärmt wird, tritt eine sehr heftige Reaction ein, und beim Abkühlen krystallisiert obiger Körper in Gestalt kleiner, feiner Nadeln von hellgelber Farbe aus, die von Alkohol oder warmem Wasser leicht gelöst werden. In Benzol und Chloroform sind sie fast unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz zunächst bei 94°, erstarrt dann, um bei 165° wieder zu schmelzen, wieder zu erstarren und endlich bei 237° unter vollständiger Zersetzung zu schmelzen.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{SO}_3$. Ber. C 39.67, H 4.13, N 23.14, S 13.22.
 Gef. » 39.84, » 4.38, » 23.33, » 13.08.

Diacetylderivat des 1-Acetyl-2-cyan-dihydroazthiotetrid-4-amidoxims,



Erhalten durch Kochen von 1-Acetyl-2-cyan-dihydro-azthiotetrid-amidoxim mit Acetanhydrid im Ueberschuss. Das Product, das in kleinen durchsichtigen Rhomboëdern krystallisiert, ist unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Wasser. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst bei 170°, erstarrt dann und schmilzt von Neuem bei 230° unter Zersetzung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{SO}_4$. Ber. C 42.25, H 4.23, N 19.22, S 11.27.
 Gef. » 42.54, » 4.47, » 20.01, » 11.04.

In einer folgenden Mittheilung hoffe ich, die weiteren Resultate meiner fortgesetzten Untersuchungen auf diesem Gebiete vorlegen zu können.

Upsala, Universitätslaboratorium im Mai 1900.

289. Eug. Bamberger: Ueber die Oxydation des Benzaldoxims.

[Erste Mittheilung über Oxydation von Oximen.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Wie in einer unlängst¹⁾ erschienenen Mittheilung beiläufig erwähnt ist, habe ich meine Oxydationsstudien neuerdings auf aliphatische Basen ausgedehnt und zunächst constatirt, dass Benzylamin durch das von H. Caro vor Kurzem entdeckte Reagens in Benzaldoxim und eine Reihe anderer Substanzen umgewandelt wird, unter welchen sich auch Benzhydroxamsäure zu befinden scheint. Da es wahrscheinlich war, dass diese Säure (und wohl auch andere Oxydationsproducte des Benzylamins) durch weitere Sauerstoffzufuhr aus zunächst erzeugtem Benzaldoxim hervorgehen, so habe ich das Studium der aliphatischen Amine vorläufig unterbrochen und mich vorerst demjenigen der Oxime zugewendet, in der Hoffnung, die hier zu erhaltenen Resultate bei der später wieder aufzunehmenden Untersuchung der Basen verwerthen zu können.

Das als erstes Untersuchungsobject ausgewählte Benzaldoxim ist bereits früher zum Gegenstand von Oxydationsstudien gemacht worden — so von R. Scholl²⁾ und namentlich E. Beckmann²⁾, welchem wir die Kenntniss einer ganzen Reihe von Umwandlungsproducten verdanken. Unter Anwendung des Caro'schen Reagens erzielte ich theilweise andere Resultate wie die Genannten. 20.2 g Benzaldoxim lieferten:

1. Benzaldehyd (0.3 g).
2. Benzoësäure (7.6 g).
3. Salpetrige Säure.
4. Dibenzenylazoxim,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \\ | \quad \quad \quad > \text{O} \\ \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad (0.9 \text{ g}).$$
5. Benzamid (sehr wenig).
6. Benzhydroxamsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{N} \cdot \text{OH}$ (2.6 g rob).
7. Iso-Phenylnitromethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NOOH}$ (2.3 g).

¹⁾ Diese Berichte 33, 534.

²⁾ Diese Berichte 28, 3496 und 22, 1588; siehe auch Werner und Buss, diese Berichte 27, 2194.

Die Summe der Reactionsproducte — 13.7 g — weist ein nicht unerhebliches Manco auf, welches schwerlich allein auf Rechnung der (nicht quantitativ bestimmten) salpetrigen Säure und Salpetersäure ¹⁾ zu setzen ist; vermuthlich wird ein Theil des Benzaldoxims gänzlich verbrannt. Uebrigens scheinen auch kleinere Mengen Phenylnitrosäure zu entstehen, deren sicherer Nachweis bisher allerdings nicht gelang.

Das unter 7. aufgeführte Iso-Phenylnitromethan erhält man selbstredend nicht als solches, sondern in Form des isomeren Phenylnitromethans, in welches es sich während des Versuchs umlagert.

Die Bildung der unter 1. bis 3. genannten Reactionsproducte bedarf keiner besonderen Erörterung, ebenso wenig diejenige des Dibenzylazoxims, das bereits von Beckmann unter Benutzung anderer Oxydationsmittel aus Benzaldoxim erhalten worden ist.

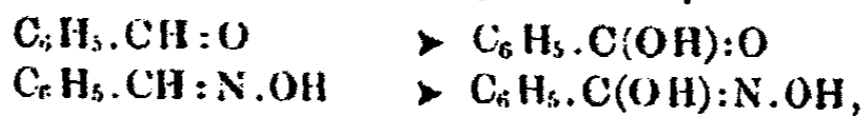
Die Entstehung des Benzamida ist vielleicht als Beckmann'sche Umlagerung ²⁾ aufzufassen.

Neu und — wie mir scheint — von Interesse ist die Oxydation des Benzaldoxims zu den unter 6. und 7. aufgeführten zwei Isomeren, zur Benzhydroxamsäure und zum Iso-Phenylnitromethan; der Process

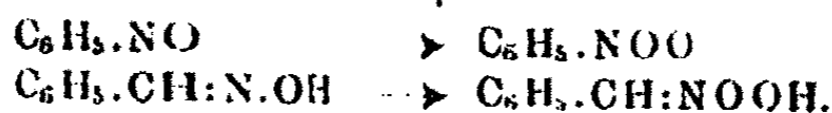


zeigt die gleichzeitige Aufnahmefähigkeit des Kohlenstoff- und des Stickstoff-Atoms für Sauerstoff und enthüllt neue Beziehungen zwischen Hydroxamsäuren und Isonitrokörpern einerseits und Oximen andererseits.

Die Oxydation des Aldoxims zur Hydroxamsäure ist das Gegenstück zu der altbekannten Umwandlung der Aldehyde in Carbonsäuren:



und der Uebergang des »Isonitroso«-Benzaldehyds in »Iso«-Phenylnitromethan (welcher an die Oxydation tertiärer Basen zu Aminoxyden erinnert) entspricht den genetischen Beziehungen der »echten« Nitroso- zu den »echten« Nitro-Körpern:



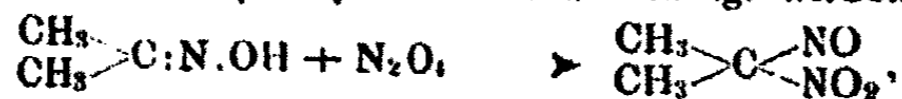
¹⁾ Höchst wahrscheinlich ist auch diese entstanden; es ist bekanntlich äusserst schwierig, wenn nicht unmöglich, sie in kleinerer Menge sicher neben salpetriger Säure qualitativ nachzuweisen.

²⁾ E. Beckmann, diese Berichte 27, 305.

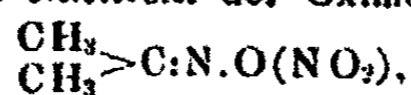
Der umgekehrte Process — die Reducirbarkeit der Isonitrokörper zu Oximen — ist bereits seit einiger Zeit bekannt¹⁾.

Die Umwandlung der Oxime in Isonitroverbindungen beansprucht dadurch noch ein besonderes Interesse, dass sie auf einen bezüglich seines Mechanismus bisher in Dunkel gehüllten Process, nämlich die Scholl'sche Synthese der Pseudonitrole²⁾, ein Streiflicht wirft:

Scholl hat bekanntlich nachgewiesen, dass die von V. Meyer aus secundären Nitrokörpern (oder wohl richtiger Isonitrokörpern) mittels salpetriger Säure dargestellten Pseudonitrole auch durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Oxime erzeugt werden können:

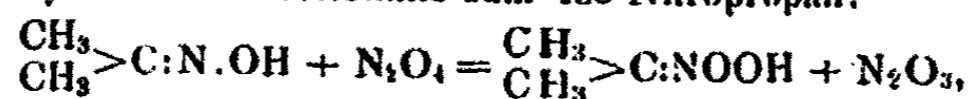


und V. Meyer³⁾ warf anfangs auf Grund dieser Synthese die Frage auf, ob nicht die von ihm als Nitro-Nitrosokörper angesprochenen Verbindungen besser als Nitritester der Oxime:

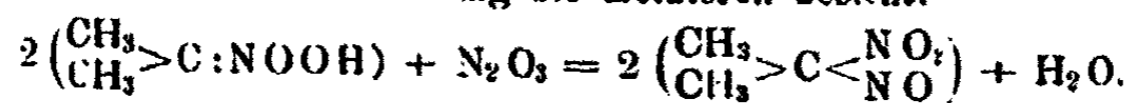


aufzufassen seien — eine Vermuthung, zu welcher — wie ich gleich zeigen werde — die Scholl'sche Reaction durchaus keinen Anlass giebt.

Die im Nachfolgenden mitgetheilte Oxydation des Benzaldoxims zum Iso-Phenylnitromethan macht es nämlich in hohem Grade wahrscheinlich, dass jene Synthese in zwei Phasen verläuft, deren erste in der Oxydation des Acetoxims zum Iso-Nitropropan:



deren zweite in der Nitrosirung des Letzteren besteht:



Demnach wären beide Synthesen, die V. Meyer'sche und die R. Scholl'sche, im Grunde genommen identisch und nur durch die Methode unterschieden, durch welche die mittels salpetriger Säure zu nitrosirende Iso-Nitroverbindung hergestellt wird: V. Meyer erzeugt sie durch Isomerisation des »echten« Nitroparaffins mittels Alkalien:



Scholl durch Oxydation des Acetoxims mittels Stickstoffperoxyd; Letzteres wirkt demnach successiv in zweierlei Sinn, erst oxydirend, dann nitrosirend, und es ist wohl möglich, dass man bei geeigneter

¹⁾ A. Hantzsch, diese Berichte 29, 2252. und Eug. Bamberger und M. Weiler, Journ. f. prakt. Chem. 58, 333. Weitere Fälle habe ich neuerdings mit Hrn. Frei beobachtet.

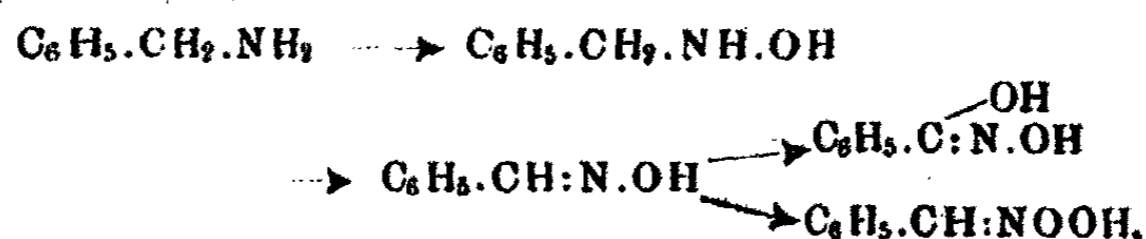
²⁾ Diese Berichte 21, 506.

³⁾ Diese Berichte 21, 1294. Auch Anschütz weist in seinem Lehrbuch (1900, pag. 173) auf die Möglichkeit dieser Auffassung hin.

Versuchsordnung die erste dieser beiden Phasen wird nachweisen können.

Die nämliche Erklärung ist natürlich auch auf die kürzlich von Julius Schmidt (diese Berichte 98, 871) mitgetheilte anodische Oxydation des Acetoxims zum Pseudonitrol anwendbar.

Da Benzaldoxim, wie ich bereits andeutete ¹⁾, bei der Oxydation des Benzylamins entsteht und sich durch weitere Oxydation sowohl in Benzhydroxamsäure wie in Iso-Phenylnitromethan umwandelt, so war vorauszusehen, dass man diesen beiden Säuren auch unter den Oxydationsproducten des Benzylamins begegnen würde; das ist tatsächlich der Fall, wie ich gelegentlich einiger Vorversuche mit Bestimmtheit festgestellt habe. Der Verlauf der Benzylaminoxidation, über welchen nach Abschluss der einschlägigen Versuche Näheres mitgetheilt werden soll, entspricht daher — zum Theil wenigstens — der folgenden Formelreihe:



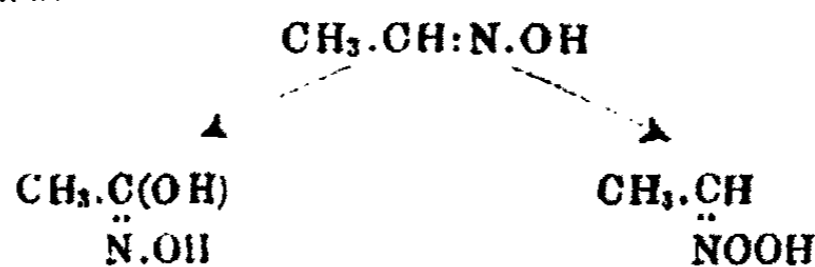
deren zweites Glied, das β -Benzylhydroxylamin, allerdings unter den Umwandlungsproducten des Benzylamins bisher noch nicht direct experimentell nachgewiesen worden ist; es steht zu hoffen, dass diese Lücke später ausgefüllt wird.

Die Oxydation der Oxime zu Hydroxamsäuren ist eine Reaction von allgemeinerer Bedeutung; ich habe mich bereits überzeugt, dass man auch substituirte Benzaldoxime und ebenso, dass man Acetaldoxim mittels des Caro'schen Reagens in die zugehörigen Hydroxamsäuren ²⁾ überführen kann. Ob auch der Reaction:



ein grösseres Anwendungsgebiet zukommt, soll demnächst geprüft werden.

Bisher wurde nur constatirt, dass Acetaldoxim, ausser zu Acethydroxamsäure, auch zum Isonitroäthan (bezw. Nitroäthan) oxydirt werden kann:



¹⁾ Diese Berichte 33, 534.

²⁾ Beide wurden in reinem Zustand isolirt.

Experimenteller Theil.

Das Caro'sche Reagens wirkt auf Benzaldoxim bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein; nach 16-stündigem Schütteln beider bei Gegenwart von Aether war die Menge der erzeugten Benzhydroxamsäure noch sehr gering; Iso-Phenylnitromethan war überhaupt nicht nachweisbar. Sehr viel rascher verläuft der Process bei 100°.

160 g Kaliumpersulfat wurden in 180 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen, mit 400 g Eis versetzt und mit 450 ccm einer fast gesättigten Potiaschelösung (1:1, enthaltend 320g Kaliumcarbonat) genau neutralisirt. Diese Flüssigkeit, deren Volumen 800 ccm betrug und welche 6.5 g activen Sauerstoff lieferte, erhitze man nach Zusatz von 23 g Benzaldoxim unter Rückfluss erst fünf Minuten auf dem Dampfbad, dann etwa 15–20 Minuten auf dem Drahtnetz zu lebhaftem Kochen; sobald die an einer Stichprobe vorgenommene Hydroxamsäurereaction (violethrothe Färbung mit Ferrichlorid) schwächer zu werden schien, wurde abgekühlt, das schwere, am Boden angesammelte Oel auf einem Nassfilter filtrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis ihm sämmtliche Benzhydroxamsäure entzogen war. Oel = O. Lösung und Waschwasser (beide wurden vereinigt) = L.

Lösung L wurde zunächst erschöpfend (15 Mal) mit Benzol extrahirt (wässrige Schicht = L₁) und dieser Extract, der neben sehr viel Benzoësäure ganz geringe Mengen Benzamid und Benzhydroxamsäure enthielt, mit dem später zu erwähnenden Benzoësäure-Auszug aus O₁ vereinigt. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterblieb ein krystallinischer Rückstand im Gewicht von 7.9 g, welcher — wie der bei etwa 110° liegende Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften zeigten — etwas verunreinigte Benzoësäure darstellte. Durch systematische Krystallisation aus Wasser (Thierkohlezusatz) wurden daraus ungefähr 7.4 g der reinen Säure isolirt, während in der allerletzten Mutterlauge ein braunes, nicht erstarrendes Oel verblieb, das mit normaler Natronlauge und Aether durchgeschüttelt wurde. Der abgehobene Aether hinterliess äusserst geringe Mengen weisser, glänzender Blättchen, durch den Schmelzpunkt und durch die Eigenschaft, mittels kochender Lauge in Benzoësäure und Ammoniak zerlegt zu werden, unzweifelhaft als Benzamid charakterisirt.

Die alkalische Lösung, der das Benzamid entzogen worden, gab, nachdem sie mit Kohlendioxyd gesättigt war, an Aether ein etwas stechend riechendes Oel — etwa 0.1 g — ab, welches, wie die Eigenschaften lehrten, zur Hauptsache aus Benzhydroxamsäure bestand; dieselbe wurde durch Zusatz von Kupferacetat zur wässrigen Lösung in Form des Kupfersalzes ausgefällt und, nachdem sie daraus regenerirt war, mit dem sogleich zu besprechenden Hauptantheil vereinigt.

In der nach Beseitigung von Benzamid und Hydroxamsäure übrig bleibenden Bicarbonatlösung fanden sich noch 0.1 g Benzoësäure; man

extrahirte sie aus der mit Schwefelsäure übersäuerten Flüssigkeit mit Aether und reinigte sie durch Krystallisation aus Wasser.

Benzhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot C(OH) : N \cdot OH$.

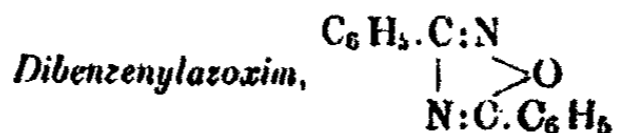
Die oben als L_1 bezeichnete wässrige Schicht enthielt die in der Ueberschrift genannte Säure; sie konnte durch sehr häufiges, etwa 40-maliges Ausschütteln mit Aether vollständig entzogen werden. Der Rückstand des Extracts — eine braune, etwas schmierige Krystallmasse im Gewicht von 2.5 g — nahm, aus siedendem Xylol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, die Form silberweisser, atlasglänzender Blättchen an, welche genau wie ein Vergleichspräparat constant bei 126° (corr.) schmolzen und auch in allen übrigen Eigenschaften sich als reine Benzhydroxamsäure erwiesen.

0.0891 g Sbst.: 8.4 ccm N (21° , 722 mm).

$C_7H_7NO_2$. Ber. N 10.20. Gef. N 10.21.

In einem anderen Fall wurde die Säure theils als schwer lösliches Baryumsalz abgeschieden, theils mit Kupferacetat aus schwach essigsaurer Lösung in Gestalt des blaugrünen, krystallinischen Kupfersalzes gefällt und aus diesem mittels Schwefelwasserstoff regenerirt.

Beiläufig bemerkt, verschwindet die violette Farbe einer mit Eisenchlorid versetzten Benzhydroxamsäurelösung auf Zusatz etwas concentrirter Salzsäure, kehrt aber beim Verdünnen mit Wasser — natürlich mit geschwächter Intensität — wieder zurück.



Das von der Lösung L durch Filtration getrennte Oel O schüttelte man einige Zeit mit normaler Natronlauge, um es dann zu filtriren und so lange auszuwaschen, bis die Konowalow'sche Reaction ¹⁾ der Iso-Nitrokörper ausblieb. Lösung = O₁.

Der Rückstand (0.9 g), beim Decken mit etwas Alkohol fast völlig erstarrend, krystallisirte aus kochender, mit Thierkohle entfärbter alkoholischer Lösung in weissen, seidenglänzenden, bei 108° schmelzenden Nadeln, welche sich mit einem aus α -Benzildioxim und concentrirter Schwefelsäure vergleichshalber dargestellten Präparat ²⁾ identisch zeigten.

0.1522 g Sbst.: 18 ccm N (21.5° , 714.5 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O$. Ber. N 12.61. Gef. N 12.60.

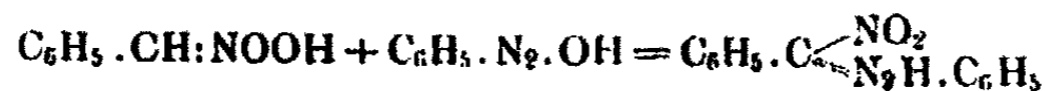
¹⁾ Diese Berichte 28, 1850. Diese Reaction und die Benzhydroxamsäure-Eisenreaction stören sich gegenseitig nicht. Ersters wird bekanntlich bei Gegenwart von etwas Aetzlauge ausgeführt. Auch geht die Hydroxamsäurefärbung nicht in den Aether über.

²⁾ Günther, Ann. d. Chem. 252, 44 und 48.

Phenylnitromethan, C₆H₅.CH₂.NO₂.

Lösung O₁, durch dreimaliges Ausäthern von 0.9 g Benzaldehyd befreit (derselbe wurde mittels der Bisulfitverbindung gereinigt und theils als solcher, theils als Phenylhydrazon identificirt), gab, mit Kohlensäure gesättigt, an Aether 5.1 g eines braunen Oeles ab, welches die vorzügliche Konowalow'sche Eisenreaction der Iso-Nitrokörper in typischer Weise zeigte. Das darin vorhandene Phenylnitromethan wurde zunächst von beigemischtem Benzaldoxim wenigstens theilweise befreit, indem man es mit einfach-normaler Natronlauge und Aether durchschüttelte; Letzterer nahm lediglich das Oxim auf, das durch Dampfdestillation gereinigt und in Form seiner Spaltungsproducte (Benzaldehyd und Hydroxylamin) agnoscirt werden konnte.

Der Lauge wurde nun das Phenylnitromethan durch Einleiten von Kohlendioxyd und Aetherextraction wieder entzogen; es hinterblieb mit dem ihm eigenen, charakteristischen Geruch und wurde theils mit alkoholischem Natriumäthylat als Metallsalz gefällt, theils in Form des nach der Gleichung

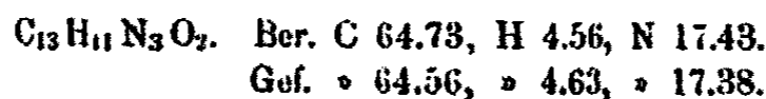


entstehenden Phenylnitroformaldehydrzons mittels essigsäuren Diazobenzols zur Abscheidung gebracht:

Eine ätzalkalische Lösung des noch etwas Benzaldoxim enthaltenden Oeles tropfte langsam zu einer eiskalten, überschüssige Essigsäure und Natriumacetat enthaltenden Diazoniumlösung; das Combinationsproduct fiel sofort als orangegefärbtes, dickes, bei starker Abkühlung völlig erstarrendes Oel aus, welches — mit Eiswasser gut gewaschen und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt — das bezeichnete Hydrazon in chemisch reinem Zustande repräsentirte.

Aus schnell erkaltendem Alkohol intensiv bronceglänzende, orangerothe Blättchen, bei langsamerer Ausscheidung prächtige Prismen, welche bei 101.5—102.5° ohne Zersetzung zu einer korallenrothen Flüssigkeit schmelzen, in allen Stücken identisch mit einem von Hollemann ¹⁾ aus Phenylnitromethan und Diazobenzol dargestellten Präparat.

0.2020 g Sbst.: 0.4783 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.1076 g Sbst.: 17.0 ccm N (17°, 722 mm).



Nachdem die Lösung O₁ in eben besprochener Weise vom Benzaldehyd, Benzaldoxim und Phenylnitromethan befreit war, enthielt sie noch reichliche Mengen Benzoesäure, die ihr nach dem Uebersäuern

¹⁾ Rec. trav. chim. 18, 409.

mit Schwefelsäure in bekannter Weise entzogen wurden; die aus diesem Theil isolirten 4.3 g kamen gemeinsam mit der aus der Lösung L gewonnenen Parthie (s. oben) zur Verarbeitung.

Zum Nachweis der bei der Oxydation von Benzaloxim mit Caro's Reagens entstehenden salpetrigen Säure wurde ein besonderer Versuch ausgeführt, bei welchem 0.3 g Oxim eine Minute lang mit 12 ccm der Lösung (0.08 g activen Sauerstoff enthaltend) gekocht wurden; die wässrige, wiederholt mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit zeigte die Reactionen der salpetrigen Säure, z. B. mit *m*-Phenylen-diamin, auf's Deutlichste.

Hrn. Th. Scheutz danke ich herzlich für seine hingebungsvolle und geschickte Assistenz.

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

284. R. Nietzki und Wilhelm Petri:
Ueber die Constitution der Isopurpursäure.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Im Jahre 1859¹⁾ stellte Hlasiwetz durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure das Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure dar, welcher er, in Folge einer zufälligen Uebereinstimmung ihrer Bruttozusammensetzung mit derjenigen der Harnpurpursäure, den Namen Isopurpursäure beilegte. Fast gleichzeitig wurde diese Säure, welche nur in Form ihrer Salze existenzfähig schien, von A. Baeyer untersucht. Die Resultate beider Untersuchungen stimmen bezüglich der gefundenen Zusammensetzung der Substanz überein; nur scheint, während Hlasiwetz für das Kaliumsalz die Formel $C_8H_2N_2O_4K + H_2O$ aufstellt, Baeyer dieses Salz wasserfrei erhalten zu haben. Später sind ähnliche Verbindungen mit Dinitrophenol sowie Dinitronaphtol dargestellt und untersucht worden. Trotz vielfacher Versuche konnte die Constitution dieser Körper bisher nicht ermittelt werden und in den Lehrbüchern fungiren nur Namen und Bruttoformeln, oder höchstens eine von Somaruga aufgestellte, vom heutigen Standpunkt der Chemie ziemlich unmögliche Constitutionsformel. Der Eine von uns hat deshalb vor mehreren Jahren die Untersuchung der Substanz in Gemeinschaft mit Hrn. Hans Hagenbach wieder aufgenommen. Hr. Hagenbach war durch andere Arbeiten verhindert, die Untersuchung zu Ende zu führen, und wir haben dieselbe dann vor einem Jahr wieder aufgenommen. Hrn. Hagenbach kommt das Verdienst zu, die unten beschriebene Diazo- oder Nitroso-Verbindung der Iso-

¹⁾ Ann. d. Chem. 110, 289.

purpursäure entdeckt und eine Reihe von Derivaten dieser Substanz dargestellt zu haben, deren Zusammensetzung aber damals noch im Unklaren lag. Wir verdanken Hrn. Hagenbach ferner die Ausarbeitung der von uns benutzten Darstellungsmethode für das Isopurpursäure-Kalium.

Diese Methode weicht von der von Hlasiwetz und Baeyer angewandten darin ab, dass die Reaction nicht wie hier in der Siedehitze, sondern bei mässiger Temperatur ausgeführt wird. 200 g fein gepulverte Pikrinsäure werden unter Rühren in eine Lösung von 400 g Cyankalium in $1\frac{1}{2}$ L Wasser langsam eingetragen. Es tritt Erwärmung ein, welche nicht über 35° steigen darf. Zu dem entstandenen Brei setzt man noch 4 L Wasser und rührt bei Einhaltung einer Temperatur von $25-30^{\circ}$ 4-5 Stunden lang. Dann wird abgesaugt und stark ausgepresst, der entstandene Prosskuchen mit $1\frac{1}{2}$ L heissem Wasser angerührt und nochmals gepresst. Das so erhaltene Product ist (lufttrocken) für weitere Verwendung genügend rein. Die Ausbeute beträgt etwa 80 pCt. der Theorie.

Die Salze der Isopurpursäure sind zur Genüge beschrieben, und die von Hlasiwetz aufgestellte Formel wurde auch von Hrn. Hagenbach bestätigt. Wie bekannt, zersetzen sich alle Salze beim Zusatz von Mineralsäure unter Entwicklung von höheren Oxyden des Stickstoffs, und es gelang zu Anfang nicht, irgend welche gut charakterisirte Zersetzungsproducte darzustellen. Später erhielt Hr. Hagenbach ein solches durch Behandlung des Kaliumsalzes mit wenig Salzsäure in Eisessiglösung.

Es wurden 50 g des lufttrocknen Salzes in 100 ccm Eisessig suspendirt und dem entstandenen Brei allmählich 35 ccm concentrirte (35-proc.) Salzsäure hinzugefügt; unter Erwärmen geht die Masse in Lösung, und beim Erkalten scheiden sich gelbbraun gefärbte Krystalle aus, welche zunächst mit Wasser gewaschen wurden. Der ausgeschiedene Körper ist das saure Kaliumsalz einer neuen Säure. Man reinigt dasselbe am besten, indem man es wiederholt in verdünnter Pottaschelösung löst und mit verdünnter Salzsäure ausfällt. Es wird schliesslich in schön goldgelben Nadeln erhalten.

Von dem isopurpursäuren Kalium unterscheidet sich der Körper sowohl durch das Aussehen, als durch seine ausserordentliche Explosivität. Während Ersteres beim Anzünden schiesspulverartig verpufft, explodirt die kleinste Menge des neuen Körpers beim Entzünden, sowie durch Stoss und Schlag mit heftigem Knall. Der Körper lässt sich jedoch ohne Gefahr bei 100° trocknen und sein Explosionspunkt liegt bei etwa 210° . Die Analysen, welche begreiflicher Weise nicht ganz leicht ausführbar sind, ergaben die merkwürdige Thatsache, dass der Stickstoffgehalt sich mit Bezug auf die übrigen Bestandtheile erheblich vermehrt hatte. Da eine Behandlung mit Salzsäure und Essigsäure wenig

geeignet erscheint, Stickstoff in eine Substanz einzuführen, so wurden hier allerlei Möglichkeiten, wie die Umwandlung des Sechsrings in einen Fünfring unter Kohlenstoffabspaltung, in Betracht gezogen, ohne dass eine befriedigende Lösung gefunden schien.

So lagen die Thatsachen, als wir vor Jahresfrist die von Hrn. Hagenbach unterbrochene Arbeit wieder aufnahmen. Zunächst musste die Zusammensetzung des Körpers, dessen Analysen bisher sehr schwankende Resultate ergeben hatten, über allen Zweifel festgestellt werden. Die Natur der Substanz erforderte mancherlei besondere Vorsichtsmaassregeln¹⁾, so namentlich ein ausserordentlich feines Mischen mit Kupferoxyd bezw. Bleichromat und ungewöhnlich reichliche Kupferspiralen.

Es wurde ausser dem sauren Kaliumsalz noch das neutrale Salz, ferner das Natrium- und Baryum-Salz analysirt. Die Analysen stimmten am besten auf die Formel $C_8N_6O_6KH_3$. Zieht man aber in Betracht, dass der gefundene Wasserstoffgehalt fast dem für diese Formel berechneten theoretischen Werth entspricht, während bei derartigen stickstoffreichen Substanzen, namentlich wenn sorgfältig gemischt und viel Kupfer vorgelegt werden muss, ein starkes Plus zu erwarten ist, so wird die um zwei Wasserstoff ärmere Formel $C_8N_6O_6KH$ wahrscheinlicher. Auch aus theoretischen Gründen müssen wir der Letzteren den Vorzug geben.

Die Thatsache, dass der Stickstoffgehalt der Substanz sich von 5 auf 6 Atome im Molekül vermehrt hat, ist hier nun einmal nicht fortzuleugnen, sie wird aber erklärlich, wenn man in Betracht zieht, dass die Ausbeute an dem neuen Körper kaum mehr als 25 pCt. beträgt und dass bei der Bildung der Letzteren stets salpetrige Säure als Nebenproduct auftritt. Es schien hier also, als ob ein Theil des isopurpursäuren Salzes unter Abspaltung von salpetriger Säure zersetzt würde, und die Letztere auf den unveränderten Theil des Ausgangsproductes reagirt. Bestätigt wird diese Annahme durch den Umstand, dass ein directer Zusatz von Natriumnitrit die Ausbeute an dem gelben Kaliumsalz erheblich erhöht. Es wurden, bei Einhaltung der oben angegebenen Verhältnisse, vor Zusatz der Salzsäure 10 g Natriumnitrit hinzugefügt und durch passendes Kühlen dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht über 50° stieg und nicht unter 40° sank. Es wurde auf diesem Wege nicht nur eine grössere Ausbeute, sondern auch ein erheblich reineres Product erhalten, als ohne Nitritzusatz. Während durch Lösen in Pottasche und Fällen mit Säure

¹⁾ Wir besitzen einen Brief von dem Inhaber eines im Uebrigen wohlrenommirten analytischen Laboratoriums, in welchem derselbe die Zumuthung, derartige Substanzen zu analysiren, als ein Attentat auf Leben und Gesundheit, voll sittlicher Entrüstung zurückweist.

das saure Kaliumsalz erhalten wird, geht dieses bei wiederholtem Lösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Säure schliesslich in das sehr ähnliche Natriumsalz über.

Aus der Lösung in überschüssigem Kaliumcarbonat krystallisirt das neutrale Kaliumsalz, $C_8N_6O_6K_2$, in bräunlich-gelben Prismen. Es ist etwas weniger explosiv als das saure Salz.

Durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum entsteht ein schwer lösliches Baryumsalz.

Saures Kaliumsalz.

$C_8N_6O_6KH$. Ber. C 30.38, N 26.58.
 Gef. » 30.30, 29.68, 29.69, 30.62, » 26.39, 26.45.
 Ber. K 12.84, H 0.32.
 Gef. » 12.30, 12.58, 11.99, » 0.94, 1.09, 0.95, 1.21.

Saures Natriumsalz.

Ber. C 32.00, N 28.00, Na 7.66.
 Gef. » 31.79, 31.83, » 27.84, 28.25, 27.96, » 7.42, 7.60, 7.49.
 Ber. H 0.32.
 Gef. » 0.92, 0.80.

Neutrales Kaliumsalz.

$C_8N_6O_6K_2$. Ber. K 22.03, N 23.74, C 27.11, H 0.00.
 Gef. » 21.60, 21.76, » 23.90, 23.76, » 27.10, » 0.60.

Neutrales Baryumsalz.

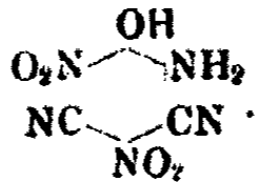
$C_8N_6O_6Ba + H_2O$. Ber. Ba 30.51, N 18.70.
 Gef. » 30.10, » 19.47.

Die sauren Salze lösen sich in concentrirter Salpetersäure und nach kurzer Zeit krystallisirt die freie Säure in hellgelben Nadeln aus. Dieselbe ist in Wasser sehr leicht löslich und lässt sich von anhaftender Salpetersäure nicht befreien. Die Analysen ergaben deshalb keine übereinstimmenden Resultate. Diese Säure ist wenig explosiv.

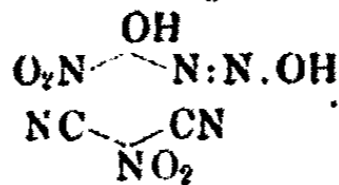
Versucht man mit Zugrundelegung der Formel $C_8H_3N_3O_5 + H_2O$ für die Isopurpursäure die Bruttoformel des gelben Körpers zu interpretiren, so sieht man, dass hier unter Austritt eines Wasserstoffatoms ein Stickstoff- und ein Sauerstoff-Atom eingetreten ist. Man muss hier wohl an die Ueberführung der Amidogruppe NH_2 in die Diazogruppe $N:N.OH$ denken, und in der That erinnern die Eigenschaften der Substanz an die einer Diazoverbindung.

Eine wichtige Eigenschaft dieser Körperklasse geht der Substanz ab: das Kuppeln mit Aminen und Phenolen. In dieser Hinsicht erinnert uns der Körper an das von Nietzki und Benckiser dargestellte Nitrodiazodioxychinon, eine Substanz, mit welcher er auch in seinen sonstigen Eigenschaften viel Aehnlichkeit zeigt. Vielleicht gehören beide zu den Isodiazokörpern oder zu den Nitrosaminen.

Die weitere Untersuchung dieses Körpers und seiner Reductionsproducte¹⁾ hat sich für die Feststellung der Constitution der Isopurpursäure als folgenreich erwiesen. Sie hat gezeigt, dass die Isopurpursäure zwei Cyangruppen im Kern enthält und dass von den Nitrogruppen der Pikrinsäure die eine zur Amidogruppe reducirt ist. Danach muss die Isopurpursäure als Nitril der Dinitroamidooxyisophtalsäure oder als Dicyanpikraminsäure aufgefasst werden, und ihre Constitution entspricht der Formel



Die den gelben Salzen zu Grunde liegende Säure ist alsdann die sich davon ableitende Diazoverbindung von der Constitution



Wir können den Körper als

Oxydinitrodiazoisophtalsäurenitril oder Oxydinitrodicyandiazobenzol

bezeichnen.

Reductionsproducte des Oxydinitrodicyandiazobenzols.

Trägt man eines der oben beschriebenen Salze in eine nicht zu concentrirte Lösung von Zinnchlorür in verdünnter Salzsäure ein, so geht es mit rother Farbe in Lösung, und nach einiger Zeit entsteht ein Brei von feinen, rothen Nadeln. Der entstehende Körper besitzt schwach saure Eigenschaften und löst sich in Alkalilauge mit blutrother Farbe, nicht ohne partielle Zersetzung. In indifferenten Lösungsmitteln ist er so gut wie unlöslich, konnte daher nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Die Analysen ergaben aus diesem Grunde nur annähernde Resultate, liessen aber vermuthen, dass die eine Nitrogruppe zur Amidogruppe, die Diazogruppe aber zur Hydrazingruppe reducirt war. Gleichwohl zeigte der Körper keine der charakteristischen Reactionen der Hydrazine. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird der Körper nur schwierig weiter reducirt.

Trägt man jedoch die Diazoverbindung in eine mässig erwärmte Lösung von Zinnchlorür in ziemlich concentrirter Salzsäure ein, so wird die Bildung des obigen Zwischenproductes vermieden. Der Körper geht farblos in Lösung, und bald scheiden sich nahezu unge-

¹⁾ Alle Versuche, die isopurpursäuren Salze zu reduciren, führten zu unerquicklichen Zersetzungsproducten.

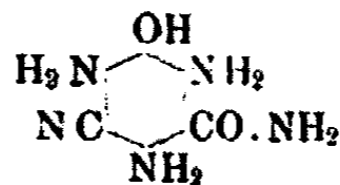
färbte, glänzende Nadeln aus. Man thut gut, dem Reductionsgemisch etwas metallisches Zinn hinzuzufügen.

Der entstandene neue Körper ist schwach basischer Natur. Aus saurer Lösung krystallisirt ein Chlorhydrat, welches beim Uebergiessen mit Wasser unter Zerfallen der Krystalle dissociirt. Die so in Freiheit gesetzte Base zeigt eine grosse Neigung, sich durch Oxydation an der Luft roth zu färben. Der Körper wurde deshalb aus mässig verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Zinnchlorür umkrystallisirt, eine Procedur, welche grosse Mengen von Flüssigkeit erforderte.

Die ausgeschiedenen Krystalle verloren schon beim Trocknen an der Luft alle Salzsäure. Da die Substanz grosse Neigung zur Oxydation zeigte, wurde sie im Kohlensäure- oder Wasserstoff-Strom bei 110° getrocknet.

Die Analyse führte zu der Formel $C_8H_9N_5O_7$.

Die Reduction der gelben Diazokörper war also in der Weise verlaufen, dass hier, wie es bei Nitrosaminen meistens der Fall ist, ein Stickstoffatom abgespalten wurde. Es erklärt dies auch die Thatsache, dass die Substanz aus obigem partiellen Reductionsproduct nicht erhalten werden konnte, und dass Operationen, in denen dieses partielle Reductionsproduct gebildet war, verworfen werden mussten. Ausserdem hatte hier, neben Reduction der vorhandenen Nitrogruppen, die Verseifung einer Cyangruppe zur Säureamidgruppe stattgefunden. Das weiter beschriebene Verhalten der Substanz bestätigt diese Auffassung des Körpers als Amid einer Cyan-triamido-oxy-benzoësäure von der Constitution:



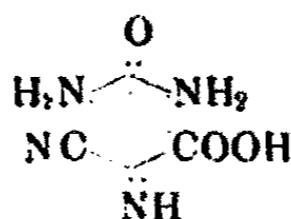
$C_8H_9N_5O_7$. Ber. C 46.37, H 4.34, N 33.81.
Gef. » 46.48, 45.73, » 4.14, 3.90, » 33.88, 33.81, 33.86.

Die leichte Oxydirbarkeit der Substanz erklärt hier die niedrigeren Wasserstoffzahlen. Von Alkalien, sogar von Natriumacetatlösung, wird der Körper leicht gelöst. An der Luft färben sich diese Lösungen schnell roth, und bei Gegenwart von überschüssigem Alkali findet Ammoniakabspaltung statt. Diese Beobachtung führte zur Darstellung einer Anzahl von neuen Derivaten.

Diamidoocyanbenzoësäure-Chinonimid.

Kocht man die Substanz mit nicht zu verdünnter Pottaschelösung und fügt, wenn Alles gelöst ist, etwas Weldon-Braunstein hinzu, so scheiden sich nach dem Erkalten der filtrirten, intensiv rothen Lösung kupferrothe Krystalle eines Kaliumsalzes aus. Während des Kochens der Lösung entweicht Ammoniak.

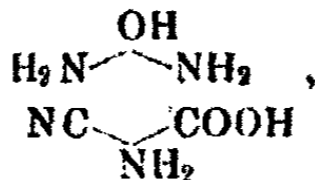
Die Analyse zeigte, dass hier die Säureamidgruppe verseift und gleichzeitig durch Oxydation ein Chinonimid entstanden war. Löst man das erhaltene Kaliumsalz in Wasser, so fällt durch Zusatz von Salzsäure die freie Säure zunächst als orangegelbe Gallerte aus, welche beim Stehen in dunkelgelbe Krystallnadeln übergeht. Die Substanz muss als Chinonimid der Cyandiamidbenzoëssäure von der Constitution



aufgefasst werden

| | |
|--|--|
| $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3$ | Ber. C 46.60, H 2.91, N 27.18. |
| | Gef. » 46.66, » 2.67, » 27.03. |
| K-Salz, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3\text{K}$ | Ber. C 39.34, H 2.04, N 22.94, K 15.98. |
| | Gef. » 38.64, » 2.00, » 23.44, » 15.18. |
| Na-Salz, $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3\text{Na}$ | Ber. C 42.12, H 2.19, N 24.56, Na 10.08. |
| | Gef. » 41.65, » 2.39, » 24.59, » 9.85. |

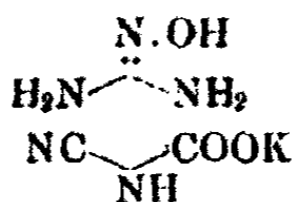
Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure geht das Chinonimid in die farblose Oxytriamidocyanbenzoëssäure,



über. Diese Substanz ist, wie ihr oben beschriebenes Amid, sehr leicht oxydirbar, lässt sich aber wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkrystallisiren. Es wurde deshalb das Triacetylderivat analysirt, welches am besten durch Behandeln obiger Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Zusatz von etwas Zinnchlorür erhalten wird.

| | |
|--|---------------------------------------|
| $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$ | Ber. C 50.29, H 4.19, N 16.76. |
| | Gef. » 49.99, » 4.25, » 17.15, 17.27. |

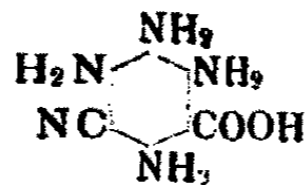
Wird das Kalium- oder Natrium-Salz des obigen Chinonimids mit salzsaurem Hydroxylamin gekocht, so entsteht ein Oxim, welches sich in Form einer rothen Gallerte abscheidet. Durch wiederholtes Lösen in Pottasche und Füllen mit Salzsäure wird es schliesslich in dunkelrothen Krystallen erhalten. Es zeigt sich jedoch, dass hier nicht das freie Oxim, sondern ein Kaliumsalz von der Formel



vorliegt.

$C_8H_6N_5O_3K + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. C 85.82, H 2.61, N 26.11, K 14.59.
Gef. » 86.17, » 2.28, » 26.65, » 14.78.

Durch Reduction dieses Körpers wird eine Cyantetramido-
benzoësäure von der Constitution



erhalten.

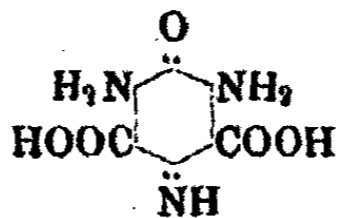
Diese Verbindung ist der oben beschriebenen Oxy-triamido-cyan-
benzoësäure sehr ähnlich, nicht viel stärker basisch als diese und
zeigt ebenso grosse Neigung, sich durch Oxydation an der Luft roth
zu färben. Für die Analyse musste sie daher im Wasserstoffstrom
getrocknet werden.

$C_8H_5N_5O_2$. Ber. C 46.87, H 4.34, N 38.81.
Gef. » 46.27, » 4.49, » 34.09.

Triamido-Oxy-Isophthalsäure.

Die bisher beschriebenen Substanzen enthalten alle noch eine
intacte Cyangruppe und sind Derivate der Metacyanbenzoësäure. Alle
Versuche, die zweite Cyangruppe zu verseifen, führten nicht zum Ziel,
so lange wir dieses durch Schwefelsäure oder Salzsäure zu erreichen
bemüht waren. In alkalischen Lösungen werden die Amidoverbin-
dungen sofort zu Chinonimiden oxydirt, und diese bleiben bei weiterer
Einwirkung von Alkalien scheinbar unverändert. Uebergiesst man
das oben beschriebene Chinonimid der Cyandiamidbenzoësäure (aus
dem Reductionsproduct des Diazokörpers mit Alkalicarbonat erhalten)
mit Kalilauge und erhitzt auf dem Wasserbade, so geht das Salz in
Lösung, es tritt ein starker Ammoniakgeruch auf und nach einigen
Stunden erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei, auch wenn
ein Eindampfen der Lauge verhindert wurde. Der ausgeschiedene
Körper zeigt mit dem ursprünglichen Kaliumsalz so grosse Aehnlich-
keit, dass wir anfangs die Ammoniakentwicklung einer theilweisen
Zersetzung zugeschrieben haben. Es stellte sich jedoch bald heraus,
dass wir es mit einer anderen Substanz zu thun hatten und diese in
der That durch Verseifen der zweiten Cyangruppe entstanden war.
Das aus der Alkalilauge ausgeschiedene Kaliumsalz löst sich in reinem
Wasser verhältnissmässig leicht mit blutrother Farbe. Salzsäure be-
wirkt einen krystallinischen ziegelrothen Niederschlag, der aber nicht
wie bei dem Ausgangsmaterial, die freie Säure, sondern ein saures

Kaliumsalz ist. Die Analyse zeigte, dass hier ein Chinonimid der Diamidoisophtalsäure von der Constitution



vorliegt.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5\text{K}$.

Ber. C 36.50, H 2.28, N 15.97, K 14.83.

Gef. » 36.50, 36.50, » 1.96, 1.92, » 16.52, 15.91, » 14.27, 14.52.

Auffallend sind hier die niedrigen Wasserstoffzahlen, welche fast für eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Formel sprechen würden. Da eine solche Dichinoylformel in obiger Stellung zwar wenig wahrscheinlich, aber im Fall einer etwa eingetretenen Verschiebung der Cyangruppen, nicht ausgeschlossen ist, so haben wir die Menge des Zinnchlorürs bestimmt, welche zur Ueberführung des Körpers in das unten beschriebene Reductionsproduct (Triamidooxyisophtalsäure) verbraucht wird.

Es stellte sich heraus, dass diese nur 1 Molekül und nicht 2 Moleküle betrug, und dadurch wird die oben aufgestellte Formel bestätigt. Durch Einwirkung von salzsaurem Anilin entsteht leicht ein Monoanilid des Körpers.

Es gelang nicht, aus dem obigen Kaliumsalz die freie Säure abzuscheiden. In concentrirter Salzsäure löst sich das Salz beim Erwärmen auf und nach einiger Zeit scheiden sich rothgelbe Krystalle ab, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers zeigte, dass hier nicht die Säure, sondern ein inneres Anhydrid derselben von der Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$ vorlag:

Ber. C 46.37, H 2.41, N 20.29.

Gef. » 46.30, » 2.05, » 20.87.

Der Körper könnte ein Analogon des Anthranils sein.

Durch Alkalien wird dieses Anhydrid in die Salze der Säure übergeführt.

Durch Reduction mit Zinnchlorür wird das Chinonimid leicht in die um zwei Wasserstoff reichere Triamido-oxy-isophtalsäure übergeführt. Dieselbe hat viel Aehnlichkeit mit ihrem weiter oben beschriebenen Nitril (der Oxytriamidocyanbenzoesäure), ist aber noch weit schwieriger löslich als dieses. Zur Reinigung wurde sie unter möglichstem Luftabschluss in Natriumbicarbonat gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Im Wasserstoffstrom getrocknet, ergab sie folgende Zahlen.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$. Ber. C 42.28, H 3.96, N 18.50.

Gef. » 41.91, » 3.92, » 19.10.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird es in ein Tetraacetylderivat übergeführt.

$C_{16}H_{17}N_3O_9$. Ber. C 48.60, H 4.35, N 10.63.

Gef. » 48.83, » 4.61, » 10.54.

Die Verbindung schmilzt bei 208° . Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Anhydroverbindung.

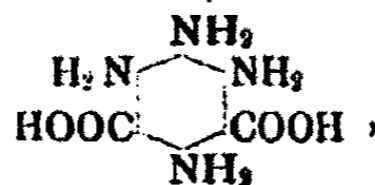
Da oben beschriebene Chinonimid der Diamido-oxy-isophtalsäure liefert, ebenso wie das entsprechende Nitril, ein Oxim. Dasselbe entsteht durch Erwärmen der entsprechenden Salze mit salzsaurem Hydroxylamin.

Es wurde das in gelben Blättchen krystallisierende saure Natriumsalz analysirt, welches aus Sodalösung durch verdünnte Salzsäure abgeschieden wird.

$C_8H_7O_3N_4Na$. Ber. C 36.54, H 2.67, N 21.37, Na 8.77.

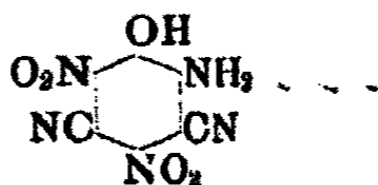
Gef. » 35.70, » 2.64, » 21.50, » 8.58.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Oxim leicht zu einer Tetramidoisophtalsäure,



reducirt. Auch diese ist der Oxytriamidophtalsäure sowie ihrem Nitril sehr ähnlich und zeigt Neigung, sich unter Rothfärbung zu oxydiren.

Wenn man voraussetzt, dass die beiden Cyangruppen an die einzigen freien Stellen der Pikrinsäure treten, so ist an obigen Constitutionsformeln nicht zu zweifeln. Bei der Einwirkung von Cyankalium auf Nitrokörper sind aber wiederholt Platzverschiebungen beobachtet worden, und sie sind deshalb auch hier nicht ausgeschlossen. Die Constitutionsformel



erklärt übrigens die Eigenschaften der Isopurpursäure in befriedigender Weise. Jedenfalls ist der Charakter der zwischen beiden Cyangruppen stehenden Nitrogruppe ein sehr labiler, und diesem Umstand ist die Zersetzlichkeit der Substanz zuzuschreiben. Im Laufe der Untersuchung haben wir übrigens noch eine ganze Reihe von anderen Derivaten der Substanz dargestellt, deren Untersuchung wir uns vorbehalten. Dahin gehört namentlich ein bereits von Hrn. Hagenbach dargestelltes Einwirkungsproduct von Ammoniak auf das isopurpursäure Kalium.

Basel, Nietzki's Laboratorium.

285. Otto Ruff und Gerhard Ollendorff:
 Abbau von *d*-Galactose und von Milchsucker (*d*-Lyxose und
 Galactoarabinose).

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Otto Ruff).

Der Eine von uns hat in verschiedenen früheren Arbeiten¹⁾ einen Weg gezeigt, die Wirkung des Sauerstoffs auf die Kohlenhydrate systematisch zu durchforschen, und es schien uns von Wichtigkeit, die an der *d*-Glucose und *d*-Arabinose studirte Oxydation auch auf andere Aldehydzucker resp. deren Säuren zu übertragen; denn einerseits bot sich die Aussicht, neue Zucker darstellen zu können, die entweder selbst oder in Form ihrer optischen Antipoden in der Natur vorkommen könnten, und andererseits liess die Reaction auch von rein chemischem Standpunkte aus interessante Aufschlüsse erwarten, da sie gestattet, von einem Zuckermolekül ein Kohlenstoffatom nach dem anderen fortzunehmen, was besonders für die Constitutionsbestimmung der aldehydartigen Disaccharide von Wichtigkeit sein musste.

Das erste Ziel verfolgten wir bei dem im Folgenden beschriebenen Abbau der Galactose, das zweite besonders bei demjenigen des Milchsuckers²⁾. Beide Zucker wurden erst in die entsprechenden Säuren, die Galactonsäure und Lactobionsäure, resp. in deren Calciumsalze übergeführt, dann in der früher beschriebenen Weise mit Wasserstoff-superoxydlösung und Eisensalz oxydirt und auf die gebildeten Zucker hin verarbeitet.

1. Ueber *d*-Lyxose.

Dass die beim Abbau der Galactose entstehende Pentose als *d*-Lyxose anzusehen ist, haben Wohl und List³⁾ gezeigt, und zwar wurden ihre auf den Fischer'schen Arbeiten beruhenden theoretischen Speculationen durch den Versuch bestätigt, indem es ihnen gelang, die Pentose aus der Galactose mit der *d*-Lyxose von Fischer und Bromberg⁴⁾ zu identificiren. Da unser Abbauverfahren durch Oxydation der einbasischen Zuckersäuren in Bezug auf die Abspaltung eines Kohlenstoffatoms dem Wohl'schen analog verläuft⁵⁾, musste die Oxydation der *d*-Galactonsäure gleichfalls zur *d*-Lyxose führen.

¹⁾ Otto Ruff, diese Berichte 31, 1573; 32, 550, 2269, 3672.

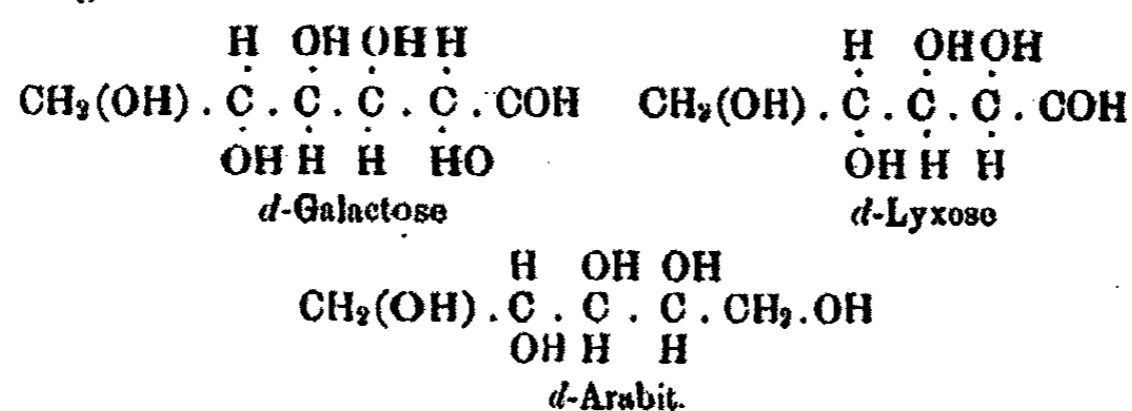
²⁾ Ein ausführlicher Literaturnachweis über frühere Oxydationsversuche an α -hydroxyirten Säuren und die Verwendung von Wasserstoffsperoxyd und Eisensalzen als Oxydationsmittel findet sich bei Ollendorff, Dissertation, Berlin 1900.

³⁾ Wohl und List, diese Berichte 30, 3101. List, Dissertation, Berlin 1897.

⁴⁾ Fischer und Bromberg, diese Berichte 29, 581.

⁵⁾ Otto Ruff, diese Berichte 32, 3672.

Die Einfachheit des Verfahrens gestattete, leicht grössere Mengen des Zuckers darzustellen, welcher durch Ueberführung in die bereits von Fischer und Bromberg¹⁾, Bertrand²⁾, und Wohl und List³⁾ dargestellten Derivate in der That als *d*-Lyxose erkannt wurde. Zur weiteren Stütze für die angenommene Configuration wurde auch die von Bertrand aus Materialmangel nur mangelhaft ausgeführte Umwandlung in *d*-Arabit nochmals durchgeführt, und es gelang, den bei der Reduction der *d*-Lyxose entstehenden Pentit mit dem von dem Einen von uns⁴⁾ inzwischen näher charakterisirten *d*-Arabit zu identificiren. Die folgenden Formeln veranschaulichen diese Beziehungen:



Die *d*-Lyxose war bisher noch nicht krystallisirt erhalten worden. Wir bemühten uns deshalb, den Zucker in grösstmöglicher Reinheit zu gewinnen und benützten zu diesem Zweck das von uns früher beschriebene Verfahren⁵⁾, indem wir erst das Benzylphenylhydrazon der Lyxose und dann aus diesem durch Spaltung mit Formaldehyd den reinen Zucker bereiteten. Der so erhaltene Syrup krystallisirte nach einiger Zeit, und es gelang uns sogar, Krystalle bis zum Durchmesser von 5 mm zu züchten. Dieselben sind monoklin.

d-Lyxose.

50 g galactonsaures Cadmium werden mit ca. 1 L Wasser aufgeschlämmt und heiss mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure wird durch Kochen mit Calciumcarbonat in das Calciumsalz verwandelt und dieses mit soviel Wasserstoffsperoxyd versetzt, dass einem Mol. Galactonsäure⁶⁾ 1½ Atome Sauerstoff entsprechen; dann werden 10 g Liq. ferr. subac. hinzugef. Die nach kurzer Zeit eintretende Reaction ist beendet, wenn die Kohlensäure-Entwicklung aufgehört hat, was nach

¹⁾ Siehe Note 4, S. 1798. ²⁾ Bertrand, Bull. soc. chim. [3] 15, 592.

³⁾ Siehe Note 3, S. 1798. ⁴⁾ Ruff, diese Berichte 32, 555.

⁵⁾ Ruff und Ollendorff, diese Berichte 32, 3234.

⁶⁾ Auch bei der Darstellung der *d*-Arabinose und *d*-Erythrose (diese Berichte 32, 550 und 3672) ist meine Angabe dahin zu verbessern, dass auf 1 Mol. Glucosäure resp. Arabonsäure (nicht auf 1 Mol. Calciumsalz) 1½ Atome Sauerstoff anzuwenden sind. Ruff.

einigen Stunden der Fall ist. Die Lösung wird dann im Vacuum bei ca. 40° Wasserbadtemperatur eingedampft und der zurückbleibende dicke Syrup mit 300 ccm absolutem Alkohol ausgeknetet, bis die Masse pulvrig geworden ist. Nach dem Abfiltriren werden die zurückbleibenden Salze nochmals in wenig Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol ausgeknetet. Die alkoholische Lösung wird im Vacuum zum Syrup verdampft, mit ca. 400 ccm absolutem Alkohol unter gelindem Erwärmen aufgenommen, mit 150 ccm Aether geschüttelt, wobei sich in dem Alkohol gelöste Calciumsalze ausscheiden, filtrirt, auf ca. 75 ccm eingedampft und mit krystallisirter Lyxose geimpft.

Beim Stehen dieser Lösung über Schwefelsäure krystallisiren im Laufe von 3–4 Tagen 6–7 g *d*-Lyxose; dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt.

Die ersten Krystalle wurden bei mehrwöchentlichem Stehen eines vollkommen farblosen Syrups erhalten, der durch Spaltung des Benzylphenylhydrazons mit Formaldehyd dargestellt worden war.

Die reine, trockne Lyxose schmilzt bei 101° (corr.) und sintert bei 99°.

0.1584 g Subst.: 0.2310 g CO₂, 0.0945 g H₂O.

C₅H₁₀O₅. Ber. C 40.00, H 6.66.

Gef. » 39.78, » 6.67.

Hr. Dr. A. Sachs in Breslau, hatte die Güte, die *d*-Lyxose krystallographisch zu untersuchen.

Krystalssystem: Monoklin.

Axenverhältniss a : b : c = 1.6076 : 1 : 1.8277.

Axenwinkel β = 117° 50. Beobachtete Formen: a = 100,
c = 001, m = 110, d = 101.

Winkeltabelle:

| | Ber. | Beob. |
|-------------------------|--------|----------|
| m : m = (110) : (110) = | — | *70° 15 |
| a : c = (100) : (001) = | 62° 10 | 61° 55 |
| c : d = (001) : (101) = | 64° 59 | 64° 45 |
| m : c = (110) : (001) = | — | *74° 25 |
| m : d = (110) : (101) = | — | *69° 40. |

Die wasserhellen, farblosen, äusserst hygroskopischen Krystalle sind meist nach der Verticalen, seltener nach der Symmetrieaxe gestreckt. Die Querfläche tritt stets zurück, ebenso fast stets die Hemidomenfläche gegen die Basis. Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Durch die Hemidomenfläche wurde der Austritt der ersten Mittellinie (Axe der grössten Elasticität) beobachtet. Doppelbrechung ziemlich schwach. Scheinbarer Winkel der optischen Axen in Cederholzöl (dessen Brechungs-Quotienten: n_x = 1.5033, n_z = 1.4979, n_y = 1.5045) gemessen. 2 H = 85° 40 (Li); 85° 50 (Na); 85° 45 (Ti).

Die *d*-Lyxose zeigt Multirotation. α_D nimmt mit der Zeit zu. Wir fanden für $c = 8.025$ $d = 1.0321$ im dm-Rohr:

nach 4 Min. $\alpha_D = -0.25^\circ$ $[\alpha]_D = -3^\circ$
 nach 24 Stdn. $\alpha_D = -1.15^\circ$ $[\alpha]_D = -13.9^\circ$.

Wohl und List (l. c.) hatten die Drehung des Lyxosesyrups zu $[\alpha]_D = -11.3^\circ$ gefunden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktniedrigung in wässriger Lösung ergab 146 (ber. 150).

Die Löslichkeit in Wasser ist sehr gross. In absolutem Alkohol bei 17° löste sich die *d*-Lyxose zu 2.633 pCt., d. h. 1 Theil Lyxose löste sich in 37.97 Theilen absolutem Alkohol.

Das Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, nach der Allihn'schen Methode bestimmt, ergab:

0.1191 g Lyxose = 0.2071 g Cu.
 1 mg „ = 1.739 mg „

Der Zucker lässt sich nicht vergähren.

d-Lyxosebenzylphenylhydrazon.

Eine alkoholische Roh-Lyxose-Lösung, deren durch Titration bestimmter Zuckergehalt 10 g betrug, wurde mit 1 Mol.-Gew. (13.2 g) Benzylphenylhydrazin versetzt. Beim Stehen über Nacht schieden sich gelbe Nadeln aus, die als das Benzylphenylosazon des Glyoxals resp. Glykolaldehyds identificirt wurden. Nach dem Abfiltriren dieses Osazons wurde die Lösung zum Syrup eingedampft. Dieser wurde in etwa 150 ccm 30–40-procentigem Alkohol gelöst, und beim Eindampfen im Vacuum erstarrte diese Lösung zu einem Krystallbrei von *d*-Lyxosebenzylphenylhydrazon. Ausbeute 21 g. Aus 30-procentigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, schied sich das Hydrazon mit einem Krystallwassergehalt von 1 aq. in feinen, weissen Nadeln ab. Schmp. 116° .

0.1714 g Sbst.: 0.3881 g CO₂, 0.1126 g H₂O. — 0.1559 g Sbst.: 11.7 ccm N (20° , 756 mm).

$C_{18}H_{23}N_3O_4 + H_2O$. Ber. C 62.00, H 6.9, N 8.04.
 Gef. „ 61.75, „ 7.3, „ 8.07.

Zur Wasserbestimmung wurde das Hydrazon 2–3 Stunden auf 60° im Vacuum erhitzt.

0.2764 g Sbst.: 0.0148 g H₂O.

$C_{18}H_{23}N_3O_4 + H_2O$. Ber. H₂O 5.17. Gef. H₂O 5.86.

Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Hydrazon wasserfrei in harten Prismen, Schmp. 128° (corr), aus Benzol mit Krystallbenzol.

Das Hydrazon zeigt Rechtsdrehung

$[\alpha]_D = +26.39^\circ$

($\alpha_D = 1.05^\circ$ in abs. Alkohol, $p = 4.893$, $d = 0.8132$).

Das Hydrazon lässt sich, wie bereits erwähnt, durch Eindampfen mit Formaldehydlösung leicht unter Rückbildung der Lyxose spalten.

Zur Identificirung der *d*-Lyxose wurde dieselbe in das bereits bekannte Osazon und Lyxonsäurelacton und in den *d*-Arabit verwandelt.

Das Osazon — identisch mit dem Xylosazon — zeigte den erwarteten Schmp. 160° und erwies sich als linksdrehend, das Lyxonsäurelacton, nach den Angaben der früheren Forscher¹⁾ dargestellt, ergab den von diesen gefundenen Schmp. 113°.

d-Arabit aus *d*-Lyxose glaubte Bertränd¹⁾ erhalten zu haben, indem die Reduction von Lyxosesyrup einen Syrup ergab, der die Eigenschaften des *d*-Arabits zu haben schien. *d*-Arabit selbst war damals noch nicht bekannt, nur sein optisches Antipode. — Wir reducirten nach Kiliani²⁾ die *d*-Lyxose in möglichst neutral gehaltener Lösung mit Natriumamalgam (5 Tage) und erzielten eine alkoholische Lösung des gebildeten Pentits, aus der *d*-Arabit in harten Krystallen herauskam. Ausbeute: Aus 4 g Zucker 2.5–3 g *d*-Arabit.

Der Schmp. 103° (corr.) stimmte mit dem von Ruff (l. c.) gefundenen überein; die Drehung des polarisirten Lichtes in gesättigter Boraxlösung fanden wir zu $[\alpha]_D = +6.5^\circ$ ($c = 9.058$, $d = 1.045$, $\alpha_D = +0.61$), während Ruff $\alpha_D = +7.7^\circ$ angiebt.

Der Versuch, ein Methyllyxosid darzustellen, scheiterte. Ein Amylmercaptan wurde nach Fischer¹⁾ zwar erhalten, da aber, wie Fischer hervorhebt, das gewöhnliche Amylmercaptan nicht einheitlich ist, so bildeten sich auch hier wohl 2 isomere Mercaptale, von denen das eine krystallisirte und durch Aufstreichen auf Thon von dem anderen syrupförmigen nach Möglichkeit getrennt wurde. Das Mercaptan liess sich aber nicht umkrystallisiren, da es in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, spielend leicht löslich ist. Aus wässrig-alkoholischer Lösung schied es sich stets ölig ab.

II. Ueber Galactoarabinose.

Vom Milchzucker ist bis jetzt Folgendes bekannt: Der Milchzucker spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in 1 Mol. Glucose und 1 Mol. Galactose — ist also ein Anhydrid von 1 Mol. Glucose und 1 Mol. Galactose. Sein Verhalten gegen Phenylhydrazin, wobei ein Hydrazon und ein Osazon entstehen, sein Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung und seine Ueberführung in die einbasische Lactobionsäure beweisen, dass er die den einfachen Aldehydzuckern eigenthümliche Atomgruppierung (.CH[OH].CHO) enthält.

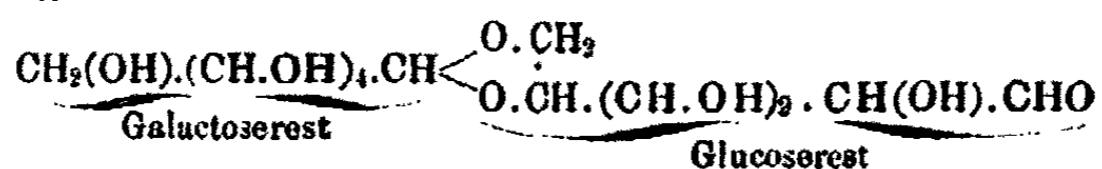
¹⁾ l. c.

²⁾ Kiliani, diese Berichte 20, 1233.

Des Weiteren hat E. Fischer nachgewiesen, durch Spaltung einerseits des Osons in Glucoson und Galactose¹⁾ und andererseits der Lactobionsäure in Gluconsäure und Galactose²⁾, dass die erwähnte Atomgruppierung (.CH(OH).CHO) dem Traubenzuckerrest des Milchzuckermoleküls angehört.

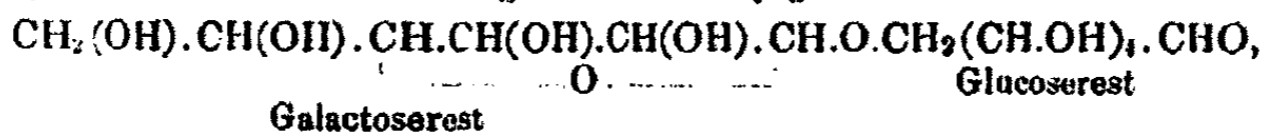
Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein³⁾ gelangten merkwürdiger Weise neuerdings zu einem anderen Ergebnisse, indem sie bei der Einwirkung von Alkalien auf Milchzucker Galactose und ein unvergärbbares Product erhielten, das durch verdünnte Säuren in Glucose übergeführt wird und also wohl als ein Anhydrid aufzufassen ist, während Glucose dabei nicht entsteht. Daraus schliessen die beiden Forscher, dass die Aldehydgruppe dem Galactoserest angehöre. Den Widerspruch mit den Ergebnissen der Fischer'schen Untersuchungen wollen sie durch Bildung einer tautomeren Modification des Milchzuckers durch das Alkali gelöst wissen.

Ueber die Art der Anhydridbildung zwischen der Galactose und Glucose hat Fischer 2 Möglichkeiten discutirt. Zuerst verglich er den Milchzucker mit den Acetalen⁴⁾ derart, dass die Aldehydgruppe der Galactose mit 2 Alkoholgruppen der Glucose unter Wasseraustritt zur Gruppe $\text{.CH} \begin{matrix} \text{OC.} \\ \text{OC.} \end{matrix}$ zusammengetreten ist, wie es z. B. die Formel



ausdrückt. Er lässt aber auch die Möglichkeit offen, dass an Stelle der endständigen Hydroxyle die beiden in Klammern gesetzten Carbinolgruppen der Glucose an der Anhydridbildung beteiligt sind.

Später⁵⁾ hält Fischer es, ohne die angenommene Constitution auszuschliessen, für wahrscheinlicher, dass der Milchzucker glucosidartig aufgebaut ist, d. h. ein Galactosid der Glucose ist, also entsprechend der von ihm aufgestellten Methylglucosidformel:



«dabei bleibt es unbestimmt, ob nicht an Stelle der primären Alkoholgruppe der Glucose eine der drei folgenden secundären an der Anhydridbildung beteiligt ist.»

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 21, 2633.

²⁾ Fischer und Meyer, ebenda 22, 361.

³⁾ Rec. des trav. chim. Pays-Bas 18, 147.

⁴⁾ E. Fischer, diese Berichte 21, 2633.

⁵⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 2400; 27 2988.

Unser Abbauprodukt, auf den Milchzucker angewendet, schien nun zu ermöglichen, über diese Verhältnisse mehr Klarheit zu verschaffen, d. h. erstens für die von Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein wieder angeschnittene Frage neues Material zu liefern, zweitens uns der Art der Bindung von Galactose und Glucose in den Fischer'schen Constitutionsformeln näher zu bringen. Schliesslich durften wir hoffen, mit einer analog durchgeführten Untersuchung der synthetischen Galactosidogluconsäure von Fischer und Beensch¹⁾ deren Identität oder Verschiedenheit mit der Lactobionsäure darthun zu können und damit die Möglichkeit einer Synthese des Milchzuckers über die Galactosidogluconsäure weg entweder zu widerlegen oder zu verwirklichen.

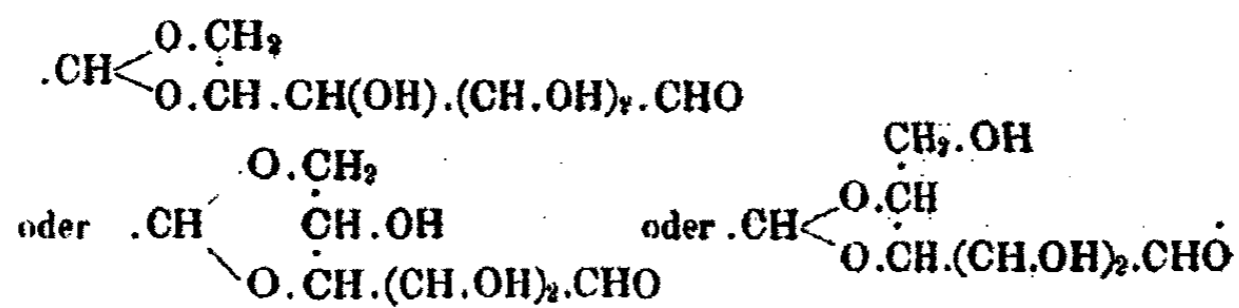
Durch Oxydation des Milchzuckers mit Brom zur Lactobionsäure und von deren Calciumsalz mit Wasserstoffsuperoxydlösung und Eisensalz gelang es nun, ein aldehydartiges Disaccharid mit 11 Kohlenstoffatomen zu erhalten, das durch ein Osazon und ein Benzylphenylhydrazon charakterisirt wurde. Die Spaltung des Zuckers, der nur als Syrup vorlag, ergab *d*-Galactose und *d*-Arabinose, die nach dem von uns früher²⁾ beschriebenen Verfahren getrennt wurden. So war nun wiederum nachgewiesen, dass die Aldehydgruppe des Milchzuckers dem Glucoserest angehört, da durch die Oxydation der Aldehydkohlenstoff abgespalten wird und in dem Falle, dass die Aldehydgruppe der Galactose in dem Milchzuckermolekül frei wäre, Lyxose statt Arabinose hätte entstehen müssen. Wie also die Reaction Lobry de Bruyn's und Alberda van Ekenstein's (l. c.) zu erklären ist, bleibt nach wie vor fraglich, denn dass wirklich der Milchzucker in eine tautomere Form umgelagert wird, ist nach den bisher bekannten Wirkungen von Alkalien nicht erklärlich — es müsste denn eine Spaltung und dann eine Condensation unter Anhydridbildung an der Aldehydgruppe der Glucose erfolgt sein. Eine solche Condensation von Monosacchariden durch Alkalien ist aber noch nicht beobachtet worden.

Der Zucker mit 11 Kohlenstoffatomen, für den gemäss seinem Bestehen aus Galactose und Arabinose der Name »Galactoarabinose« wohl angebracht ist, reducirt Fehling'sche Lösung und bildet, wie bereits erwähnt, ein Osazon. Damit ist, wie schon oben am Milchzucker ausgeführt wurde, das Vorhandensein der Atomgruppierung .CH(OH).CHO auch für die Galactoarabinose erwiesen, und dementsprechend muss auch der Milchzucker mindestens 2 intacte secundäre Alkoholgruppen neben der Aldehydgruppe ($\text{.CH(OH).CH(OH).CHO}$) enthalten. Damit ist aber auch in der Fischer'schen Acetalformel

¹⁾ Fischer und Beensch, diese Berichte 27, 2481.

²⁾ Ruff und Ollendorff, diese Berichte 32, 3234.

des Milchzuckers (s. o.) die Zahl der 6 Möglichkeiten, welche Kohlenstoffatome des Glucoserestes an der Anhydridbildung betheilt sind, um die Hälfte vermindert. Es können jetzt nur noch 3 Fälle stattfinden:



Von den möglichen Glucosidformeln des Milchzuckers hat die Osazonbildung der Galactoarabinose nur eine fortgeschafft, sodass auch hier noch 3 Fälle möglich sind (abgesehen von der Aethylenoxydbindung im Galactoserest).

1. :CH.O.CH₂.(CH.OH)₂.CHO,
CH₂.OH
2. :CH.O.CH.CH(OH).(CH.OH)₂.CHO,
CH(OH).CH₂.OH
3. :CH.O.CH.(CH.OH)₂.CHO.

Nachdem es uns somit geglückt war, in dem Hydrazon und Osazon der Galactoarabinose wohldefinierte Derivate der Lactobionsäure zu erhalten, konnten wir hoffen, auch die noch ungelöste Frage entscheiden zu können, ob die Galactosidogluconsäure, die Fischer und Beensch aus Galactose und Gluconsäure erhalten hatten¹⁾, mit der Lactobionsäure identisch ist oder nicht, einer Frage von ziemlicher Bedeutung; denn im Falle der Identität war durch die Darstellung der Galactosidogluconsäure eine Synthese des Milchzuckers oder eines immerhin einfachen Derivates desselben angebahnt und die Aufklärung der Constitution des Milchzuckers zurückgeführt auf eine solche der Galactosidogluconsäure. Aber schon die Vorgänge bei der Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf das Calcium-Salz der Säure boten ein wesentlich anderes Bild. als bei der Lactobionsäure, denn während bei dem Salz der Letzteren nach kurzer Zeit schon in der Kälte die Reaction eintrat, blieb das galactosidogluconsaure Salz mehrere Tage lang unangegriffen; erst nach dem Erwärmen auf 60—70° trat die Oxydation ein. Aus den Reactionsproducten war weder das Benzylphenylhydrazon der Galactoarabinose, noch das eines anderen Zuckers mit 11 Kohlenstoffatomen zu gewinnen, nur diejenigen der Galactose und

¹⁾ Fischer und Beensch, diese Berichte 27, 2184.

Arabinose wurden gefunden. Die Verbindung war also durch das Wasserstoffsperoxyd, im Gegensatz zum lactobionsauren Calcium, gespalten worden, und wir zögern nicht, den Grund dafür einer durchaus verschiedenen Bindung der Galactose und Gluconsäure in den beiden Säuren beizumessen.

Hier möge noch ein Abbauprodukt erwähnt werden, dass sowohl bei der Galactonsäure, wie bei der Lactobionsäure immer gefunden wurde, wenn die Benzylphenylhydrazone der Zucker dargestellt wurden. Dabei fiel nämlich ein intensiv gelbes Hydrazone aus, welches sich als das Benzylphenyldihydraxon des Glyoxals resp. als das Benzylphenylosazon des Glykolaldehyds identifizieren liess. Wir nehmen an, dass es aus Letzterem entstanden ist, da seine Bildung stets erst in der Wärme erfolgte.

Galactoarabinose.

Als Ausgangsmaterial diente die Lactobionsäure von Fischer und Meyer¹⁾. Das Verfahren zur Darstellung derselben wurde etwas vereinfacht, ausserdem wurden die Sicherheitsmassregeln, um eine Hydrolyse zu vermeiden, verschärft. Dadurch wurde ein wesentlich schöneres, luftbeständiges und, wie es scheint, krystallisiertes Product erzielt.

1 kg Milchzucker, in 7 Thln. Wasser gelöst, wird mit 800 g Brom versetzt und 4 Tage stehen gelassen. Danach wird das überschüssige Brom aus der nur sehr wenig erwärmten Lösung (bis zu 30°) durch einen Luftstrom, zuletzt durch Schwefelwasserstoff entfernt. Der Bromwasserstoff wird durch Bleicarbonat, das gelöste Bromblei durch Silberoxyd entfernt; die Lösung mit Schwefelwasserstoff von Blei und Silber völlig befreit und dann im Vacuum bei 40° zum Syrup eingedampft. Dieser wird mit eiskaltem Eisessig ausgeknetet, zweimal schnell mit Eiswasser ab gespült und dann in wenig Wasser gelöst. Zur völligen Entfernung der Essigsäure wird diese Lösung 20—30 Mal mit Aether ausgeschüttelt und mit Calciumcarbonat erwärmt, dann im Vacuum eingedampft. Der Syrup wird in einer Reibschale mit gewöhnlichem Alkohol übergossen, wobei zuerst Mischung stattfindet, bei Zusatz von weiterem Alkohol aber erstarrt die Masse plötzlich, scheinbar blättrig krystallinisch. Sie lässt sich dann leicht zu einem Pulver zerreiben. Dieses Verreiben mit Alkohol wird zur Entfernung etwa noch vorhandenen Milchzuckers noch zweimal wiederholt. Es hinterbleibt das lactobionsaure Calcium als staubfeines Pulver, das an der Luft nicht zerfliesst, in Wasser aber ausserordent-

¹⁾ Fischer und Meyer, diese Berichte 22, 362.

lich leicht löslich ist, und sich deshalb aus diesem auch durch Alkoholzusatz nicht umkrystallisiren lässt.

Ausbeute: ca. 400 g.

Die Oxydation des lactobionsauren Calciums zu Galactoarabinose haben wir in folgender Weise ausgeführt:

Zu einer Lösung von 15 g lactobionsaurem Calcium in 500 g Wasser wird Wasserstoffsperoxyd in einer auf 1 Mol. Lactobionsäure mit $1\frac{1}{2}$ Atomen Sauerstoff berechneten Menge hinzugegeben. Nach Zusatz von 30 g Liq. ferr. subac. beginnt die Reaction unter Kohlensäureentwicklung. Dabei tritt starker Aldehydgeruch auf. Nach mehrstündigem Stehen wird die filtrirte Lösung im Vacuum bei $35-40^{\circ}$ eingedampft. Der Syrup wird mit 95-procentigem Alkohol ausgeknetet, bis er pulvrig wird, und dies wiederholt, nachdem die Masse in sehr wenig Wasser gelöst war. Die alkoholischen Extracte werden im Vacuum eingedampft und mit heissem 95-procentigem Alkohol aufgenommen, wobei sich Calciumsalze abscheiden. Diese alkoholische Lösung zeigte ein ca. 12 g Milchzucker entsprechendes Reductionsvermögen, doch gelang es uns nicht, den Zucker krystallisirt zu erhalten; es wurden deshalb zur Charakterisirung das Phenyl-osazon und das Benzylphenylhydrazon dargestellt.

Osazon der Galactoarabinose.

Obige alkoholische Zuckerlösung wird verdampft, der bleibende Syrup wird auf je 2.7 g angezeigten Zucker mit 3 g Phenylhydrazin, 3 g Eisessig und 20 ccm Wasser 1 Std. im Wasserbade erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Oel wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und so lange mit Aether versetzt, als noch keine Fällung entsteht. Nach einigen Tagen haben sich harte Krystallkrusten abgeschieden. Dieselben werden aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und zeigen bei schnellem Erhitzen den Schmp. $236-238^{\circ}$.

0.1975 g Sbst.: 18.9 ccm N (16.5° , 758 mm). — 0.2025 g Sbst.: 0.4113 g CO_2 , 0.1162 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_9$. Ber. C 56.3, H 6.12, N 11.36.

Gef. » 55.4, » 6.37, » 11.17.

Das Osazon ist leicht löslich in Alkohol, löslich in kaltem Wasser und Essigester, unlöslich in Aether.

Ein Drehungsvermögen des Osazons konnte nicht beobachtet werden; doch sei bemerkt, dass der starken Gelbfärbung halber in sehr verdünnter Lösung gearbeitet wurde.

Ein Diphenylhydrazon konnten wir nicht erhalten, dagegen krystallisirte das

Benzylphenylhydrazon der Galactoarabinose.

600 ccm einer alkoholischen Zuckerlösung, die, wie die Titration mit Fehling'scher Lösung ergab, auf Milchzucker berechnet 12 g

Zucker enthielt, wurden mit 1 Mol. = 7.6 g Benzylphenylhydrazin versetzt und gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich während mehrerer Stunden gelbe Nadeln von Glyoxalbenzylphenylosazon aus (s. u.). Nachdem diese abfiltrirt waren, wurde im Vacuum zum Syrup eingedampft. Dieser wurde in 50 ccm Alkohol gelöst und mit absolutem Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit, besonders beim Kratzen der Gefässwände, fiel ein weisses Krystallpulver aus (Ausbeute 8 g). Das Hydrazon wurde aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt und zeigte den Schmp. 223° (corr.).

0.1504 g Sbst.: 0.3217 g CO_2 , 0.0954 g H_2O . — 0.1717 g Sbst.: 8.5 ccm N (22.5° , 762 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_9$. Ber. C 58.54, H 6.5, N 5.69.
Gef. * 58.34, * 7.0, * 5.66.

Das Hydrazon ist löslich in Wasser, Methyl- und Aethyl-Alkohol, schwer in Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol, Toluol und Petroläther.

Es zeigt gegen polarisirtes Licht Linksdrehung und zwar (bei $c = 1.669$, $d = 0.9342$, $l = 1$ dm in 50-procentigem Alkohol, $[\alpha]_D = -0.37^{\circ}$)

$$[\alpha]_D = -23.7^{\circ}.$$

In den Mutterlaugen des Hydrazons fanden sich *d*-Arabinose- und *d*-Galactose-Benzylphenylhydrazon.

Galactoarabinose und deren Spaltung.

Der Zucker wurde durch Spaltung des Hydrazons mit Formaldehydlösung in der öfters erwähnten Weise rein dargestellt und bildet einen farblosen, Fehling'sche Lösung reducirenden, rechtsdrehenden Syrup.

Er wurde 4 Stdn. im Wasserbad mit 10 Thln. 3—4-procentiger Schwefelsäure erhitzt. Nach genauer Neutralisation mit Baryumhydroxyd wurde eingedampft und in 75-procentiger, alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Benzylphenylhydrazin versetzt. Am nächsten Tage wurde das *d*-Arabinosebenzylphenylhydrazon vom Schmp. 173° ¹⁾ abfiltrirt und das Filtrat nach dem Eindampfen mit Formaldehyd gespalten. Der erhaltene Zuckersyrup krystallisirt vollständig, nachdem er mit etwas *d*-Galactose geimpft war.

Damit war dargethan, dass die Hydrolyse unserer Galactoarabinose *D*-Arabinose und *d*-Galactose liefert.

¹⁾ Ruff, Ollendorff, diese Berichte 32, 3234.

Oxydation der Galactosidogluconsäure.

Die Darstellung der Säure wurde im Wesentlichen nach Fischer und Beensch (l. c.) ausgeführt; die Oxydation ihres Baryumsalzes wurde ebenso vorgenommen wie diejenige des lactobionsauren Calciums. Die Resultate haben wir schon oben erörtert.

Glyoxalbenzylphenylosazon

schied sich stets bei der Darstellung der beschriebenen Benzylphenylhydrazone aus den Rohzuckersyrupen ab und wurde auch synthetisch aus Glyoxal und Benzylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten.

Hellgelbe Nadeln. Schmp. 197.5°.

0.1860 g Sbst.: 0.5456 g CO₂, 0.1017 g H₂O. — 0.1386 g Sbst.: 16ccm N (16°, 754 mm).

C₂₀H₂₀N₄. Ber. C 80.3, H 6.22, N 13.4.
Gef. » 80.0, » 6.12, » 13.4.

So haben also die Erwartungen, die auf die Anwendung unseres Abbaufahrens auf andere Aldehydzucker gesetzt waren, nicht getäuscht. Es ist gelungen, die *d*-Lyxose krystallisirt zu erhalten und für die Constitutionsbestimmung der Disaccharide, speciell des Milchsuckers, neues Material zu liefern. Wegen der Umständlichkeit der Darstellung der Lactobionsäure in grösseren Mengen mussten wir jedoch von einem weiteren Abbau der Galactoarabinose vorläufig absehen.

Wir hatten im Anfang der Möglichkeit Raum gegeben, dass die durch den Abbau erhaltenen neuen Zucker vielleicht selbst oder in Form ihrer optischen Antipoden in der Natur vorkommen könnten. Versuche darüber sind noch nicht angestellt worden. Wahrscheinlich wird aber die *d*-Lyxose sich nicht auffinden lassen, da bisher nur Pentosen der *l*-Reihe in der Natur beobachtet wurden. Doch wird jetzt vielleicht, nachdem auf die leichte Bildung eines Lyxosehydrazons hingewiesen ist, zur Auffindung der *l*-Lyxose der Weg gebahnt sein.

Was die Galactoarabinose anbetrifft, das erste dargestellte Disaccharid, das als Anhydrid einer Hexose und einer Pentose zu betrachten ist, so sei auf das natürliche Vorkommen eines Galactoarabans verwiesen, das Lippmann¹⁾ als gummiähuliche, bei längerem Liegen unreifer Rüben an einem warmen und trocknen Orte ausgequollene Masse beobachtet hat. Dieses Galactoaraban lieferte bei der Hydrolyse *d*-Galactose und *l*-Arabinose. Bei der

¹⁾ Lippmann, diese Berichte 23, 3564.

Spaltung mit Enzymen dürfte es aber, analog der Bildung der Maltose aus Stärke durch Diastase, ein der obigen Galactoarabinose isomeres Product liefern. Nur ist das Vorkommen des Galactoarabans ein selten beobachtetes. Andere sogenannte Galactoarabane sind zwar hin und wieder erwähnt, aber nicht in reinem Zustand dargestellt worden.

286. R. Pschorr und C. Sumuleanu: Synthese von Dimethylmorphol und Isomethylmorphol.

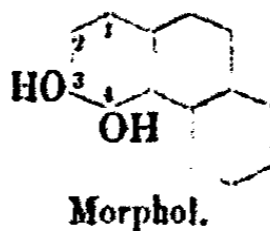
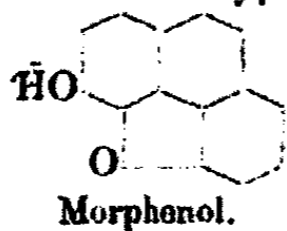
(IV. Mittheilung¹⁾ über synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Die Aufklärung über den Abbau von Morphin und dessen Methyläther, Codein, verdanken wir den eingehenden Untersuchungen von Vongerichten²⁾, O. Fischer³⁾, Knorr⁴⁾ und Hesse⁵⁾. Die genannten Forscher zeigten, dass es unter verschiedenen Bedingungen gelingt, den Morphincomplex in einen stickstoffhaltigen und einen stickstofffreien Theil zu zerlegen. Während über die Natur des Ersteren bald völlige Klarheit herrschte, indem derselbe als β -Oxäthylmethylamin durch Knorr⁶⁾ erkannt wurde, konnte der stickstofffreie Theil, das Morphol, lange Zeit nur allgemein als Dioxyphenanthren charakterisirt werden.

Erst in letzter Zeit gelang es Vongerichten⁷⁾, über die Stellung der Hydroxyle im Morphol einigen Aufschluss zu gewinnen. Er fand zunächst, dass das aus dem Morphol gewonnene Dioxyphenanthrenchinon dem Alizarin ähnliche Eigenschaften als Farbstoff besitzt und schrieb daher den beiden Hydroxylen die Orthostellung zu. Nachdem er auch die Beziehungen des Morphols zum Morphenol durch Reduction des Letzteren klarlegte, war er berechtigt, für das Morphol die Formel eines 3.4-Dioxyphenanthrens aufzustellen:



¹⁾ Die früheren Mittheilungen siehe diese Berichte 29, 496; 32, 162, 176.

²⁾ Diese Berichte 30, 2439; 31, 51, 2924, 3198; 32, 1521; 33, 352.

³⁾ Diese Berichte 19, 794.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 181, 1113; 27, 1144; 32, 742; Ann. d. Chem. 301, 1.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 222, 218.

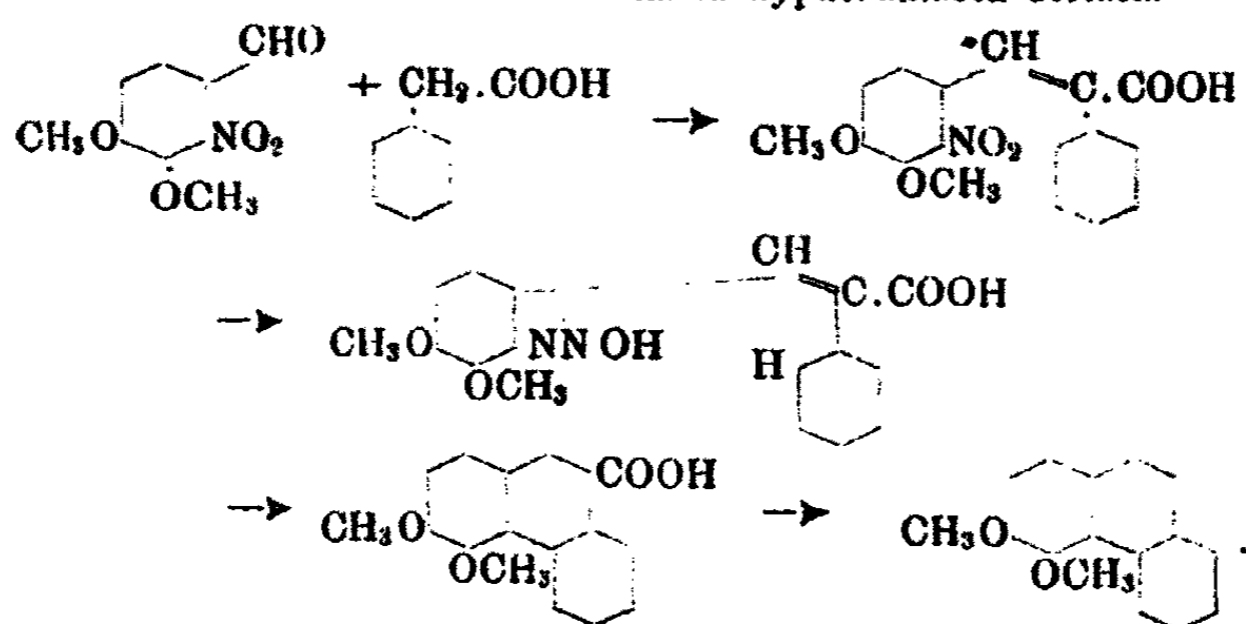
⁶⁾ Diese Berichte 22, 1114.

⁷⁾ Diese Berichte 33, 352.

So einleuchtend auch diese Darlegungen Vongerichten's waren, so schien es uns doch nothwendig, einen unzweifelhaften Beweis für die Stellung der Hydroxyle des Morphols zu erbringen.

Kurze Zeit vor der Veröffentlichung dieser Untersuchungen Vongerichten's waren wir zur Synthese des 3.4-Dimethoxyphenanthrens geschritten, dabei denselben Weg verfolgend, welcher den Einen von uns zur Synthese des Phenanthrens und einiger seiner Derivate geführt hatte.

Als Ausgangsmaterialien dienten vicinaler *o*-Nitrovanillinmethyläther¹⁾ und phenyllessigsaures Natrium, welche nach der Perkin'schen Reaction zu (α)-Phenyl-2-Nitro-3.4-Dimethoxyzimmtsäure condensirt wurden. Die Diazoverbindung der entsprechenden Aminosäure verliert in schwefelsaurer Lösung Stickstoff und Wasser unter Bildung der 3.4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure, welche dann bei der Destillation in Kohlensäure und Dimethoxyphenanthren zerfällt.



Der Beweis für die Stellung der beiden Methoxygruppen in 3 und 4 ist durch die Synthese gegeben, da unter den eingehaltenen Reactionsbedingungen eine intramolekulare Umlagerung als ausgeschlossen gelten muss.

Dieses synthetische 3.4-Dimethoxyphenanthren erwies sich als identisch mit dem gleichzeitig durch Vongerichten²⁾ aus Methylmorphol, dem Abbauprodukt des Codeïns, dargestellten Dimethylmorphol. Die Identität ergab sich aus den übereinstimmenden Eigenschaften beider Substanzen und ihrer Pikrate, sowie aus dem Vergleich ihrer charakteristischen, leicht rein zu erhaltenden Dibromsubstitutionsproducte.

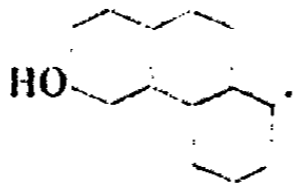
Um zum Morphol selbst zu gelangen, versuchten wir die Methoxygruppen des synthetischen Dimethoxyphenanthrens zu ver-

¹⁾ Constitutionsbeweis siehe diese Berichte 32, 503.

²⁾ Siehe nächste Abhandlung.

soifen. Die Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure in Eisessig bei 130–135°, durch welche Vongerichten¹⁾ Methylmorphol in Morphenol überführen konnte, verlief jedoch beim Dimethylmorphol in unerwarteter Weise. Es resultirte zwar ein in verdünnten, wässrigen Alkalien lösliches Product, dessen Analysenzahlen aber für ein Monoxyphenanthren sprachen. Diese Vermuthung wurde bestätigt durch die Analyse der Acetylverbindung des Phenanthrols. Es hatte somit die Jodwasserstoffsäure nicht nur die Methylgruppen abgespalten, sondern auch eine reducirende Wirkung ausgeübt. Veränderte Versuchsbedingungen führten nur zu schlechteren Ausbeuten, ohne dass das intermediär entstehende Dioxyphenanthren erhalten werden konnte.

Man hätte nach den Beobachtungen über die erschwerte Reactionsfähigkeit beiderseitig durch Orthosubstituenten eingeengter Radicale erwarten sollen, dass die geschützte Oxygruppe in 4 intact geblieben sei. Ein Vergleich mit dem 4-Oxyphenanthren, dessen Darstellung von mir und Hrn. Jäckel in einer der folgenden Abhandlungen beschrieben wird, entschied jedoch in anderem Sinne, sodass der Hydroxylgruppe des in Frage kommenden Phenanthrols nur die Stellung 3 zukommen kann.

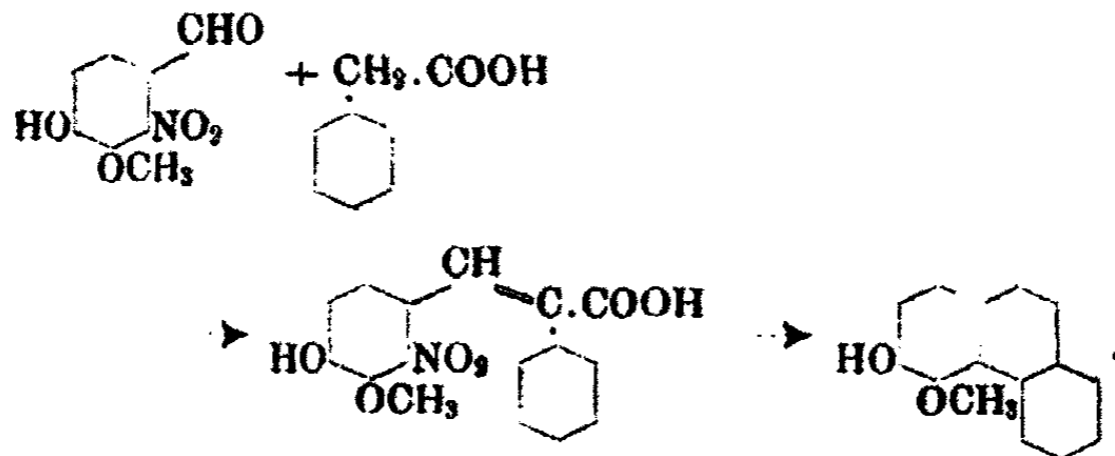


Die Abspaltung der Methylgruppen gelang uns schliesslich dadurch, dass wir Dimethylmorphol mit Eisessig, der bei 0° mit Salzsäure gesättigt war, auf 150° erhitzen. Zwar konnte das Product, wahrscheinlich in Folge der Beimengung von Monoxyphenanthren, ebenso wenig wie das daraus hergestellte Diacetylderivat und dessen Chinon in reinem Zustand erhalten werden, doch sprechen die charakteristischen Eigenschaften der Producte, besonders die ausgeprägten Farbenreactionen des Diacetylmorpholchinons, auch hier für die Identität.

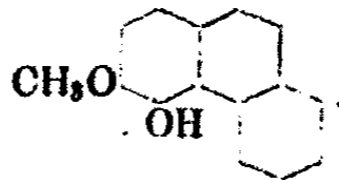
Von besonderer Wichtigkeit für die Constitutionsfrage des Morphins war es, zu entscheiden, welches der beiden Hydroxyle des Morphols dem Phenolhydroxyl des Morphins entsprach. Um daher zu ermitteln, welche Stellung der Methoxylgruppe im Acetylmethylmorphol, dem Abbauprodukt des Codeïns, zukommt, stellten wir auch das in 3 acetylrte und in 4 methylirte 3,4-Dioxyphenanthren synthetisch dar. Dasselbe ergab sich durch die analogen Reactionen, wie sie schon beim Dimethylmorphol angedeutet wurden, nur dass an

¹⁾ Diese Berichte 32, 359.

Stelle des Nitrovanillinmethyläthers das vicinale *o*-Nitrovanillin zum Aufbau verwendet wurde.



Das synthetische 3-Oxy-4-methoxyphenanthren unterscheidet sich durch sein Verhalten gegen verdünnte wässrige Alkalien, wie auch durch den Schmelzpunkt seines Acetylderivates ganz erheblich vom Methylmorphol Vongerichten's, sodass ohne Zweifel dem Spaltungsproduct des α -Methylmorphimethins aus Codein nur die Formel eines 3-Methoxy-4-oxyphenanthrens zukommen kann.

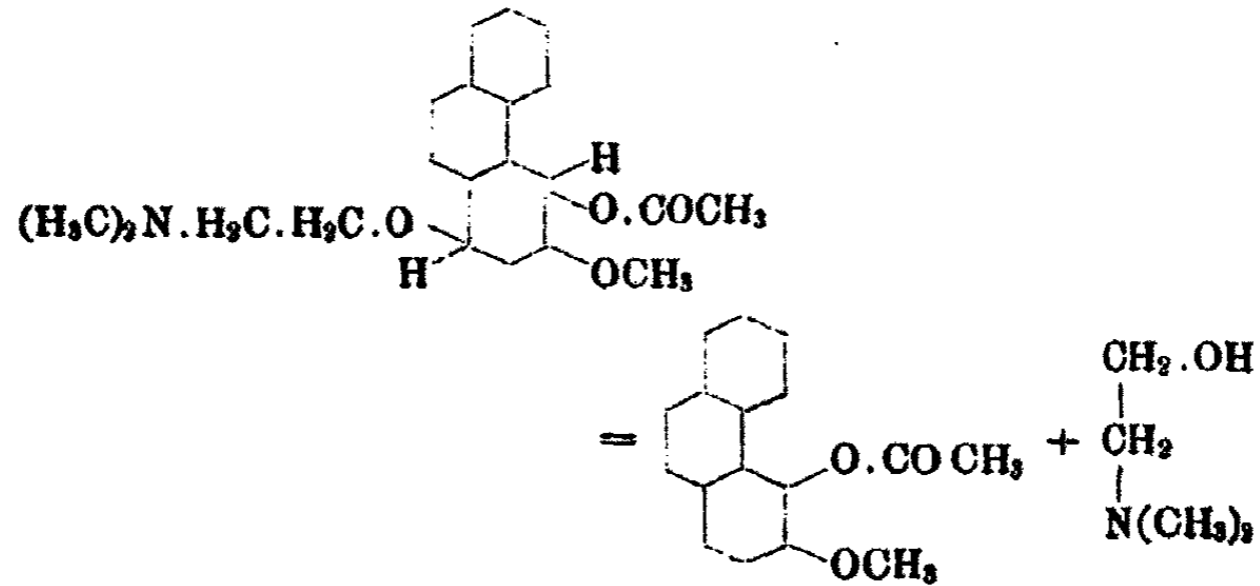


Das synthetische 3-Oxy-4-methoxy-phenanthren werden wir in der Folge mit »Isomethylmorphol« bezeichnen.

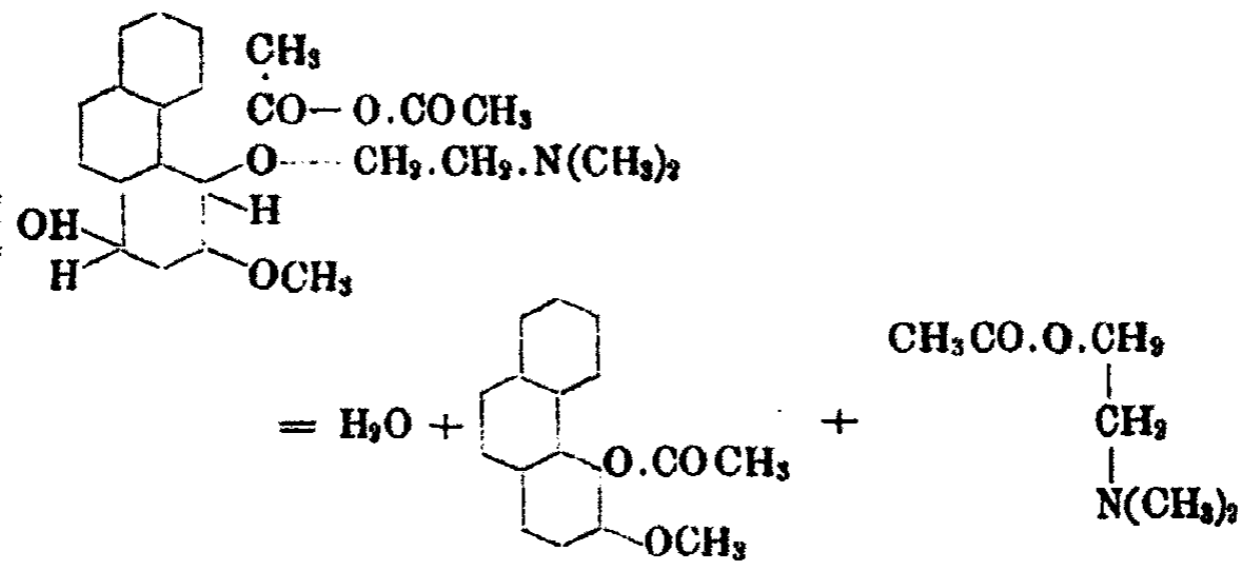
Weniger günstig liegen die Verhältnisse für die experimentelle Entscheidung der Frage, ob das freie, nichtmethylierte Hydroxyl des Methylmorphols dem Brücken-Sauerstoff oder dem alkoholischen Hydroxyl des Morphins entstammt. Es scheinen uns jedoch eine Reihe von Thatsachen für die erste Annahme zu sprechen.

Morphin und Codein verlieren beim Erhitzen mit Säuren auf 140° ein Molekül Wasser unter Bildung von Apomorphin resp. Apocodein. Dieser Vorgang kann nur so erklärt werden, dass das alkoholische Hydroxyl mit einem der additionellen Wasserstoffatome als Wasser austritt, da im Apocodein der Oxazinring und die Methoxygruppe erhalten sind. Vergleicht man mit diesen Versuchsbedingungen jene, welche von den Methylhydroxyden des Morphins und Codeins oder vom Methylmorphimethin zum Morphol führen, so liegt der Gedanke nahe, dass bei der Abspaltung des Oxäthylamins ein ähnlicher Vorgang stattfindet.

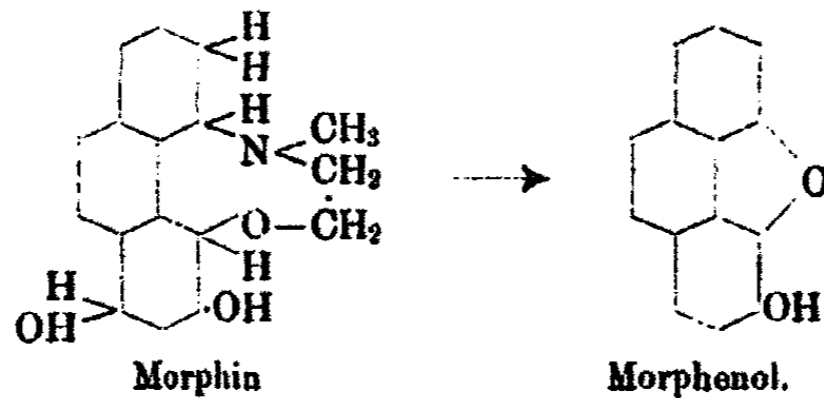
Diese Anschauung steht im Widerspruch zu den Ansichten Knorr's, der die Spaltung des Methylmorphimethins folgendermaßen formuliert¹⁾:



Mit der gleichen Berechtigung dürfte jedoch der Vorgang auch in dieser Weise ausgelegt werden:



Auch die Bildung des Morphenols deutet, wie Vongerichten gezeigt hat²⁾, darauf hin, dass der ätherartig gebundene Sauerstoff des Morphenols dem Oxazinring des Morphins entstammt.

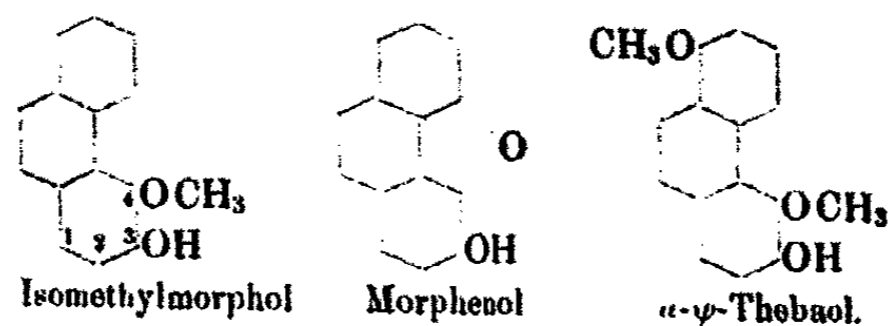


¹⁾ Diese Berichte 22, 1117 und 32, 747 (33, 356 Anmerkung).

²⁾ Diese Berichte 33, 356.

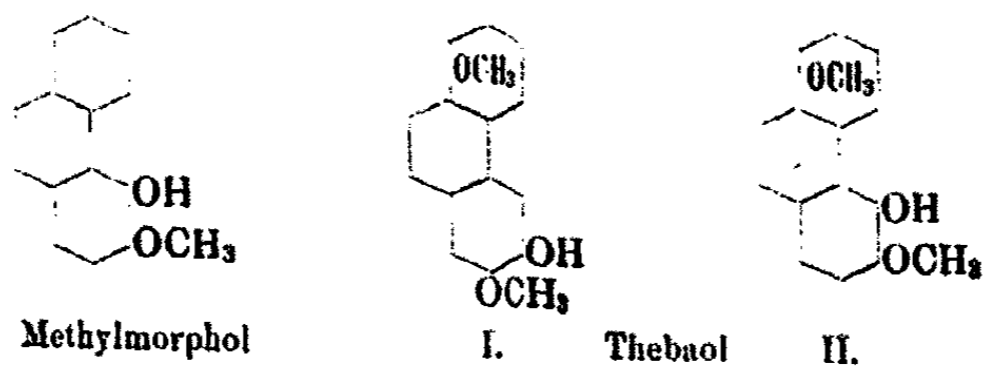
Ganz besonders möchten wir auf die übereinstimmenden Eigenschaften des Methylmorphols mit Thebaol im Gegensatz zu Isomethylmorphol, Morphenol und (α)-Pseudothebaol hinweisen.

Die nicht veresterte Hydroxylgruppe dieser drei letzteren Phenanthrenderivate befindet sich in Stellung 3,



Diese Phenanthrole sind sehr beständig, ihre alkalischen Lösungen lassen sich ohne Zersetzung anhaltend kochen, während Methylmorphol, Morphenol und Thebaol in alkalischer Lösung schon in der Kälte durch den Sauerstoff der Luft zerstört werden.

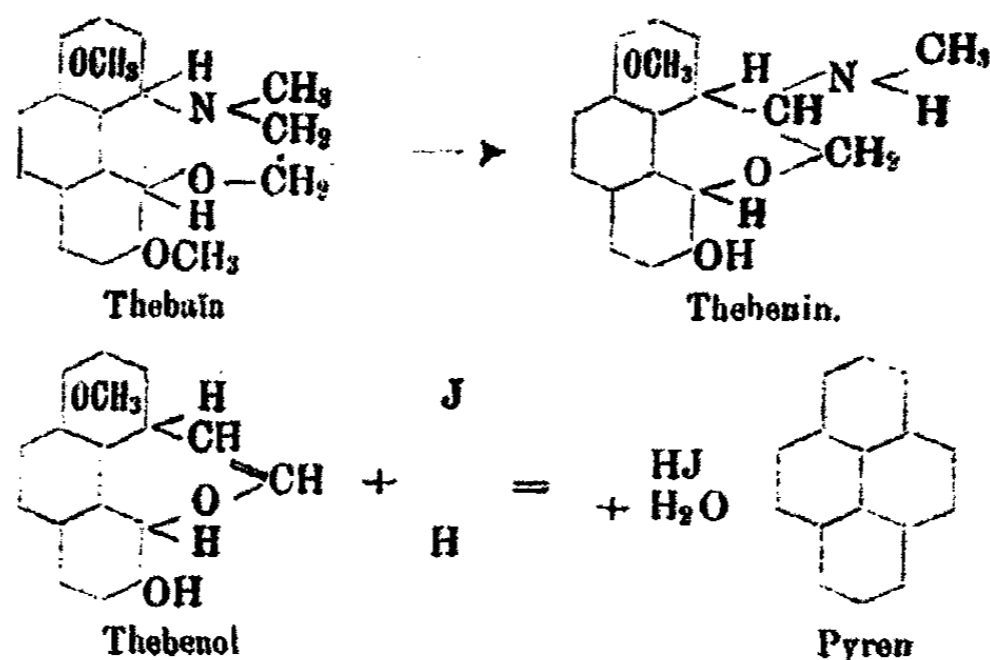
Es lässt sich daher wohl mit Recht annehmen, dass auch im Thebaol das freie Hydroxyl sich in der gleichen Stellung, in 4, befindet, wie im Methylmorphol, sodass die Formel Freund's (I)¹⁾ für Thebaol umzuändern wäre in Formel (II):



Diese Behauptung steht keineswegs im Widerspruch zu den Beobachtungen Freund's. Der von ihm beim Abbau des Thebaïns bemerkte Geruch nach Vanillin, dessen Auftreten Freund in erster Linie zu seiner Formulierung des Thebaols veranlasste, lässt sich auch der Bildung von Isovanillin zuschreiben. Andererseits erklärt sich bei dieser Constitution des Thebaols der Uebergang des Thebaïns in Thebenin, Thebenol und besonders Pyren²⁾ am einfachsten.

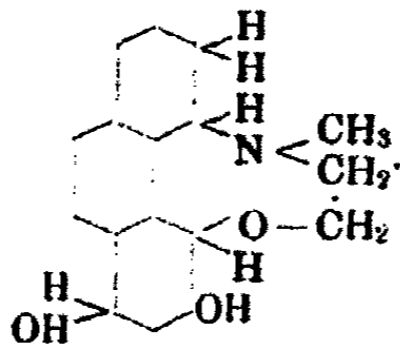
¹⁾ Diese Berichte 30, 1372; 32, 176.

²⁾ Diese Berichte 32, 176.



Nun kann aber das freie Hydroxyl des Thebaols nur dem ringförmig gebundenen Sauerstoff des Thebains entsprechen, der bei der Analogie beider Alkaloide berechnete Rückschluss auf das Morphin drängt zur Annahme, dass auch im Methymorphol das freie Hydroxyl dem Oxazinring entstammt.

Wir möchten somit in Uebereinstimmung mit Vongerichten¹⁾ der Knorr'schen Formel II für Morphin²⁾



den Vorzug geben, hypothetisch sind in derselben die Haftstellen des additionellen Wassers.

Experimenteller Theil.

I. Synthese von Dimethylmorphol.

(α)-Phenyl-2-nitro-3,4-dimethoxyzimmtsäure,
 $C_6H_5(CH: C[COOH]C_6H_5)(NO_2)(OCH_3)_2[1:2:3:4]$.

16 g bei 120° getrocknetes phenyllessigsäures Natrium und 21 g vicinaler *o*-Nitrovanillinmethyläther, dessen Darstellung wir an anderer Stelle beschrieben haben³⁾, werden in 105 ccm Essigsäureanhydrid

¹⁾ Diese Berichte 33, 356.

²⁾ Diese Berichte 32, 747 (31, 356 Anmerkung).

³⁾ Diese Berichte 32, 3407. Der Schmelzpunkt des vicinalen *o*-Nitrovanillinmethyläthers liegt bei 55–56°, in der citirten Abhandlung unterblieb aus Versehen diese Angabe.

eingetragen. Das Gemenge verwandelt sich beim Durchschütteln in eine schleimige Masse und bildet nach 22 - 24-stündigem Erhitzen eine rothbraune Lösung, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Erwärmen mit der dem angewandten Essigsäureanhydrid gleichen Menge Wasser wird eine klare Lösung erzielt, aus welcher sich beim Abkühlen die substituirte Zimmtsäure in schwach gelb gefärbten Krystallen abscheidet. Die Ausbeute beträgt circa 70 pCt. der Theorie.

Um die Säure von einem gleichzeitig gebildeten Stilbenderivat zu trennen, wird das Rohproduct in Ammoniak gelöst und die filtrirte Lösung mit Säuren gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (1 Th. Substanz in 28 Th. Alkohol und 14 Th. Wasser) oder verdünnter Essigsäure erhält man das Product in schwach gelb gefärbten Nadeln oder Stäbchen, die den Schmp. 225° (corr.) zeigen und sich am Licht allmählich rothbraun färben.

Die Säure ist leicht löslich in Aceton, heissem Alkohol oder Eisessig, schwerer in Aether, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Wasser oder Ligroin.

0.2033 g Subst.: 0.4630 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1730 g Subst.: 6.3 ccm N (16°, 765 mm).

C₁₇H₁₅NO₆. Ber. C 62.00, H 4.56, N 4.25.
Gef. » 62.11, » 4.67, » 4.27.

Von den Salzen der Säure sind das Blei- und Silber-Salz amorph, desgleichen das blaugrüne Kupfer- und gelbliche Eisen-Salz. Das Platinsalz wird als gelblicher, das Quecksilbersalz als farbloser, krystallinischer Niederschlag erhalten.

2-Nitro-3.4-dimethoxystilben,

C₁₇H₁₃(C₂H₅.C₆H₅)(NO₂)(OCH₃)₂ [1:2:3:4].

Wie eben erwähnt, bildet sich gleichzeitig mit der Nitrodimethoxyphenylzimmtsäure in geringer Menge (etwa 1—2 pCt.) ein zweites Product, das durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure entsteht, und auf Grund seiner Zusammensetzung und seiner Unlöslichkeit in Alkalien als ein Stilbenderivat angesehen werden muss. Dfe beim Lösen des Rohproductes vorhergehender Condensation in Ammoniak zurückbleibende gelbe Substanz wird auf dem Filter gesammelt und aus heissem Alkohol (Löslichkeit ungefähr 1:20) umkrystallisirt.

Das Nitrodimethoxystilben krystallisirt in citronengelben, sechsseitigen Blättchen vom Schmp. 122—123° (corr.); es ist leicht löslich in Aether, Aceton, heissem Eisessig oder Toluol, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser.

0.1946 g Subst.: 0.4817 g CO₂, 0.0946 g H₂O. — 0.1949 g Subst.: 8.6 ccm N (16°, 753 mm).

C₁₅H₁₃NO₄. Ber. C 67.37, H 5.26, N 4.91.
Gef. » 67.51, » 5.39, » 5.09.

Es gelingt nicht, dieses Stilbenderivat aus der Phenylnitro-dimethoxyzimmtsäure direct darzustellen. Diese wird bei längerem Erhitzen in Eisessiglösung auf 200° garnicht verändert, bei höherer Temperatur dagegen tritt gänzliche Verkohlung ein. Auch Veränderungen der Condensationsbedingungen, wie eine 24 Stunden übersteigende Einwirkungsdauer, oder Erwärmen auf höhere Temperaturen als 100° bleibt ohne wesentlichen Einfluss auf die Kohlensäureabspaltung.

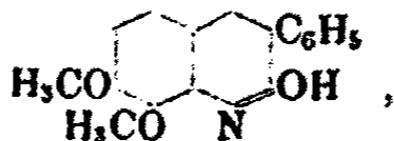
(α)-Phenyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimmtsäure,
 $C_6H_5(CH:C[COOH]C_6H_5)(NH_2)(OCH_3)_2[1:2:3:4]$.

Die Lösung von 200 g Eisensulfat in 600 ccm Wasser wird mit 800 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt und erhitzt. Sobald diese Reductionsmischung auf 93° erwärmt ist, trägt man 33 g Nitrosäure, in 200 ccm verdünntem Ammoniak gelöst, allmählich ein und digerirt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Aus der vom Eisenschlamm heiss filtrirten und sodann abgekühlten Lösung scheidet sich beim Ansäuern die Aminosäure in gelblichen Flocken ab. Durch Umkrystallisiren aus der 40-fachen Menge heissem Alkohol erhält man sie in flachen, gelblichen Prismen vom Schmp. 179° (corr.). Dieselben sind leicht löslich in Aether, Aceton, Eisessig, Chloroform, heissem Benzol, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Ligroin. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1854 g Sbst.: 0.4629 g CO₂, 0.0942 g H₂O. — 0.1986 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₇H₁₇NO₄. Ber. C 68.23, H 5.68, N 4.68.
 Gef. » 68.09, » 5.65, » 5.17.

Die Aminosäure kann durch längeres Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, oder noch leichter durch Erwärmen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid und einer Spur concentrirter Schwefelsäure in das zugehörige Carbostyrylderivat,



übergeführt werden.

Aus heissem Toluol (Löslichkeit ca. 1:150) krystallisirt es in farblosen, flachen, meist doppelseitig zugespitzten Nadeln, die bei 247—248° (corr.) schmelzen.

0.1618 g Sbst.: 0.4289 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.2071 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 763 mm).

C₁₇H₁₅NO₃. Ber. C 72.59, H 5.33, N 4.98.
 Gef. » 72.29, » 5.69, » 5.04.

3.4-Dimethoxy-phenanthren-9-carbonsäure
(Dimethylmorphol-9-carbonsäure).

Versetzt man die diazotirte Lösung von 1 Theil Aminosäure in 40 Theilen 13-procentiger Schwefelsäure nach dem Filtriren mit molekularem Kupferpulver¹⁾, so beginnt sofort eine lebhafte Gasentwicklung. Die Zersetzung der Diazoverbindung ist beendet, sobald die überstehende Flüssigkeit eine ausgesprochene blaugrüne Färbung angenommen hat.

Die gebildete Phenanthrencarbonsäure wird mit dem Kupferpulver auf dem Filter gesammelt und in Natronlauge suspendirt. Aus der filtrirten alkalischen Lösung erhält man auf Säurezusatz einen amorphen, graugefärbten Niederschlag, der sich leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol (Löslichkeit ca. 1:40) unter Zusatz von Thierkohle reinigen lässt.

Die Dimethylmorpholcarbonsäure krystallisirt in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 227–228° (corr.), sie löst sich leicht in Aceton, heissem Eisessig, weniger leicht in Aether, Benzol, und ist unlöslich in Wasser oder Ligroin. Die Ausbeute beträgt 70–80 pCt. der Theorie.

0.2008 g Sbst.: 0.5322 g CO₂, 0.0908 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.28, » 5.03.

Das Eisensalz der Säure bildet kurze, feine, gelbliche Nadeln, das Platinsalz wird als krystallinischer, das Kupfersalz als hellgrüner, amorpher Niederschlag erhalten. Auch das farblose Quecksilber- und Blei-Salz sind amorph.

3.4-Dimethoxyphenanthren.
(Dimethylmorphol).

Die Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Dimethylmorpholcarbonsäure gelingt am besten durch Destillation der Letzteren im Vacuum bei ca. 300 mm Druck. Die Destillation wird am zweckmässigsten in einem Kölbchen mit niedrig angesetztem Abflussrohr und angeschmolzener Vorlage ausgeführt. Das Destillat erstarrt beim Uebergiessen mit Aether zu einer farblosen, festen Masse, die sich allmählich in Aether löst. Um unverändert gebliebene Carbonsäure zu entfernen, schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak durch und erhält das Dimethylmorphol nach Verdampfen des Aethers als schwer krystallisirendes, röthliches Oel, welches zur weiteren Reinigung im Vacuum fractionirt wird. Die reine Substanz geht unter 112 mm Druck bei 298–303° (132 mm bei 305–310°) als hellgelbes, zähflüssiges Oel über, das beim Reiben bald krystallinisch

¹⁾ Bereitet nach Gattermann, diese Berichte 23, 1218 (33, 169 Anm).

erstarrt. Nach dem Abpressen auf Thon und Lösen in wenig Alkohol scheiden sich auf vorsichtigen Zusatz von Wasser farblose, glänzende Kryställchen ab, die unter dem Mikroskop als annähernd quadratische Blättchen mit abgeschrägten Ecken erscheinen. Die Substanz schmilzt bei 44° , sie ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und kaum löslich in Wasser.

0.3732 g Sbst.: 1.1030 g CO_2 , 0.1992 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_7$. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 80.61, » 5.93.

Bringt man zur concentrirten, alkoholischen Lösung des reinen Dimethylmorphols ungefähr das $1\frac{1}{2}$ –2-fache der berechneten Menge 5-procentiger alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheidet sich sofort das Pikrat des Dimethylmorphols in rubinrothen Krystallen ab, die den Schmelzpunkt 105 – 106° besitzen. Schon geringe Verunreinigungen drücken jedoch den Schmelzpunkt um 10 – 15° herunter.

Durch Kochen mit verdünnter Natronlauge wird das Pikrat unter ölicher Abscheidung des Dimethylmorphols zerlegt, sodass diese Methode zweckmässig für die Isolirung des Dimethoxyphenanthrens verwandt werden kann. Niedriger schmelzendes Pikrat lässt sich zwar aus verdünntem, Pikrinsäure haltigem Alkohol umkrystallisiren, gewinnt jedoch dabei nicht an Reinheit. Beim Lösen in reinen, nicht Pikrinsäure haltigen, organischen Lösungsmitteln, wie Benzol oder Toluol, wird das Pikrat in seine Componenten gespalten.

0.2026 g Sbst. (Schmp. 95 – 96°): 16.5 ccm N (19° , 743 mm). — 0.1760 g Sbst. (Schmp. 105 – 106°): 0.3647 g CO_2 , 0.0602 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. N 8.99, C 56.53, H 3.64.

Gef. » 9.09, » 56.51, » 3.80.

Dibrom-dimethyl-3,4-dioxyphenanthren (Dibrom-dimethylmorphol).

Versetzt man die Lösung von 4 g Dimethylmorphol in 20 ccm Chloroform allmählich mit 5.5 g Brom, ebenfalls in 20 ccm Chloroform gelöst, so entwickeln sich reichliche Mengen von Bromwasserstoffsäure. Nach dem Verjagen des Chloroforms hinterbleibt ein klebriger Rückstand, der beim Anreiben mit Eisessig bald in eine körnige, krystallinische Form übergeht und leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt werden kann. Das reine Dibromid krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 124 – 125° ; es ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Toluol, Aether, schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Ligroin, und unlöslich in Wasser.

0.1808 g Sbst.: 0.1702 g AgBr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$. Ber. Br 40.40. Gef. Br 40.05.

3-Oxy-phenanthren.

In der Absicht, vom Dimethylmorphol zum Morphol zu gelangen, wurde die Lösung des Dimethoxyphenanthrens in Eisessig der Einwirkung concentrirter Jodwasserstoffsäure unterworfen. Diese Methode, durch welche Vongerichten¹⁾ aus dem Methylmorphenol das Morphol gewinnen konnte, führte hier, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, durch Ersatz eines der entmethylirten Hydroxyle durch Wasserstoff zum 3-Oxyphenanthren.

2 g Dimethylmorphol, gelöst in 40 ccm Eisessig, werden mit 20 ccm concentrirter Jodwasserstoffsäure in einem Kölbchen mit angeschmolzenem Rückflusskühler 2–3 Stdn. in einem Oelbad auf 130–135° erhitzt. Auf Zusatz von schwefliger Säure haltigem Wasser zu der durch den Gehalt an freiem Jod stark braun gefärbten Lösung scheidet sich aus der hellgelb gewordenen Flüssigkeit ein grünlich gefärbtes Oel ab, das leicht in Aether geht. Man schüttelt den ätherischen Auszug mit Kaliumcarbonatlösung bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung durch, trennt von der wässrigen Flüssigkeit und entzieht das Oxyphenanthren dem Aether durch wiederholtes Durchschütteln mit verdünnter Kalilauge. Die alkalische Lösung wird angesäuert und ausgeäthert. Nach Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein röthliches Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Aus verdünntem Alkohol unter Zufügung von Thierkohle, sodann aus heissem Petroläther umkrystallisirt, erhält man das Phenanthrol in büschelförmig gruppirten Nadeln, die bei 118–119° schmelzen und sich leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von kaltem Petroläther oder Ligroin, lösen.

0.1141 g Sbst.: 0.3617 g CO₂, 0.0358 g H₂O.

C₁₄H₁₀O. Ber. C 86.59, H 5.15.
Gef. » 86.45, » 5.43.

Zur Darstellung der Acetylverbindung erhitzt man das Phenanthrol mit der 6–8-fachen Menge Essigsäureanhydrids 5 Stdn. zum gelinden Sieden. zersetzt das Anhydrid mit Wasser und Kaliumcarbonat und nimmt die ausgeschiedene halb feste Substanz mit Aether auf. Durch Umkrystallisiren des bald fest werdenden Aetherrückstandes aus verdünntem Alkohol mit Thierkohle gewinnt man das 3-Acetoxyphenanthren in glänzenden, in verdünnten Alkalien unlöslichen Schuppen vom Schmp. 114–115°.

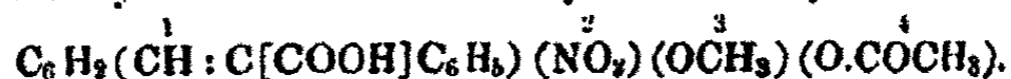
0.1527 g Sbst.: 0.4572 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.35, H 5.08.
Gef. » 81.65, » 5.41.

¹⁾ Diese Berichte 32, 359.

II. Synthese von Isomethylmorphol.

(a)-Phenyl-2-Nitro-3-Methoxy-4-Acetoxyzimmtsäure.



Die Condensation des vicinalen *o*-Nitroacetvanillins mit phenyl-essigsäurem Natrium erfolgte unter analogen Bedingungen, wie sie oben bei der dimethylirten Verbindung angegeben wurden, nur dass zu der Reaktionsmasse nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids noch weiter in der Wärme Wasser zugegeben wird, bis eine gelinde Trübung eintritt. Unter anhaltendem Rühren und Reiben mit dem Glasstab scheidet sich die Zimmtsäure beim Erkalten krystallinisch ab und wird, durch Umkrystallisiren aus Toluol gereinigt, in Nadeln vom Schmp. 178° (corr.) erhalten. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, heissem Eisessig oder Toluol.

0.2002 g Sbst.: 0.4441 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.2323 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 750 mm).

C₁₅H₁₅NO₇. Ber. C 60.50, H 4.20, N 3.92.
Gef. „ 60.50, „ 4.41, „ 3.90.

Die entsprechende Aminoverbindung konnten wir nicht in reinem Zustand isoliren, da sie zu grosse Neigung zeigt, in ihr inneres Anhydrid, in ein Carbostyrylderivat, überzugehen. Säuert man die durch Reduction der Nitrosäure mit Eisensulfat und Ammoniak erhaltene Lösung unter starkem Abkühlen an und äthert aus, so hinterbleibt nach Verdunsten des Aethers im Vacuum eine krystallinische Substanz, die sich durch ihr Verhalten und ihre Zusammensetzung als 3-Phenyl-7-Oxy-8-Methoxy-2-Carbostyryl erweist. Aus heissem Toluol wiederholt umkrystallisirt, wird es in feinen, farblosen Nadeln erhalten, die bei 243° (corr.) schmelzen.

0.2016 g Sbst.: 0.5301 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.2437 g Sbst.: 11.1 ccm N (19°, 755 mm).

C₁₆H₁₃NO₃. Ber. C 71.91, H 4.87, N 3.24.
Gef. „ 71.71, „ 4.73, „ 3.35.

Die Substanz ist leicht löslich in heissem Eisessig, Alkohol oder Aceton, schwer löslich in Aether, Toluol, unlöslich in Wasser oder Ligroin.

Zur Gewinnung der

3-Oxy-4-Methoxyphenanthren-9-carbonsäure

wurde daher in folgender Weise verfahren: Man versetzt unter starkem Abkühlen die erhaltene ammoniakalische Lösung der Aminosäure mit verdünnter Schwefelsäure, bis der ausgeschiedene, gelbliche, amorphe Niederschlag wieder in Lösung geht, filtrirt und diazotirt sofort. Die filtrirte Lösung des Diazosalzes wird mit molekularem Kupferpulver durchgeschüttelt, bis die Farbe der überstehenden Flüssigkeit in Blau-

grün umschlägt. Nach dem Abfiltriren zieht man das Gemenge von Säure und Kupferpulver wiederholt mit Aether aus, verdampft die ätherische Lösung nahezu zur Trockne und krystallisirt die von der braungefärbten Mutterlange getrennte feste Substanz aus verdünntem Alkohol oder Eisessig um. Trotz wiederholten Umkrystallisirens unter Zugabe von Thierkohle, konnte die Substanz nicht rein erhalten werden.

0.1515 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.3924 g CO₂, 0.0634 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 70.64, » 4.65.

Die analysirte Substanz schmolz bei 214–216° (corr.). Die Säure krystallisirte in braungefärbten Nadeln, die sich leicht in heissem Alkohol oder Eisessig (ca. 1:10) lösten.

Die Ausbeute an acetylrter Methylmorpholcarbonsäure bleibt weit hinter jener der Dimethylcarbonsäure zurück. So konnten aus 120 g Nitroacetvanillin und 80 g phenylessigsäurem Natrium als Ausgangsmaterialien nur 3 g der Phenanthrencarbonsäure von brauchbarer Reinheit erhalten werden.

3-Acetoxy-4-Methoxy-phenanthren.

(Isoacetylmethylmorphol.)

Die Zersetzung der Carbonsäure in Kohlendioxyd und Isoacetylmethylmorphol gelingt nicht durch Destillation, da die Substanz hierbei eine weitgehende Zersetzung erleidet.

Erhitzt man dagegen 2 g Carbonsäure in 30 ccm Eisessig 10 Stdn. auf 210–215° und versetzt das Reactionsproduct mit Wasser, so scheidet sich ein in Alkalien ohne Zersetzung an der Luft lösliches Oel ab, das leicht in Aether geht. Der Aetherrückstand konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden, sodass wir durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid die Substanz in Anbetracht der geringen Menge (ca. 0.3 g) in das leichter zu reinigende Acetylderivat umwandelten.

Dieses wird nach Zersetzen des Anhydrids in Aether aufgenommen und nach Verdunsten des Lösungsmittels als bald krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Nach dem Aufkochen mit Thierkohle scheidet es sich beim Abkühlen aus der wässrig-alkoholischen Lösung in sternförmig gruppirten, flachen Spiessen ab, die bei 93–94° schmelzen.

0.1361 g Sbst.: 0.3829 g CO₂, 0.0652 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.72, » 5.32.

287. E. Vongerichten: Ueber den Nachweis der Identität von Dimethylmorphol und 3.4-Dimethoxyphenanthren.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Die von Rob. Pschorr¹⁾ aufgefundenene Synthese des 3.4-Dimethoxyphenanthrens mit Hilfe des *r-o*-Nitrovanillinmethyläthers veranlasste die Darstellung des Dimethylmorphols aus Morphin und schliesslich dessen Identificirung mit 3.4-Dimethoxyphenanthren. Letzteres, sowie dessen nähere Derivate, wurden mir von Hrn. Rob. Pschorr als Vergleichsmaterial in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Mit diesem Identitätsnachweise finden die bei der analytischen Untersuchung der stickstofffreien Spaltungsproducte des Morphins früher gewonnenen Anschauungen Bestätigung in Uebereinstimmung mit den Resultaten Rob. Pschorr's, dem die Ueberführung des 3.4-Dimethoxyphenanthrens in Diacetylmorphol gelungen ist²⁾. Ich gebe im Folgenden die experimentellen Einzelheiten.

Zur Darstellung des Dimethylmorphols wurde unter Berücksichtigung der leichten Oxydirbarkeit des Methylmorphols in alkalischer Lösung an der Luft wie folgt verfahren: Je 2 g Acetylmethylmorphol wurden im geschlossenen Rohr mit einer Lösung von 0.4 g Natrium in Methylalkohol ungefähr 2 Stunden auf 100° erhitzt, nach dem Erkalten die Spitze der Röhre abgebrochen, überschüssiges Jodmethyl eingefüllt, wieder zugeschmolzen und weitere 2 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde nach dem Verjagen des Methylalkohols mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung einige Male mit Natronlauge ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand, ein gelbes Oel, wurde nach mehrstündigem Erhitzen auf 180° an der Luft in Methylalkohol gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die vom Methylalkohol zurückbleibende, allmählich krystallinisch erstarrende Masse wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und nochmals aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält so das Dimethylmorphol in weissen Blättchen, die bei 44° schmelzen. Mit Pikriensäurelösung übergossen, liefern sie nach dem Aufkochen rothe Krystalle eines bei 104—105° schmelzenden Pikrats, dessen Schmelzpunkt schon durch sehr geringe Verunreinigung unter 100° erniedrigt wird. In Chloroform mit der berechneten Menge Brom behandelt, liefert das Dimethylmorphol, auch das rohe ölige Product direct, ein bei 125° schmelzendes Dibromderivat, das seiner grossen Neigung zum Krystallisiren

¹⁾ Siehe vorstehende Abhandlung.

²⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, dass das dem Morphol entsprechende 3.4-Dioxyphenanthrenchinon (diese Berichte 32, 1522) als orthochinoider Beizenfarbstoff einiges theoretische Interesse verdienen dürfte.

und seines scharfen Schmelzpunktes halber sich vorzüglich zur Charakterisierung des Dimethylmorphols eignet. Die Analyse des Dibromdimethylmorphols ergab:

0.181 g Sbst.: 0.285 g CO₂, 0.038 g H₂O. — 0.1415 g Sbst.: 0.1335 g AgBr.

C₁₆H₁₂Br₂O₂. Ber. C 48.48, H 3.03, Br 40.40.

Gef. „ 48.92, „ 3.22, „ 40.15.

Die Oxydation des Dimethylmorphols gab ein Chinon, das ebenso wenig wie das entsprechende Azin bisher in krystallisirter Form erhalten wurde. Das Azin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Die gefundenen Thatsachen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

| | Dimethylmorphol aus Morphin | 3.4-Dimethoxyphenanthren |
|----------------------|---|-----------------------------------|
| Dimethoxyphenanthren | glänzende Blättchen Schmp. 44° | glänzende Blättchen Schmp. 44° |
| Pikrat | Schmp. 104—105° | Schmp. 105—106° |
| Dibromderivat | flache Nadeln, Schmp. 125° | flache Nadeln, Schmp. 124—125° |
| Chinon | des Diacetylmorphols und 3.4-Diacetoxyphenanthrens zeigen gleiche Farbenreactionen beim Uebergiessen mit alkoholischer Natronlauge. | |
| Chinon | des Morphols und 3.4-Dioxyphenanthrens geben die gleichen Ausfärbungen auf gebeizten Stoffen. | |

Bei der Darstellung des Dimethylmorphols aus Acetylmethylmorphol wurde als Nebenproduct ein Körper mit dem Schmp. 264° beobachtet, der dann entsteht, wenn die alkalische Methylmorphollösung nicht genügend vor Luftzutritt geschützt wird. Derselbe ist in Eisessig schwer löslich und gab bei der Analyse: C=81.72, H=5.27 pCt. Darnach scheint er ein dem Dimethylmorphol entsprechendes Derivat eines Biphenanthryls zu sein.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium.

288. R. Pschorr und B. Jaeckel:
Synthese von 4-Oxyphenanthren.

(V. Mittheilung über synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe.)

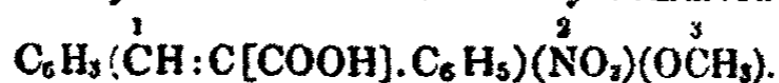
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Ausgehend vom 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd und phenyllessigsaurem Natrium gelingt der Aufbau des 4-Oxyphenanthrens durch die gleichen Reactionen wie sie oben in einer der vorhergehenden Abhandlungen über die Synthese des Dimethylmorphols eingehend beschrieben sind. Wir werden daher im Folgenden nur die nöthigsten experimentellen Einzelheiten angeben.

Der 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von Rieche¹⁾ durch Nitrirung des *m*-Methoxybenzaldehyds erhalten. Der Letztere ist von Tiemann und Ludwig²⁾ durch Methylieren des *m*-Oxybenzaldehyds in methylalkoholischer Lösung zuerst dargestellt worden. Diese Methylierung gelingt auch glatt nach der einfacheren Methode E. Fischer's unter Anwendung wässriger normaler Kalilauge. Der Oxyaldehyd wird in der berechneten Menge Normalkali gelöst und mit einem kleinen Ueberschuss an Jodmethyl unter Schütteln 1 Stunde auf 100° erhitzt. Man nimmt das ausgeschiedene Oel mit Aether auf, entfernt aus dieser Lösung etwa noch unveränderten Oxyaldehyd durch wiederholtes Durchschütteln mit verdünnter Kalilauge und Wasser und destillirt den Aetherrückstand. Die Ausbeute an der zwischen 225—235° übergehenden Fraction beträgt 75—80 pCt. der Theorie.

(a) Phenyl-2-Nitro-3-Methoxy-zimmtsäure,



Die Condensation des Nitromethoxybenzaldehyds mit phenyllessigsaurem Natrium ergibt ca. 70 pCt. der theoretischen Ausbeute bei 24-stündigem Erhitzen der Componenten mit Essigsäureanhydrid auf 100°. Die Phenyl-nitro-methoxyzimmtsäure wird aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Blättchen erhalten, die bei 226—227° (corr.) schmelzen. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Aceton, Chloroform, schwerer löslich in Toluol (ca. 1:60) und Aether. Von Wasser wird sie nur spurenweise, von Ligroin garnicht aufgenommen. Das Calcium- und Baryum-Salz bestehen aus farblosen Nadeln, das Quecksilbersalz bildet kurze, farblose Stäbchen, das Kupfersalz hellgrüne, das Platinsalz gelbe Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2348.

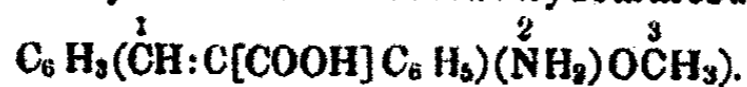
²⁾ Diese Berichte 15, 2048.

0.1582 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3600 g CO₂, 0.0642 g H₂O. — 0.1908 g Sbst.: 8.1 ccm N (15°, 753 mm).

C₁₆H₁₃NO₃. Ber. C 64.21, H 4.35, N 4.68.

Gef. » 64.08, » 4.66, » 4.98.

(α)-Phenyl-2-amino-3-methoxyzimmtsäure,



Durch Reduction der eben beschriebenen Nitroverbindung mit Eisensulfat und Ammoniak erhält man die (α)-Phenyl-2-amino-3-methoxy-zimmtsäure. Aus der vom Eisenschlamm filtrirten Lösung scheidet sich die Aminosäure bei schwachem Ansäuern in citronengelben, verfilzten Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 208—209° (corr.) schmelzen. Die Ausbeute beträgt 75—80 pCt. der Theorie.

0.1496 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3980 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1932 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 768 mm).

C₁₆H₁₅NO₃. Ber. C 71.38, H 5.58, N 5.20.

Gef. » 71.65, » 5.75, » 5.47.

Die Aminosäure ist leicht löslich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel, mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther. In diesen ist sie, ebenso wie in Wasser, kaum löslich. Das Ammoniumsalz bildet farblose Stäbchen, das Calcium- und Silber-Salz farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

4-Methoxy-phenanthren-9-carbonsäure.

Die Diazoverbindung der (α)-Phenyl-2-amino-3-methoxy-zimmtsäure lässt sich in schwefelsaurer Lösung durch Schütteln mit molekularem Kupferpulver nahezu quantitativ in die 4-Methoxyphenanthrencarbonsäure überführen. Aus der vom Kupfer abfiltrirten alkalischen Lösung wird das Product durch verdünnte Säuren amorph gefällt und durch Umkrystallisiren aus Toluol in feinen, bei 224° (corr.) schmelzenden Nadeln erhalten.

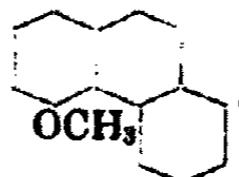
Die Substanz ist am leichtesten löslich in Aceton, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Toluol, kaum löslich in Wasser oder Ligroin. Ihre Salze bestehen aus wenig charakteristischen Niederschlägen.

0.1548 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.4340 g CO₂, 0.0686 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₃. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.46, » 4.92.

4-Methoxyphenanthren,



Destillirt man die 4-Methoxyphenanthrencarbonsäure im Vacuum bei 150 mm Druck, so geht neben wenig unzersetzter Säure zum

grössten Theil 4-Methoxyphenanthren über. Dieses lässt sich leicht aus dem Gemisch isoliren und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 68° erhalten. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Ligroin, kaum löslich in Wasser.

0.1516 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.4794 g CO₂, 0.0804 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.54, H 5.77.

Gef. » 86.24, » 5.89.

Beim Versetzen der concentrirten alkoholischen Lösung des 4-Methoxyphenanthrens mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäure erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einem Krystallbrei. Nach nochmaligem Lösen in der Wärme krystallisirt das Pikrat beim Abkühlen in rothen Nadeln, welche bei 187—188° (corr.) schmelzen.

0.1540 g Sbst. (im Vacuum getr.): 12.7 ccm N (17°, 754 mm).

C₁₅H₁₂O.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 9.61. Gef. N 9.49.

4-Acetoxyphenanthren.

Die Abspaltung der Methylgruppe des Methoxyphenanthrens gelingt durch einstündiges Erhitzen der fünfprocentigen Lösung des Aethers in Eisessig mit der halben Menge rauchender Jodwasserstoffsäure. Da sich das Phenanthrol nur schwer reinigen lässt, so führten wir dasselbe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylverbindung über. Das 4-Acetoxyphenanthren krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen, die bei 58—59° schmelzen.

0.1434 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.4264 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.35, H 5.08.

Gef. » 81.10, » 5.27.

4-Methoxydibromphenanthren.

Die Bromirung des 4-Methoxyphenanthrens gelingt sehr leicht in Chloroformlösung. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Bromid krystallinisch und wird von Eisessig in der Wärme leicht aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung fast farblose Nadeln ab, welche bei 152° (corr.) schmelzen.

0.2414 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2500 g AgBr.

C₁₅H₁₀Br₂O. Ber. Br 43.72. Gef. Br 44.08.

4-Methoxydibromphenanthrenchinon.

2.5 g Dibromid werden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2.4 g Chromsäure in 5 ccm Eisessig und wenig Wasser versetzt, wobei das Gemisch bei jedesmaligem Zusatz der Chromsäurelösung in heftiges Sieden geräth. Beim Abkühlen scheidet sich das Bromchinon in röthlich-gelben Nadeln aus, die, durch Umkry-

stallisiren aus Eisessig gereinigt, gegen 160° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 1.2 g.

0.1718 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.1602 g AgBr.

$C_{15}H_9Br_2O_3$. Ber. Br 40.40. Gef. Br 39.69.

Die Oxydation des 4-Methoxyphenanthrens mit Chromsäure ergab ein rothbraunes, nicht krystallisirendes Product.

**269. R. Pschorr und W. Buckow: Synthese von
2,8-Dimethoxyphenanthren.**

(VI. Mittheilung über synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Pschorr.)

Da zur Zeit, in der diese Versuche begonnen wurden, die Frage über die Stellung der Oxygruppen des Morphols noch nicht gelöst war, so beabsichtigten wir, im Anschluss an die Synthese des 3,4-Dimethoxyphenanthrens, auch das 1,2- und 2,3-Dimethoxyphenanthren darzustellen. Diese Versuche sollten gleichzeitig ergeben, ob die Schmelzpunkte der 3 verschiedenen o-Dimethoxyphenanthrene so weit von einander differirten, dass eventuell auf Grund dieser physikalischen Eigenschaft allein eine Identificirung mit dem Dimethylmorphol berechtigt erschien.

Wir konnten unsere Absicht jedoch nur theilweise erreichen, da das 1,2-Dimethoxyphenanthren sich in Folge der schweren Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials der Synthese entzog. Das erhaltene 2,3-Dimethoxyphenanthren zeigte gegenüber dem Dimethylmorphol (3,4-Dimethoxyphenanthren) eine Schmelzpunktdifferenz von 95°.

(α)-Phenyl-2-nitro-4,5-dimethoxyzimmtsäure,
 $C_6H_2(CH: C[COOH]C_6H_5)(NO_2)(OCH_3)_2$ [1: 2: 4: 5].

Für die Darstellung dieses Zimmtsäurederivats aus symmetrischem Nitrovanillinmethyläther und phenyllessigsaurem Natrium wurden die gleichen Bedingungen eingehalten, wie sie oben bei der Gewinnung der (α)-Phenyl-2-nitro-3-methoxy-4-acetoxymethoxyzimmtsäure in der einen der vorhergehenden Arbeiten beschrieben wurden. Die Ausbeute beträgt 85 pCt der Theorie. Aus Alkohol unkrySTALLISIRT, bildet die Phenylnitrodime-thoxyzimmtsäure feine, verfilzte, gelbe Nadeln, die bei 219° (corr.) schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Aceton, Alkohol, Eisessig, Toluol und Chloroform, schwerer in Benzol oder Aether. in Wasser sind sie nur spurenweis löslich und unlöslich in

Ligroin oder Petroläther. Das Silber-, Blei- und Platin-Salz bilden feine, weiße Nadelchen, das Kupfersalz wird als grüner, das Eisensalz als gelbbrauner, amorpher Niederschlag erhalten.

0.1603 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3645 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.1911 g Sbst.: 7.1 ccm N (14°, 762 mm).

C₁₇H₁₅O₆N. Ber. C 62.00, H 4.56, N 4.26.
Gef. » 62.01, » 4.84, » 4.38.

(*α*)-Phenyl-2-amino-4,5-methoxy-zimmtsäure,
C₆H₂(CH:C[COOH]C₆H₅)(NH₂)(OCH₃)₂ [1:2:4:5].

Die Reduction der Nitrosäure gelingt am besten in ammoniakalischer Lösung durch Eisensulfat. Aus der filtrirten alkalischen Flüssigkeit scheidet sich bei schwachem Ansäuern die Aminosäure in schwach rosa gefärbten, voluminösen Flocken aus, die beim Reiben mit dem Glasstab in eine compactere, citronengelb gefärbte, ebenfalls amorphe Masse übergehen. Aus Alkohol krystallisirt das Product in gelben, haarfeinen Nadeln, die bei 209° (corr.) schmelzen. Die Aminosäure ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Toluol, schwerer in Benzol oder Aether und unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther. Die Ausbeute beträgt ca. 65 pCt. der Theorie.

0.1449 g Sbst.: 0.3614 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.2110 g Sbst.: 8.9 ccm N (17°, 756 mm).

C₁₇H₁₇O₄N. Ber. C 68.23, H 5.69, N 4.68.
Gef. » 68.02, » 5.91, » 4.87.

Von den Salzen bildet das Silbersalz einen farblosen, das Bleisalz einen gelben, amorphen Niederschlag, das Kupfersalz rothbraune, kugelförmig gruppirte, das Platinsalz farblose Nadeln.

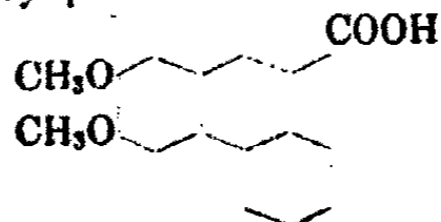
Das Hydrochlorat, Sulfat und Nitrat krystallisiren in Nadeln, von diesen ist das Sulfat ziemlich schwer löslich, etwas leichter löslich ist das salzsaure Salz und leicht löslich das Nitrat.

Durch kurzes Erhitzen mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und wenig concentrirter Schwefelsäure wird die Aminosäure in ihr inneres Anhydrid, das 2-Phenyl-5,6-dimethoxy-1-carbo-styryl, übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, langen, haarförmigen Nadeln, die bei 261° (corr.) schmelzen.

0.2428 g Sbst.: 11.5 ccm N (18°, 748 mm).

C₁₇H₁₅O₃N. Ber. N 4.98. Gef. N 5.38.

2,3-Dimethoxy-phenanthren-9-carbonsäure.



Man suspendirt das nach Zersetzen der Diazoverbindung erhaltene Gemenge von Kupfer und Phenanthrenderivat in verdünnter Natron-

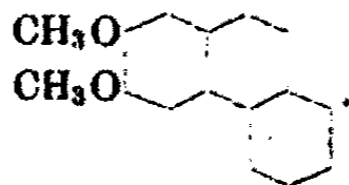
lauge, filtrirt und fällt aus der alkalischen Lösung die Dimethoxyphenanthrencarbonsäure durch verdünnte Mineralsäuren aus. Das amorph erhaltene Product wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, die reine Substanz krystallisirt in regelmässig gruppirten Nadeln, die sich bei 260° zu bräunen beginnen und bei 270° (corr.) schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Toluol, Aceton, schwer löslich in Benzol oder Aether, fast unlöslich in Ligroin, Petroläther und Wasser. Das Silber-, Baryum-, Blei- und Platin-Salz werden als weisse, amorphe Niederschläge erhalten; ebenfalls amorph sind das rothbraune Eisensalz und grünliche Kupfersalz. Die Ausbeute beträgt 50—60 pCt. der Theorie.

0.1456 g Sbst.: 0.3855 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.21, » 5.06.

2,3-Dimethoxy-phenanthren,



Aus der Carbonsäure erhält man mit 40—45 pCt. der theoretischen Ausbeute das 2,3-Dimethoxyphenanthren durch Destillation im Vacuum bei 150—200 mm Druck. Die von unverändertem Ausgangsmaterial getrennte Substanz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in unregelmässig begrenzten Blättchen vom Schmp. 131° (corr.) erhalten. Das Dimethoxyphenanthren ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und unlöslich in Wasser.

0.1235 g Sbst.: 0.3643 g CO₂, 0.0645 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.67, H 5.88.

Gef. » 80.46, » 5.80.

Das in Alkohol leicht lösliche Pikrat wird gewonnen durch Lösen von berechneten Mengen an Dimethoxyphenanthren und Pikrinsäure in wenig heissem Alkohol und bildet lange gelbrothe Spiesse, die bei 127—128° schmelzen. Durch Kochen mit Wasser wird das Pikrat in seine Componenten zerlegt.

0.1623 g Sbst.: 13.2 com N (17°, 741 mm).

C₁₆H₁₄O₂.C₆H₃N₃O₇. Ber. N 8.99. Gef. N 9.20.

2,3-Dimethoxy-dibromphenanthren.

Die Bromirung des Dimethoxyphenanthrens geschieht am zweckmässigsten in Chloroformlösung. Das nach Verjagen des Lösungsmittels zurückbleibende krystallinische Product löst sich leicht in heissem Eisessig und scheidet sich beim Abkühlen der Lösung in vielfach verzweigten Nadeln ab, die den Schmp. 160° (corr.) zeigen.

0.2605 g Sbst.: 0.2451 g AgBr. — 0.1821 g Sbst.: 0.2837 g CO₂
0.0864 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₂Br₂. Ber. Br 40.40, C 48.46, H 3.03.
Gef. » 40.03, » 48.25, » 3.06.

**2,3-Dimethoxyphenanthrenchinon und 2,3-Dimethoxy-
dibrom-phenanthrenchinon.**

Das 2,3-Dimethoxyphenanthren sowie dessen Dibromsubstitutionsproduct lassen sich leicht in Eisessiglösung durch Chromsäure zu dem zugehörigen Chinonen oxydiren. Dieselben scheiden sich beim Abkühlen der Lösung krystallinisch aus und werden durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Das 2,3-Dimethoxyphenanthrenchinon bildet dunkelrothe Nadelchen, die bei 304° (corr.) schmelzen.

0.1059 g Sbst.: 0.2769 g CO₂, 0.0451 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄. Ber. C 71.64, H 4.48.
Gef. » 71.31, » 4.73.

Das 2,3-Dimethoxydibromphenanthrenchinon wird in braungelben, nicht sehr gut ausgebildeten Krystallen erhalten, die den Schmp. 158° besitzen. Aus Mangel an Material musste von einer Analyse abgesehen werden.

290. O. Brunck: Die quantitative Bestimmung des Ozons.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Das Bestreben, ein so mächtig wirkendes Agens, wie das Ozon, das ein geradezu ideales Oxydationsmittel darstellt, industriellen Zwecken dienstbar zu machen, hat zur Construction einer ganzen Reihe von Apparaten zur Erzeugung dieses Gases im Grossen geführt, und von Jahr zu Jahr mehrt sich die Zahl der Patente auf Ozoniseure, von denen ein jeder für sich gewisse Vorzüge in Anspruch nimmt, wie Verringerung der Gestehungskosten, Erzeugung eines hochprocentigen Gases u. dgl. Thatsächlich hat auch das Ozon bereits die manigfachste Anwendung in der Industrie gefunden, und nur sein vorerst noch etwas hoher Preis steht einer ausgedehnteren Verwendung noch im Wege. Damit hat auch die Frage nach der Bestimmung grösserer Mengen von Ozon in strömenden Gasen Bedeutung gewonnen; die quantitative Ozonbestimmung ist aus dem Rahmen wissenschaftlicher Forschung herausgetreten und Gegenstand der technischen Gasanalyse geworden.

Von den Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung des Ozons vorgeschlagen wurden, basiren, abgesehen von den colorimetrischen Methoden zur Ermittlung der minimalen, in der Atmosphäre enthaltenen Ozonmengen, die meisten auf dem Verhalten dieses Gases zu einer Jodkaliumlösung. Baumert ¹⁾ titrirte zuerst das hierbei freiwerdende Jod mit schwefliger Säure. Zenger ²⁾ benutzte Jodwasserstoffsäure als Absorptionsmittel und maass das ausgeschiedene Jod durch thioschwefelsaures Calcium. Houzeau ³⁾ bestimmte das durch Ozon aus einer neutralen Jodkaliumlösung freigemachte Kaliumhydroxyd mit titrirter Schwefelsäure. Thenard ⁴⁾ liess das ozonhaltige Gas einige Minuten mit einer salzsauren Lösung von arseniger Säure in Berührung und titrirte den Ueberschuss derselben mit Kaliumpermanganat zurück. Davy ⁵⁾ verfuhr ganz ähnlich, indem er als Absorptionsmittel eine Lösung von Kaliumarsenit verwandte, der er etwas Jodkalium zusetzte und den Ueberschuss der arsenigen Säure durch eine Jodlösung zurückmaass, unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, behufs Neutralisation der freiwerdenden Säure.

Für die Bestimmung grösserer Ozonmengen dürfte nur die auf der Titration des aus einer Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jodes beruhende Methode in Betracht kommen und auch nur mehr allein angewandt werden. Das Jodkalium wird bald in saurer, bald in neutraler Lösung angewandt, als Maassflüssigkeit für die Jodbestimmung jedoch ausschliesslich thioschwefelsaures Natrium, da schweflige Säure nur in sehr verdünnten Lösungen richtige Resultate giebt und die sonst sich als Titersubstanz so vortrefflich eignende arsenige Säure ausgeschlossen ist, da auch bei Anwendung einer neutralen Jodkaliumlösung zu der Titration angesäuert werden muss, behufs Zersetzung des gebildeten Jodats. Eine derartige jodometrische Ozonbestimmung gehört anscheinend zu den denkbar einfachsten analytischen Aufgaben. Und doch wird jeder, der sich näher mit diesem interessanten Körper beschäftigt hat, den Ausführungen Eng. Ackermann's ⁶⁾ Verständniss entgegenbringen, der in einem Aufsatz: »Zur quantitativen Bestimmung des Ozons der Ozoniseure grosser Dimensionen«, auf die Unsicherheit und Verschiedenheit der Resultate hinweist, die man unter anscheinend denselben Bedingungen bei der Bestimmung des Ozons erhält. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, glaubt er die Ursache dieser Abweichungen hauptsächlich in dem verschiedenen Verhalten des Ozons gegen Jodkalium suchen zu müssen, je nach der Form, in der man dieses Absorptionsmittel verwendet, ob neutral, angesäuert, verdünnt oder concentrirt; auch Menge und Natur der

¹⁾ Pogg. Ann. 89, 38.

²⁾ Compt. rend. 45, 873.

³⁾ Compt. rend. 87, 900.

⁴⁾ Wien. Acad. B. 24, 78.

⁵⁾ Compt. rend. 75, 174.

⁶⁾ Chem. Ztg. 1900, 235.

Säure scheinen von Einfluss auf die Jodausscheidung zu sein. Zum Schlusse weist Ackermann auf die Nothwendigkeit der Schaffung einer brauchbaren Methode hin. Auch O. Fröhlich¹⁾ zog schon vor längerer Zeit die Möglichkeit in Betracht, dass die Verschiedenheiten der Angaben für den Wirkungswerth englischer Ozonapparate gegenüber denen der Firma Siemens & Halske auf Unterschieden in der Ausführung der titrimetrischen Ozonbestimmung beruhen.

Bereits vor einer Reihe von Jahren habe ich mich anlässlich einer Untersuchung über Ozonbildung²⁾ vielfach mit der quantitativen Bestimmung des Ozons beschäftigt, und habe nun neuerdings das Studium der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium unter den verschiedenen Verhältnissen wieder aufgenommen. Wenn die Resultate meiner Versuche auch nicht dazu angethan sein mögen, alle Schwierigkeiten bei der technischen Bestimmung des Ozongehaltes grosser Gasströme zu beheben, so glaube ich doch, dass sie die Ursache jener Abweichungen in genügender Weise zu erklären vermögen.

Bezüglich des Ausführungsmodus der jodometrischen Ozonbestimmung findet man in der Literatur mitunter die ausdrückliche Angabe, dass das Gas in eine neutrale Jodkaliumlösung eingeleitet wurde, öfters auch wird erwähnt, dass man die Lösung zur Vermeidung der Bildung von jodsaurem Kalium vorher ansäuerte, meist ohne nähere Bezeichnung der Art und Menge der Säure; in weitaus den meisten Fällen ist nur von einer Jodkaliumlösung die Rede. Wegen der leichten Zersetzlichkeit der Jodwasserstoffsäure scheint vorwiegend neutrale Jodkaliumlösung benutzt worden zu sein. Die Anwendung einmal einer neutralen, das andere mal einer angesäuerten Jodkaliumlösung bildet den wesentlichsten Unterschied in der Ausführung der jodometrischen Ozonbestimmung, und ich habe zunächst beide Methoden mit einander verglichen.

Es ist schwierig, analytische Methoden auf ihre Genauigkeit und Richtigkeit zu prüfen oder zwei derartige Methoden mit einander zu vergleichen, so lange man nicht in der Lage ist, den zu bestimmenden Körper rein darzustellen oder sich wenigstens Gemische oder Verbindungen desselben mit anderen Stoffen von genau bekanntem Gehalte an demselben zu beschaffen. Es bleibt dann nichts anderes übrig, als alle möglichen Fehlerquellen in Betracht zu ziehen, und experimentell zu prüfen, ob keine derselben das Resultat der Analyse im positiven oder negativen Sinne beeinflusst. Bei der jodometrischen Ozonbestimmung gehen wir von vornherein von der Thatsache aus, dass 48 Gewichtstheile Ozon 253.7 Gewichtstheile Jod frei machen, obwohl dies nach den Arbeiten Soret's zwar wahrscheinlich, aber,

¹⁾ Elektroch. Zeitschr. 1895, 67.

²⁾ Diese Berichte 26, 1796 und Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 222.

trotz der neueren Versuche Ladenburg's¹⁾, wie Städel²⁾ und Gröger³⁾ gezeigt haben, keineswegs erwiesen ist. Was wir mit Bestimmtheit wissen, ist nur, dass die ausgeschiedene Jodmenge dem wirksamen Sauerstoffe des Ozonmoleküls äquivalent ist. Wir werden daher richtiger nur die Mengen des wirksamen Sauerstoffs, auf den es ja bei den chemischen Processen allein ankommt, bestimmen, gerade wie wir bei der Analyse des Chlorkalks nur die Menge des wirksamen Chlors zu bestimmen pflegen. Diese Gepflogenheit ist offenbar darauf zurückzuführen, dass auch der Chlorkalk sich bereits der ausgedehntesten industriellen Verwendung erfreute, ohne dass seine chemische Natur völlig aufgeklärt war. Indess will ich im Folgenden, um Verwirrungen zu vermeiden, ebenfalls von der allgemeinen und ja auch wahrscheinlich richtigen Annahme ausgehen, dass 2 Atome Jod 48 Gewichtstheilen Ozon entsprechen, das Normalgewicht dieses Körpers demnach 24 ist⁴⁾.

Da es nicht angängig ist, ein gewisses Volumen ozonisirten Sauerstoffs in einem Gasometer anzusammeln, um mit einem derartigen Gasmische die Versuche anzustellen, so wurde zu jeder Versuchsreihe ein bestimmtes Volumen Sauerstoff unter möglichst sorgfältiger Innehaltung der gleichen Bedingungen ozonisirt. Der in einem Gasometer befindliche Sauerstoff wurde über Schwefelsäure getrocknet und passirte dann einen nach dem Berthelot'schen Principe construirten Ozonapparat, wobei als Elektrizitätsquelle Accumulatoren benützt wurden, deren constante Spannung auch die Induction gleichmässiger Ströme im Rhamkorff gewährleistete. An die Ausflussröhre waren mittels Glasschliff zwei Absorptionsflaschen angeschlossen, von denen die zweite indess nur zur Controlle der Absorption diente. Diese zweite Flasche war mit einem Aspirator verbunden. Das Messen des Gasvolumens geschah durch Auffangen des aus dem Aspirator abfliessenden Wassers in Messkolben. Wasserabfluss und Ausströmungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs aus dem Gasometer waren so regulirt, dass ein eingeschaltetes Manometer weder Ueber- noch Unter-Druck zeigte. Das Flüssigkeitsvolumen in beiden Absorptionsflaschen war bei allen Versuchen das gleiche. Dasselbe wurde nach Beendigung eines Versuchs in einem Messkolben auf 100 ccm verdünnt, wovon dann ein ali-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2830.

²⁾ Diese Berichte 31, 3174.

³⁾ Diese Berichte 31, 3143.

⁴⁾ Wenn Nic. Teclu (Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 103) behauptet, dass 1 ccm $\frac{1}{100}$ -n.-thioschwefelsaures Natrium 0.00008 g Ozon entspreche, so ist dies nicht richtig. Unter »Ozon« versteht man doch immer das ganze Molekül, dem wir vorläufig die Grösse 48 zuertheilen müssen; 1 ccm der Mässflüssigkeit entspricht daher 0.00024 g Ozon oder nach meinem obigen Vorschlage 0.00008 g »wirksamem Sauerstoff«.

quoter Theil der Titration mit $\frac{1}{100}$ -n.-thioschwefelsaurem Natrium unter Zusatz von Stärkelösung unterworfen wurde. Bei jeder Versuchsreihe passirte das gleiche Sauerstoffvolumen mit genau der gleichen Geschwindigkeit unter Einhaltung der gleichen Stromstärke den Apparat. Bei Anwendung des gleichen Absorptionsmittels wurden auf diese Weise ziemlich gut übereinstimmende Resultate erhalten. So wurde in 4 Versuchen bei Benutzung einer 5-procentigen neutralen Jodkaliumlösung gefunden: 32—30—34—31 mg Ozon in 2 L Gas; im Mittel also 32 mg.

Wurde die Jodkaliumlösung jedoch mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, so fand man in 3 Versuchen: 54 — 58 — 56 mg Ozon, im Mittel 56 mg. Um die Annahme von Störungen im Ozonisator, die sich der Beobachtung entziehen könnten, auszuschliessen, wurden die Bestimmungen mit neutraler und angesäuertes Jodkaliumlösung abwechselnd ausgeführt in unmittelbarer Reihenfolge.

Bei einer zweiten Versuchsreihe, die unter Anwendung eines etwas schwächeren elektrischen Stromes, aber sonst genau in gleicher Weise angestellt wurde, wurden gefunden: 38 — 22 — 36 — 22.5 — 37 mg Ozon in 2 L, wobei wiederum die höheren Werthe in saurer, die niedrigeren in neutraler Jodkaliumlösung erhalten wurden.

Auf diese Weise wurde eine grosse Anzahl von Ozonbestimmungen in Gasströmen mit ganz verschiedenem Gehalte ausgeführt, wobei stets abwechselnd das Ozon in neutraler und saurer Jodkaliumlösung zersetzt wurde, und alle mit dem gleichen Erfolge, dass im ersteren Falle stets nur 50—60 pCt. von der bei Anwendung einer sauren Jodkaliumlösung erhaltenen Ozonmenge gefunden wurden. Dabei erwies es sich als gleichgültig, ob die Jodkaliumlösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure oder Essigsäure angesäuert wurde, oder ob man eine gleich concentrirte Lösung reiner Jodwasserstoffsäure anwandte; die in den einzelnen Fällen bei Einhalten der gleichen übrigen Bedingungen erhaltenen Resultate stimmten mit einander überein.

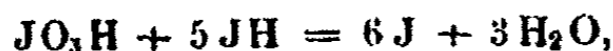
Der nächstliegende Gedanke war, dass in saurer Lösung ein theilweiser Zerfall des Jodwasserstoffs schon unter der Einwirkung von Sauerstoff und Licht stattfindet und dadurch die Resultate zu hoch ausfielen. Verschiedene blinde Versuche ergaben jedoch, dass beim Durchleiten von 2 L Sauerstoff durch die angesäuerte Jodkaliumlösung unter den angegebenen Bedingungen nur höchst geringfügige Mengen von Jod ausgeschieden werden, welche das Resultat der Ozonbestimmung nicht merklich beeinflussen können. Auf Zusatz von Stärkelösung färbt sich zwar die Flüssigkeit deutlich blau, wird aber schon durch wenige Tropfen der Thiosulfatlösung wieder entfärbt. Bei Anwendung einer concentrirten Lösung könnte allerdings der Fehler beträchtlicher werden.

Danach musste vermuthet werden, dass aus einer neutralen Jodkaliumlösung beim nachherigen Ansäuern nicht die dem zersetzten Ozon äquivalente Menge Jod ausgeschieden werde, nachdem die Annahme einer unvollständigen Zersetzung durch die neutrale Lösung ausgeschlossen war. Es war anzunehmen, dass ein Theil des Ozons eine anscheinend katalytische Zersetzung in molekularen Sauerstoff erfahre und dadurch für die Analyse einfach verschwinde. Zur Beantwortung dieser Frage ist es nothwendig, dass man sich den ganzen chemischen Vorgang klar macht, der sich unter der Einwirkung des Ozons in der neutralen Jodkaliumlösung abspielt.

In erster Linie entstehen freies Jod und Kaliumhydroxyd, die sich zum Theil wieder vereinigen unter Bildung von jodsaurem Kalium und Jodkalium, zum Theil durch das Ozon aber auch weiter oxydirt werden zu Jodsäureanhydrid einerseits und Kaliumsuperoxyd andererseits. Denn wie Engler und Wild ¹⁾ nachgewiesen haben, werden die beim Zerfall des Ozons unter der Einwirkung von Jodkalium auftretenden Nebel durch festes Jodsäureanhydrid hervorgerufen, das vom Gasstrom mitgerissen wird und an feuchter Luft Nebelbildung verursacht. Dass Kaliumsuperoxyd entsteht, habe ich bereits früher (l. c.) gezeigt. Dieses bildet in wässriger Lösung Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumhydroxyd, eine Reaction, die übrigens umkehrbar ist, was wahrscheinlich die Ursache ist, dass es mir bei meinen früheren Arbeiten nicht gelang, Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen.



Alle diese Reactionen, welche sich in der neutralen Jodkaliumlösung unter der Einwirkung des Ozons vollziehen, können indessen nicht einen Verlust dieses Körpers bei seiner quantitativen Bestimmung erklären; denn wenn man die Flüssigkeit nachher ansäuert, wird eine dem zersetzten Ozon äquivalente Menge von Jod frei. Die Jodsäure zersetzt sich dann mit der Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung:



und zwar verläuft diese Reaction augenblicklich quantitativ; sie ist nicht die Ursache des beim Austitriren des Jods auftretenden Nachbläuens der mit Stärkelösung versetzten, entfärbten Lösung. Die Ursache der letzteren Erscheinung ist in der Einwirkung des beim Ansäuern gebildeten Wasserstoffsuperoxyds auf die Jodwasserstoffsäure zu suchen. Zwar vollzieht sich die Reaction



ebenfalls quantitativ, bedarf aber einer gewissen Zeit, deren Dauer abhängig ist von der Concentration der Jodwasserstoffsäure. Controll-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1929

versuche, die mit $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{10}$ -normalen Lösungen von Wasserstoff-superoxyd, das völlig frei von Säure und festen Bestandtheilen war, angestellt wurden, ergaben, dass in einer angesäuerten $\frac{2}{10}$ -normalen Jodkaliumlösung die Jodausscheidung selbst nach 24 Stunden noch nicht beendet ist, man vielmehr vor dem Titriren 40 Stunden warten muss. Bei Anwendung einer $\frac{2}{10}$ -Normal-Jodkaliumlösung ist die Reaction in 2 Stunden beendet und bei einer Concentration von 5 pCt. Jodkalium kann man unmittelbar nach Zusatz der Wasserstoffsuperoxydlösung titriren. Es findet dann nur noch ein ganz schwaches Nachbläuen der entfärbten Lösung statt, das bei abermaliger Entfärbung nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen nicht wiederkehrt. Die Behauptung von E. Rupp¹⁾, dass Wasserstoffsuperoxyd aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung fast momentan sein Aequivalent an Jod ausscheidet, ist demnach nur für den speciellen Fall gültig, dass eine mindestens 5-procentige Lösung zur Anwendung kommt. Bei meinen Versuchen über die quantitative Bestimmung des Ozons unter Benutzung einer 5-procentigen, neutralen Jodkaliumlösung wurde nach dem Ansäuern eine halbe Stunde gewartet, bevor man titrirte. Die Auffassung N. Teclu's (l. c.), dass das Nachbläuen mit der quantitativen Bestimmung des Ozons in keinem Zusammenhang stehe, sondern ausschliesslich von einer Zersetzung der Jodwasserstoffsäure herrühre, ist irrthümlich.

Der Fehler, welcher durch Entweichen der gebildeten Jodsäurenebel entstehen könnte, ist, wie man sich leicht durch einen quantitativen Versuch überzeugen kann, erstaunlich gering, auch bei starker Nebelbildung. Uebrigens lassen sich die Nebel, wie Engler und Wild (l. c.) gezeigt haben, durch ein Glaswollefilter vollständig zurückhalten. Will man daher auch diesen kleinen Fehler eliminiren, so braucht man nur an das Zeretzungsgefäss ein mit Glaswolle beschicktes Röhrchen anzuschliessen, dieselbe nach beendigter Operation mit angesäuerter Jodkaliumlösung zu befeuchten und auszuwaschen. Das Waschwasser fügt man der zu titirenden Lösung hinzu.

Einen Fingerzeig für eine möglicher Weise stattfindende katalytische Zersetzung des Ozons vermochte das Verhalten des dem Ozon in mancher Beziehung ähnlichen Wasserstoffsuperoxyds gegenüber Jodkalium zu geben. Die vielumstrittene Frage der Einwirkung von säurefreiem Wasserstoffsuperoxyd auf neutrale Jodkaliumlösung wurde von E. Schöne²⁾, entgegen den Ansichten von Schönbein, Meissner, Struve, Löw und Houzeau, dahin beantwortet, dass Wasserstoffsuperoxyd auch durch eine verdünnte Jodkaliumlösung unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werde. Säure man alsdann die Lösung an,

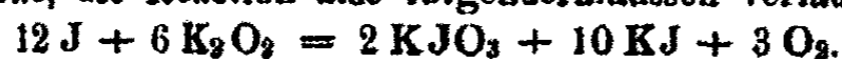
¹⁾ Arch. Pharm. 1900, 238.

²⁾ Ann. d. Chem. 195, 228.

so werde nicht mehr wie bei der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch angesäuerte Jodkaliumlösung eine demselben äquivalente Menge Jod frei, sondern sehr viel weniger. Diese scheinbar katalytische Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds erklärt Schöne dadurch, dass er annimmt, das Jodkalium sei in der wässrigen Lösung theilweise hydrolytisch gespalten in Jodwasserstoff und Kaliumhydroxyd. Durch Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds auf diese Spaltungsproducte entstehe einerseits freies Jod, andererseits Kaliumsperoxyd und diese beiden Oxydationsproducte reagierten auf einander nach der Gleichung:



Diese Erklärung erschien nicht sehr plausibel; insbesondere sollte man erwarten, dass bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumsperoxyd nur die Hälfte des Sauerstoffs frei werde und neben dem Jodid auch Jodat entstehe, die Reaction also folgendermaassen verlaufe:



Ich habe nun zunächst das Verhalten des Wasserstoffsperoxyds gegenüber einer neutralen Jodkaliumlösung nachgeprüft und kann die Angaben Schöne's bestätigen.

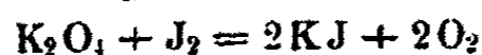
Fügt man zu einer 5-procentigen Jodkaliumlösung ein abgemessenes Volumen $\frac{1}{100}$ -n.-Wasserstoffsperoxyd, so bleibt die Flüssigkeit anfangs völlig farblos, wodurch die Ansicht entstehen konnte, dass beide Körper nicht mit einander reagierten. Nach einiger Zeit tritt schwache Gelbfärbung ein, die aber auch bei längerem Stehen nicht merklich zunimmt. Eine Gasentwicklung konnte nicht beobachtet werden. Säuert man alsdann an und titirt das ausgeschiedene Jod, so entspricht dessen Menge stets nur einem Bruchtheile des angewandten Wasserstoffsperoxyds, z. B. nach halbstündigem Stehen der neutralen Lösung nur mehr 29 pCt. Wurde eine $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung von Wasserstoffsperoxyd angewandt, so trat bereits nach wenigen Augenblicken Gelbfärbung ein, während sich vereinzelt Gasbläschen zeigten. Das nach halbstündigem Stehen beim Ansäuern frei gewordene Jod entsprach hier gar nur mehr 13 pCt. des Wasserstoffsperoxyds. Eine lebhafte Gasentwicklung konnte jedoch, entgegen den Angaben von Schöne, erst in viel concentrirteren Lösungen beobachtet werden.

Hierauf wurde das Verhalten des Kaliumsperoxyds gegen Jod experimentell geprüft, da Schöne keinen Beweis für seine hypothetische Annahme bringt.

An Stelle des noch nicht isolirten Kaliumdioxyds gelangte ein Gemisch gleicher Volumina $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge und $\frac{1}{10}$ -n.-Wasserstoffsperoxyd zur Anwendung. Erstere war natürlich unter Vermeidung von Alkohol hergestellt. Jod konnte nur in Form seiner wässrigen Lösung angewandt werden, da alle anderen Lösungsmittel für dasselbe,

insbesondere Jodkalium, das für sich allein schon zersetzend wirkt, ausgeschlossen werden mussten. Die Jodlösung enthielt im Liter 0.430 g Jod. Lässt man die berechnete Menge dieser Lösung zu dem Gemisch von Wasserstoffsperoxyd und Kalilauge hinzuströmen, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen farblos, während Gasentwicklung eintritt; erst die letzten Antheile der Jodlösung rufen eine bleibende, schwache Gelbfärbung hervor. Wird die Lösung hierauf mit thioschwefelsaurem Natrium entfärbt und dann angesäuert, so bleibt sie vollkommen farblos, ein Beweis, dass jodsaures Kalium nicht gebildet wird, die Reaction vielmehr in der von Schöne angenommenen Weise verläuft. Jedoch vollzieht sie sich nicht quantitativ, vielmehr bleibt ein Theil der Componenten unzersetzt in der Flüssigkeit, deren Menge von der Concentration abhängt. Beim Stehen scheidet sich aus der angesäuerten Lösung nämlich durch Einwirkung des unzersetzt gebliebenen Wasserstoffsperoxyds auf die gebildete Jodwasserstoffsäure eine dem Ersteren äquivalente Menge von Jod aus. Wasserstoffsperoxyd und Jod in wässriger Lösung reagiren bei der angewandten Concentration nicht auf einander. Fügt man die berechnete Menge Jodlösung zur Kalilauge und setzt dann erst das Wasserstoffsperoxyd zu, so verläuft die Reaction normal unter Bildung von Jodat und Jodid, welches Letzteres erst allmählich das Wasserstoffsperoxyd zersetzt. Es muss daher die Existenz des Kaliumdioxyds in dem Gemische von Kalilauge und Wasserstoffsperoxyd angenommen werden.

Bei der Einwirkung von Ozon auf eine neutrale Jodkaliumlösung werden freies Jod und Kaliumsuperoxyd in ziemlich beträchtlicher Menge gebildet; es darf daher der Ozonverlust, den man bei der quantitativen Bestimmung unter diesen Verhältnissen erleidet, mit Sicherheit, zum grossen Theile wenigstens, der Zersetzung des Superoxyds durch das Jod unter Entbindung molekularen Sauerstoffs zugeschrieben werden. Es wäre natürlich auch denkbar, dass intermediär an Stelle des Kaliumdioxyds Kaliumtetroxyd entstände, zu dessen Bildung das Kalium bekanntlich mehr neigt. Dann würde die Reaction nach der Gleichung



verlaufen, ohne dass der Effect geändert würde. Uebrigens erhält man bei Anwendung von Jodnatrium genau die gleichen Resultate wie mit Jodkalium, ohne dass hier die Tendenz zur Bildung eines Tetroxyds vorläge.

Zur Erklärung des Ozonverlustes kann auch noch die gegenseitige Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd und Ozon herangezogen werden, die bekanntlich nach der Formel



mit einander reagiren. Indess verläuft die Reaction bei den hier in Betracht kommenden Concentrationsverhältnissen nicht sehr energisch, im Gegensatz zu der Reaction zwischen Jod und Kaliumsuperoxyd, sodass der Ozonverlust ihr nur zum kleinen Theile zugeschrieben werden darf.

Der chemische Vorgang bei der Einwirkung von Ozon auf eine neutrale Jodkaliumlösung ist demnach ein recht complicirter und kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

1. $O_3 + 2KJ = 2J + K_2O + O_2$.
2. $6J + 3K_2O = KJO_3 + 5KJ$.
3. $5O_3 + 2J = J_2O_5 + 5O_2$.
4. $O_3 + K_2O = K_2O_2 + O_2$.
5. $K_2O_2 + 2J = 2KJ + O_2$.
6. $K_2O_2 + H_2O = H_2O_2 + K_2O$.
7. $O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2$.

Die Reactionen nach Gleichung 5 und 7 sind die Ursache des Ozonverlustes, den man bei der quantitativen Ozonbestimmung in neutraler Lösung erhält.

Für die analytische Praxis ergeben sich aus dem Gesagten folgende Schlussfolgerungen:

1. Die quantitative Bestimmung des Ozongehaltes eines Gases unter Anwendung einer neutralen Jodkaliumlösung liefert völlig falsche, und zwar viel zu niedrige Resultate.
2. Bei Verwendung einer angesäuerten Jodkaliumlösung erhält man richtige Resultate. Nur in sehr concentrirter Lösung entsteht durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure ein kleiner Fehler, der aber durch einen blinden Versuch leicht ermittelt und ausgeschaltet werden kann.
3. Es ist gleichgültig, ob man mit Schwefelsäure oder Essigsäure ansäuert; indessen empfiehlt es sich, stets nur die berechnete Menge von Säure anzuwenden.

Was die Bestimmung des Wirkungswerthes grosser Ozoniseure betrifft, so dürfte es zweckmässiger sein, den ganzen Gasstrom während eines gemessenen Zeitintervalls durch die angesäuerte Jodkaliumlösung zu leiten, anstatt demselben nur eine kleinere Probe zur Ozonbestimmung zu entnehmen und die gesammte Gasmenge mittels eines besonderen Apparates zu messen, wie dies Ackermann (l. c.) beschreibt. Wo an einem und demselben im Betriebe befindlichen Ozoniseur öfters Ozonbestimmungen auszuführen sind, könnte vielleicht nach dem Verfahren von Rabe¹⁾ vom Hauptstrom ein pro-

¹⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1900, 236.

portionaler Theilstrom abgezweigt und dieser durch die Jodkaliumlösung geschickt werden, wodurch der Jodkaliumverbrauch erheblich eingeschränkt würde.

In allen Fällen dürfte es sich empfehlen, der Jodkaliumlösung keine zu hohe Concentration zu geben — eine $\frac{2}{10}$ -Normallösung mit 33.1 g Jodkalium im Liter wird in den meisten Fällen ausreichen — und nach beendigtem Versuche nur einen aliquoten Theil der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Lösung der Titration mit $\frac{1}{100}$ -n.-thioschwefelsaurem Natrium zu unterwerfen, anstatt die gesammte Jodmenge durch eine $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung zu titriren. Bei der ausserordentlichen Schärfe der Jodreaction ist das Hineintragen einer Ungenauigkeit durch Umrechnen vom Theile auf das Ganze nicht zu befürchten. Will man den Fehler, der durch die im Ozoniseur vielleicht gebildete Säure entstehen könnte, beseitigen, so wäscht man das Gas vorher mit concentrirter Schwefelsäure, welche, ohne das Ozon anzugreifen, ein gutes Absorptionsmittel für salpetrige Säure ist, während die von Cossa¹⁾ hierfür vorgeschlagene Kalilauge zersetzend auf Ozon wirkt.

Freiberg i. S. Chem. Laboratorium der K. Bergacademie.

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 6, 24.

Sitzung vom 25. Juni 1900.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Spindler, O. v., Genf;
Kramers, G. H., Genf;
Kastner, Dr. R., Darmstadt;
Travers, Dr. M. W., London;
Smiles, S., London;
Williams, H. J., Swansea;
Haager, Dr. E., Düsseldorf;
Schütz, Dr. O., Dieringhausen;
Barschall, H., Berlin;
Klein, A., Berlin;
Loyer, Paris.
Miethe, Prof. Dr., Charlottenburg;
Manthey, W., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Löw-Beer, Oscar, Heidelberg, Steigerweg 51 (durch H. Goldschmidt und E. Mohr);
Bernoulli, August, Leimen-
strasse 78, } Basel (durch J. Piccard
Beisswenger, Alfred, chem. } und F. Fichter);
Lab. d. Univ.,
Thoma, Dr. Fritz, Bürglen, Ct. Thurgau (durch St. v. Kostanecki und J. Tambor);
Blumer, Dr. E., Dir. à l'usine de Prod. chim. L. Luyten, Marche-les-Dames (durch E. Constam und F. Feist);

- Meyer, Felix, Wilhelmstr. 46,
 Schabart, Philipp, Gütchenstr. 1,
 Koettnitz, Kurt, Harz 2,
 Trampedach, Edgar, Wilhelmstr. 45,
 Mumme, Erich, Harz 36,
 Gärtner, Dr. Simon, Ankerstr. 11,
 Weissbrenner, Dr. Heinrich, Al-
 brechtstr. 43, } Halle a. S. (durch
 J. Volhard und
 D. Vorländer);
- Bentel, Dr. Ernst, Graz, chem. Lab. d. Techn. Hochschule
 (durch F. Henrich und F. Emich);
- Jacoby, Dr. Martin, pharmakol. Inst. } (durch
 d. Univ., Heidelberg } F. Hofmeister
 und
 Schneider, H., prakt. Arzt, Ruprechts- } K. Spiro);
 auer Allee 48, Strassburg i. E.
- Glimm, Engelhard, Freiburg i. B., Albertstr. 30 (durch
 C. Willgerodt und L. Gattermann);
- Möller, Oswald, Charlottenburg, Knesebeckstr. 86 (durch
 O. Ruff und R. Stelzner);
- Hammer, Albrecht, Posen, Berlinerstr. 20 (durch P. Ja-
 cobson und R. Stelzner);
- Greml, Dr. Otto, Ludwigshafen a. Rh., Bad. Anilin- und
 Soda-Fabrik (durch A. Holl und H. Reess);
- Frankl, Alexander, Dir. d. chem. Fabr. Clotilde, Nagy-
 Boesko, Ungarn, Marmaroser Comitát (durch S. Neumann
 und P. Jacobson);
- Bertheim, Alfred, Berlin NW., Lessingstr. 24 (durch R.
 Wolfenstein und Th. Lanser);
- Koerner, Dr. Theodor, Freiberg i. S., Hornstr. 7 (durch
 W. Marckwald und E. Täuber).

Der Schriftführer verliest den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 17. Juni d. J.

Der Vorsitzende legt das Programm des »Congrès international de chimie pure« vor, welcher in Paris vom 17.—22. Juli dieses Jahres stattfindet.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1002. Raoult, F. M., Tonométrie. Paris 1900.
 1003. Landwirtschaft, Die Deutsche — auf der Weltausstellung in Paris 1900. Bonn 1900.
 1004. Chemische Industrie, Sammelausstellung der Deutschen Chemischen Industrie. (Weltausstellung zu Paris 1900.) Berlin 1900.
 1005. Zenker, Wilhelm, Lehrbuch der Photochromie. Neu herausgeg. von B. Schwalbe. Braunschweig 1900.

1006. Ferreira da Silva, A. J., *Primeiros elementos de chimica analytica. I. Analyse qualitativa.* Porto 1900.
818. Hague, Arnold, J. P. Iddings, W. H. Wood and C. D. Walcott, G. H. Girty, T. W. Stanton and F. H. Knowlton, *Geology of the Yellowstone national parc. Part II.* Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 32, 2.)
819. Shaler, N. S., J. B. Woodworth and A. F. Foerste, *Geology of the Narragansett basin.* Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 33.)
820. Morgan Clements, J. and Henry Lloyd Smith, *The crystal falls iron-bearing district of Michigan; with a chapter on the Sturgeon river tongue by William Shirley Bayley and an introduction by Charles Richard van Hiso.* Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 34.)
821. White, David, *Fossil flora of the lower coal measures of Missouri.* Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 37.)
822. Leverett, Frank, *The Illinois glacial lobe.* Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 38.)
823. Stone, George H., *The glacial gravels of Maine and their associated deposits.* Washington 1899. (Monographs of the U. S. Geological Survey, Vol. 34.)

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
W. Will.

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 17. Juni 1900.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder J. Volhard, E. Buchner, Th. Diehl, S. Gabriel, J. H. van't Hoff, J. F. Holtz, G. Kraemer, H. Landolt, C. Liebermann, F. Mylius, A. Pinner, H. Wichelhaus, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

Der Präsident der Gesellschaft, Hr. J. Volhard aus Halle, eröffnet die Sitzung, bittet aber den in Berlin die Geschäfte führenden Vicepräsidenten, Hrn. C. Liebermann, den Vorsitz bei den Verhandlungen zu führen. Hr. Liebermann übernimmt darauf den Vorsitz und begrüsst zunächst Hrn. J. Volhard, dem er dafür dankt, dass er aus Halle herbeigekommen ist, um der heutigen Sitzung beizuwohnen.

Auszug aus No. 40. Der Vorstand genehmigt einen Vertrag, welcher mit der Hofmannhaus-Gesellschaft m. b. H. bezüglich der Benutzung des Hofmannhauses durch die Deutsche chemische Gesellschaft abzuschliessen ist.

Auszug aus No. 41. Dem Vorstande liegt ein Schreiben vor, in welchem Hr. Privatdocent Dr. C. Harries, Abtheilungsvorsteher im I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin, dem Vorstande das Anerbieten macht, die Einrichtung der Bibliotheksräume der Deutschen chemischen Gesellschaft im Hofmannhause seinerseits zu beschaffen. Der Vorstand beschliesst, diese Schenkung vorbehaltlich der Erlangung der landesherrlichen Genehmigung anzunehmen, und beauftragt das Präsidium, dem Spender den Dank des Vorstandes und der Gesellschaft auszusprechen.

Auszug aus No. 42. Eine grössere Zahl von Firmen, welche sich mit der Herstellung chemischer und physikalischer Apparate befassen, hat sich zur Schenkung von Apparaten und Geräthschaften für den Hörsaal und das Laboratorium des Hofmannhauses bereit erklärt, desgleichen eine Anzahl von Verlagsbuchhandlungen zur Schenkung von Nachschlagewerken für die Bibliothek und die Redactionen der Deutschen chemischen Gesellschaft. Der Vorstand nimmt mit Dank die Liste der solchergestalt in Aussicht gestellten Geschenke zur Kenntniss, deren ausführliche Veröffentlichung der Eröffnungsfeier des Hofmannhauses vorbehalten bleibt.

Auszug aus No. 43. Der Vorstand bewilligt die Mittel für die innere Einrichtung der Redactionsräume im 1. Stockwerk des Hofmannhauses.

Auszug aus No. 51. Der Vorstand genehmigt einen Vertrag, durch welchen der derzeitige Gehülfe der Redaction der »Berichte«, Hr. Dr. R. Stelzner, vom 1. Juli 1900 ab als stellvertretender Redacteur der »Berichte« angestellt wird.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

291. Zweiter Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte.

(Mitglieder: H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert.)

(Eingegangen am 6. Juni.)

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft hatte Ende des Jahres 1897 eine aus den oben angeführten Mitgliedern bestehende Commission ernannt, welche den Auftrag erhielt, über die bei den praktisch-analytischen Rechnungen anzuwendenden Atomgewichte Vorschläge zu machen, um eine Einigung betreffs dieser Zahlen herbeizuführen. Die Commission erstattete hierauf am 14. November 1898 ein Gutachten (abgedruckt in diesen Berichten Jahrg. 31, Bd. III, S. 2761), in welchem sie unter eingehender Darlegung der Gründe vorschlug, künftig als Basis der Atomgewichte nicht $H = 1$, sondern $O = 16$ zu wählen. Ferner wurde für den Gebrauch der Praxis eine auf dieser Grundlage beruhende Atomgewichtstabelle der Elemente mit ihren zur Zeit wahrscheinlichsten Werthen gegeben.

Bildung der internationalen Atomgewichtscommission.

Am Schlusse des erwähnten Berichtes vom 14. November 1898 war bemerkt worden, dass es sehr wünschenswerth wäre, in der Atomgewichtsfrage eine internationale Verständigung herbeizuführen. In Folge dessen richtete die deutsche Commission — einem Auftrag des Vorstands der Deutschen chemischen Gesellschaft (vergl. diese Berichte 31, 2949) folgend — an die chemischen Gesellschaften und ähnlichen Institutionen aller Länder nachstehendes Einladungsschreiben (auch in englischer und französischer Sprache) zur Bildung einer internationalen Atomgewichtscommission.

Berlin, den 30. März 1899.

Die Deutsche chemische Gesellschaft hat zu dem Zwecke, eine Uebereinstimmung der bei praktisch-analytischen Rechnungen zu benutzenden Atomgewichte herbeizuführen, die Prüfung dieser Angelegenheit einer Commission übergeben, und es wurde sodann von der letztern der hier beiliegende Bericht¹⁾ erstattet. Wie aus demselben ersichtlich, sind die wesentlichsten Vorschläge die, dass als Grundlage der Atomgewichte Sauerstoff = 16.00 gelten soll, und ferner für den praktischen Gebrauch die Atomgewichtszahlen

¹⁾ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 31, III, 2761.

mit so vielen Decimalstellen anzugeben seien, dass die letzte noch als sicher betrachtet werden kann.

Die Deutsche chemische Gesellschaft ist sich bewusst, dass damit die gestellte Aufgabe nur in beschränkter Weise gelöst ist, vielmehr als Endziel die Einigung aller civilisirten Länder in dieser Frage erstrebt werden muss. Während sowohl bezüglich der rechnerischen Bearbeitung des ganzen vorhandenen Materials, als auch der Festsetzung der Atomgewichte bis in die letzten Decimalstellen sich schwerlich eine vollständige Uebereinstimmung erzielen lassen wird, erscheint es dagegen sehr wohl möglich, die bescheidenere Aufgabe einer Einigung über die für den praktischen Gebrauch anzuwendenden Atomgewichte zu lösen.

Wir erlauben uns hiermit, die chemischen Gesellschaften und ähnlichen Institutionen aller Länder zur Bildung einer internationalen Commission einzuladen, welche die Aufgabe erhält, die bezeichnete Frage entweder auf schriftlichem Wege oder durch persönliche Zusammenkünfte zu erledigen. Es wird zunächst vorgeschlagen, dass jede Gesellschaft eine beliebige Anzahl Mitglieder ernennt und deren Namen dem Vorsitzenden der Deutschen Commission, Prof. Dr. Landolt, Berlin NW., Bunsenstrasse 1, mittheilt. Nach erfolgter Beantwortung dieser Einladungen sollen die vorbereitenden Schritte zu den Arbeiten der internationalen Commission alsbald beginnen; inzwischen werden die beigetretenen Gesellschaften fortlaufend Nachrichten über die Entwicklung der Sache erhalten.

Die Mitglieder der Deutschen Atengewichts-Commission:

H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert.

Auf dieses Schreiben liefen bis jetzt folgende Anmeldungen von Delegirten zu der internationalen Commission ein:

Amerika.

- I. American Academy of Arts and Science. (17. Jan. 1900.)
 Prof. Theod. W. Richards, Harvard University, Cambridge, Mass. — Chairman.
 Prof. Wolcott Gibbs, Newport, Rhode Island.
 Prof. Ira Remsen, Johns Hopkins University, Baltimore, Md.
- II. American Chemical Society. (19. Mai 1899.)
 Prof. F. W. Clarke, Smithsonian Institution, Washington, D. C. — Chairman.
 Prof. J. W. Mallet, University of Virginia, Charlottesville, Va.
 Prof. Edw. W. Morley, Cleveland, Ohio.
 Prof. T. W. Richards, Harvard College, Cambridge, Mass.
 Prof. Edgar F. Smith, University of Pennsylvania, Philadelphia.

Belgien.

- I. Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique. (17. April 1899.)
 Prof. Louis Henry, Université de Louvain.
 Prof. Walther Spring, Université de Liège.
- II. Association Belge des Chimistes. (7. December 1899.)
 Prof. L. L. de Koninck, Université de Liège.
 Prof. Léon Crismer, École militaire de Bruxelles.
 Mr. Ad. Vandenberghe, Préparateur à l'Université de Gand.
 — Remplaçant.

Deutschland.

- I. Deutsche chemische Gesellschaft.
 Prof. H. Landolt, Universität, Berlin.
 Prof. W. Ostwald, Universität, Leipzig.
 Prof. K. Seubert, Technische Hochschule, Hannover.
- II. Verein Deutscher Chemiker. (18. Juli 1899.)
 Prof. Jul. Brecht, Technische Hochschule, Aachen.
 Prof. Hugo Erdmann, Universität, Halle.
 Prof. Ferd. Fischer, Universität, Göttingen.
 Prof. Wilh. Fresenius, Wiesbaden.
 Prof. J. Volhard, Universität, Halle.
 Prof. Clem. Winkler, Bergacademie, Freiberg i. S.
 Prof. Joh. Wislicenus, Universität, Leipzig.
- III. Verband selbstständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands. (17. April 1899.)
 Prof. Wilh. Fresenius, Wiesbaden.
 Dr. Ritter von Grueber, Vienenburg a. Harz.
- IV. Commission Deutscher Nahrungsmittel-Chemiker zur Bearbeitung von Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung von Nahrungsmitteln. (21. April 1899.)
 Reg.-Rath Prof. von Buchka, Kaiserl. Gesundheitsamt, Berlin.
 Prof. A. Hilger, Universität, München, Stellvertreter.
- V. Deutsche Pharmaceutische Gesellschaft. (24. April 1899.)
 Prof. H. Thoms, Universität, Berlin.

England.

- Chemical Society of London. (17. Mai 1900.)
 Prof. Thorpe, L. L. D., F. R. S., London.
 Prof. Tilden, D. Sc., F. R. S., London.
 Prof. Dunstan, M. A., F. R. S., London.

Dr. Scott, M. A., F. R. S., London.
 Prof. Meldola, F. R. S., London.
 Sir William Crookes, F. R. S., London.
 Prof. Dewar, L. L. D., F. R. S., London.
 Dr. Russell, Ph. D., F. R. S., London.

Holland.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
 (5. Juli 1899.)

Prof. J. M. van Bemmelen, Universität, Leiden.

Japan.

Tōkyō Chemical Society. (12. Juli 1899.)

Prof. J. Sakurai, Science College, Imp. University, Tōkyō.

Prof. K. Ikeda, „ „ „ „ „ „
 (zur Zeit in Leipzig.)

Italien.

Società Chimica di Milano. (4. Juni 1899.)

Prof. Stan. Cannizzaro, Università, Roma.

Prof. G. Körner, Istituto superiore di Agricoltura, Milano.

Prof. Raff. Nasini, Università, Padova.

Oesterreich-Ungarn.

I. Chemisch-physikalische Gesellschaft. Wien.

(13. Juni 1899.)

Prof. A. Lieben, Universität, Wien.

Prof. G. Vortmann, Technische Hochschule, Wien.

Prof. R. Wegscheider, Universität, Wien.

II. Verein Oesterreichischer Chemiker in Wien.

(31. März 1900.)

Prof. M. Bamberger, Technische Hochschule, Wien.

Prof. F. Emich, Technische Hochschule, Graz.

Dr. F. Dafert, Landwirthsch.-chemische Versuchsstation, Wien.

III. K. Ungarische Academie der Wissenschaften. Budapest.

(11. April 1900.)

Prof. C. von Than, Universität, Budapest.

Prof. Béla v. Lengyel, Universität, Budapest.

Prof. L. von Hoesvay, Josef Polytechnic., Budapest.

IV. Chemisch-mineralogische Section der k. ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft. (11. April 1900.)

Prof. V. Wartha, Josef Polytechnic., Budapest.

Dr. Jul. Tóth, Oberchemiker des ungarischen Landes-Versuchs-Institutes, Budapest.

1851

Russland.

Société physico-chimique, Section de Chimie. St. Petersburg. (13./25. Juni 1899.)

Prof. Nic. Beketoff, Université, St. Petersburg.

Schweden.

Kongl. Vetenskaps Akademien. Stockholm. (10. Mai 1899.)

Prof. H. G. Söderbaum, Experimentalfältet, Albano bei Stockholm.

Schweiz.

Schweizerische chemische Gesellschaften. (30. October 1899.)

Prof. E. P. Treadwell, Polytechnicum, Zürich.

Prof. C. Graebe, Universität, Genf.

Prof. G. Kahlbaum, Universität, Basel.

Aus Dänemark, Frankreich und Norwegen ist keine Antwort auf die Einladung vom 30. März 1899 erfolgt.

Verhandlungen der internationalen Atomgewichts-Commission.

Nachdem erfreulicher Weise in fast allen Ländern ein reges Interesse für die Atomgewichtsfrage zu Tage getreten war, und eine internationale Commission von über 50 Mitgliedern sich gebildet hatte, beschloss die Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft in einer am 14. October 1899 abgehaltenen Sitzung zu weiteren Schritten überzugehen. Dieselbe richtete an sämtliche Delegirten nachstehendes Schreiben:

Berlin, den 15. December 1899.

Die Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft beehrt sich beiliegend das Protocoll über eine am 14. October d. J. abgehaltene Sitzung zu übersenden. Aus demselben ist zu ersehen, dass die am 30. März d. J. von uns erlassene Einladung zur Bildung einer internationalen Atomgewichts-Commission einen günstigen Erfolg gehabt hat und die Constatuirung der letzteren gesichert ist. In Folge dessen haben wir als nächsten Schritt beschlossen, den Mitgliedern der internationalen Commission drei in dem Protocoll sub II bezeichnete Fragen vorzulegen, welche sich nach unserer Meinung auf schriftlichem Wege erledigen lassen dürften. Indem wir die

Bitte an Sie richten, sich über jene Fragen äussern zu wollen, darf wohl im Interesse einer baldigen Einigung in der Atomgewichts-Angelegenheit der Wunsch ausgesprochen werden, dass die Antwort in möglichst kurzer Zeit einlaufen möge.

Unsere eigenen Ansichten über die fraglichen Punkte haben wir bereits in der Mittheilung ausgesprochen, welche 1898 in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. 31, III, S. 2761 veröffentlicht worden ist.

Die Zuschriften sind an Prof. Dr. Landolt, Berlin NW., Bunsenstr. 1, zu richten.

Die Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft.

H. Landolt. W. Ostwald. K. Seubert.

Das beigelegte Protocoll der Sitzung vom 14. October 1899 enthielt:

I. Das in diesem Berichte bereits oben mitgetheilte Verzeichniss der zur internationalen Commission angemeldeten Delegirten.

II. Den Beschluss, an die Mitglieder der internationalen Commission die Bitte zu richten, sich über folgende drei Fragen schriftlich äussern zu wollen:

1. Soll $O = 16$ künftig als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte festgesetzt werden?

2. Sollen die Atomgewichte mit so vielen Decimalen angegeben werden, dass die letzte Ziffer auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist, oder welches andere Verfahren wird vorgeschlagen?

3. Ist es erwünscht, dass eine engere Commission sich bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle und ihre Veröffentlichung übernimmt? Im Falle des Einverständnisses wird vorgeschlagen, dass jede Körperschaft ein Mitglied für diese engere Commission ernennt.

Auf diese drei Fragen sind an den Vorsitzenden der Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft bis jetzt folgende, nach dem früher aufgestellten Delegirten-Verzeichniss geordnete Antworten eingelaufen:

No. 1.

Cambridge, Mass., U. S. A., Jan. 14th, 1900.

I have the honor to announce to you the appointment by the American Academy of Arts and Sciences, an institution which has always taken the greatest interest in chemistry, of a Committee of three to act with the Committee on Atomic Weights of the German Chemical Society. The members of this Committee are Dr. Wolcott Gibbs, Professor Ira Remsen, and myself; and I have been made the Chairman of the Committee. Accordingly I have taken the liberty of requesting Drs. Gibbs and Remsen to answer the three questions asked in your circular letter.

Below are my own answers to these three questions:

1. I favor taking $O = 16.000$ as the standard of atomic weights.
2. I believe in giving, in any kind of numerical result, one figure which is uncertain by more than a unit, and believe that this practice is the only one which can express the full range of accuracy which is attainable. Take for example the case of nitrogen. The figure 4 in the second decimal place cannot be called certain, and yet its omission alters the value by 0.3 %. In most cases I think that one more decimal place should be given than is given in the table of your honorable Committee. I think that this last uncertain figure should be determined by taking the average of the estimates of a number of competent persons.
3. I favor the appointment of a small standing Committee, which should contain one member from each Association represented in the International Committee.

Theodore Wm. Richards.

No. 2.

Newport, Rhode Island. U. S. A.
January 29th, 1900.

My answers to these three questions are as follows:

1. I am decidedly of opinion that it is best to take oxygen = 16 as more advantageous.
2. I think it best to give the atomic weights with all the decimals as determined by the best authorities.
3. I think that if any prominent chemist would undertake to give a yearly account of the progress in the determination of atomic weights with criticisms, the arrangement would be most simple and convenient.

Wolcott Gibbs.

No. 3.

Johns Hopkins University.

Baltimore, Md., January 25, 1900.

The answers are numbered below to correspond to the numbers of the questions.

1. Yes.

2. I am of the opinion that all figures that are established with certainty should be given, and that the last figure in the decimal may be uncertain to the extent of several units.

3. Yes.

Ira Remsen.

No. 4.

University of Pennsylvania.

Philadelphia, I. 21. 1900.

In response to the three questions submitted by you to the International Committee on Atomic Weights I would vote affirmatively in each case.

Edgar F. Smith.

No. 5.

University of Virginia.

Charlottesville, Va. — U. S. N. A.

Jan. 23. 1900.

In regard to the three questions proposed in section II of the Protocoll of the Session of the Atomic Weight Committee on the 14th of October, 1899, I would say:

1. I am opposed to the adoption of $O = 16$ as the basis to which the atomic weights of the other elements are to be referred, believing that the proper scientific basis is $H = 1$. My reasons for this belief, and for my preference, are to be found in my Stas Memorial Lecture read before the English Chemical Society on Dec. 13, 1892 — pp. 54—56.

2. I am in favour of the proposal to state atomic weights with so many decimal places that the last figure shall be correct to less than half a unit, though this will involve some doubt as to the degree of certainty in different cases.

3. I am in favour of the formation of the smaller committee proposed.

J. W. Mallet.

No. 6.

Louvain, le 24 Janvier 1900.

En réponse à votre communication du 15 Novembre 1899 j'ai l'honneur de vous faire savoir que je m'en réfère, en ce qui concerne les poids atomiques, à la table publiée dans le No. 1 des »Berichte« pour cette année 1900.

La Commission désignée par la Société chimique me paraît être parfaitement à même de résoudre toutes les questions qui se rattachent à cet objet.

Louis Henry.

No. 7.

Aachen, den 22. December 1898.

Der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft theile ich auf das Rundschreiben vom 15. December 1899 Folgendes ergebenst mit:

Ich halte für erwünscht, dass sich eine engere Commission bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle und ihrer Veröffentlichung übernimmt.

Dieser Commission dürfte es ein Leichtes sein, die auf $H = 1$ bezogene Atomgewichtstabelle im Ganzen neu zu berechnen, wenn der Fall eintreten sollte, dass der von Morley ermittelte Werth: $H:O = 1:15,879$ sich ändern sollte.

Es liegt dann kein schwerwiegender Grund mehr vor, von der Wasserstoffeinheit abzugehen.

Diese Einheit zu verlassen, scheint mir in hohem Maasse bedenklich, denn wir würden dann in Zukunft ganz sicher mit zwei verschiedenen Atomgewichtstabellen zu rechnen haben, mit einer theoretischen für den Unterricht und mit einer zweiten für die Praxis.

Das würde aber in den Köpfen der studirenden und wahrscheinlich auch vieler studirter Chemiker eine heillose Verwirrung hervorrufen. Auf diesen Zwiespalt weist auch das Urtheil von zwei Mitgliedern der Atomgewichts-Commission (Seubert und Landolt) bereits hin, welche der neuen Atomgewichtsgrundlage $O = 16$ nur bedingt zugestimmt haben.

»Wenn es darauf ankommt, das Verhältniss der Masse der Atome zu ihrer natürlichen Basis, der Masse des Wasserstoffatoms, möglichst deutlich zum Ausdruck zu bringen, dürfte auch ferner die Beziehung der Atomgewichte auf den Wasserstoff als Einheit (unter Benutzung des Morley'schen Werthes) den Vorzug verdienen.«,

sagt Seubert.

Landolt bemerkt:

›Um den mehrfach gehörten Bedenken entgegenzutreten, dass durch das Abgehen von der bisher gewohnten Wasserstoffeinheit Schwierigkeiten, namentlich in Bezug auf den chemischen Unterricht entstanden, ist hervorzuheben, dass der Wasserstoff nach wie vor die formelle Grundlage bei der Besprechung der Lehre von den Atom- und Molekular-Gewichten bleibt.«

Einem solchen verhängnissvollen Dualismus gegenüber kommt die Mühe der Umrechnung der gesammten Atomgewichtstabelle gar nicht in Betracht und dies um so weniger, als Seubert selbst sagt:

›Der von Morley ermittelte Werth $O:H = 15.879:1$ kann als so genau und sicher bestimmt gelten, dass eine Abänderung desselben auf Grund neuer zuverlässigerer Versuche für eine Reihe von Jahren nicht vorzunehmen sein wird.«

Ich stimme daher wie folgt:

1. Die Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte soll nach wie vor $H = 1$ sein.
2. Die Atomgewichte sollen mit so viel Decimalen angegeben werden, wie es die sachverständige Commission für richtig hält.
3. Es soll eine enge Commission gewählt werden, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle und ihre Veröffentlichung übernimmt.

Für den Verein Deutscher Chemiker schlage ich als Mitglied dieser Commission Hrn. Prof. Dr. Clemens Winkler in Freiberg vor.

Prof. Dr. J. Bredt.

No. 8.

Halle a. S., 27. Februar 1900.

Im Folgenden beehre ich mich der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft meine Antwort auf die unterm 15. December 1899 vorgelegten drei Fragen ergebenst zu unterbreiten.

1. Soll $O = 16$ künftig als Grundlage der Atomgewichte festgesetzt werden?

So lange ich chemisch thätig bin, bediene ich mich der auf $H = 1$ bezogenen Atomgewichte und werde von diesem bewährten und historisch berechtigten Brauche nicht abgehen, bevor die zur Begründung meines Standpunktes dienenden Ausführungen (Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, Seite 424, 571, 648 und 987) nicht widerlegt worden sind. Mit Lothar Meyer (diese Berichte 27, 2770)

halte ich die Wasserstoffeinheit wenn nicht für »die einzige logisch zulässige Einheit«, so doch für eine äusserst praktische Grundlage. Dass der Wasserstoff als solcher sich nicht bequem wägen lässt, ist freilich ein Uebelstand; dem steht aber zu Gunsten der Wasserstoffeinheit der Umstand gegenüber, dass die meisten Elemente sich in geeigneten Säuren oder Laugen auflösen unter Entwicklung einer äquivalenten Wasserstoffmenge, die durch Differenzwägung mit ausserordentlicher Genauigkeit bestimmt werden kann.

Sollte sich die Mehrzahl der Fachgenossen dazu entschliessen, die Wasserstoffeinheit zu verlassen, so könnte ich mich dem Beschlusse nur dann fügen, wenn irgend eine andere verständliche Atomgewichtseinheit an deren Stelle gesetzt würde. In erster Linie würde hierbei meines Erachtens das Silber in Betracht kommen, welches, wie ich nachgewiesen zu haben glaube, die natürliche Grundlage der bisherigen Atomgewichtsbestimmungen ist; in zweiter Linie das ebenfalls leicht wägbare Jod und erst in dritter Linie vielleicht der Sauerstoff. Will man vom Sauerstoff ausgehen, so ist es doch das Natürlichste, $O = 1$ zu setzen. Als Einheit gerade die Zahl 16.00 zu wählen, wird weder einfach noch zweckmässig sein. In der Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen taucht die Zahl $O = 16.00$ nur ein einziges Mal auf, nämlich in der fast um ein volles Procent unrichtigen Bestimmung von Berzelius und Dulong vom Jahre 1819; denn dass Erdmann und Marchand in ihre von 15.90—16.00 schwankenden Werthe einer falschen Hypothese zu Liebe eine zu hohe Zahl hinein interpretirten, kann doch hier nicht in Betracht kommen. Auch alle anderen Bestimmungen, von der ältesten durch Gay-Lussac und A. v. Humboldt im Jahre 1805 ausgeführten bis zu den neuesten haben ausnahmslos $\frac{1}{4}$ —1 pCt. niedrigere Werthe ergeben. Wenn nun die Anhänger der Sauerstoffgrundlage auf die Sauerstoffeinheit ohnehin keinen Werth legen, vielmehr eine willkürliche Zahl für Sauerstoff anzunehmen bereit sind, so vermag ich nicht einzusehen, warum nicht $O = 15.88$ als diese willkürliche Zahl gewählt wird, wie dies Ackermann (Zeitschr. für angewandte Chemie 1899, S. 986) bereits vorgeschlagen hat. Dies würde auf lange Zeit hinaus eine wenigstens äusserliche Uebereinstimmung der Anhänger der Sauerstoffgrundlage mit denjenigen Fachgenossen herbeiführen, welche gleich mir aus historischen, theoretischen, praktischen oder didaktischen Gründen von der Wasserstoffeinheit nicht abgehen können.

2. Sollen die Atomgewichte mit so vielen Decimalen angegeben werden, dass die letzte Ziffer auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist, oder welches andere Verfahren wird vorgeschlagen?

Für viele praktische Zwecke scheint mir eine auf ganze Zahlen abgerundete Atomgewichtstabelle ausreichend. Eine solche Abrundung ist gerade auf Grundlage der Wasserstoffeinheit sehr bequem durchführbar; z. B. wird das Aequivalent derjenigen Elemente, welche im Laboratorium am häufigsten zur Wägung gelangen, mit sehr befriedigender Genauigkeit durch die Zahlen $Ag = 107$ und $J = 126$ ausgedrückt. Auch sind $Be = 9$; $Si = 28$; $Cl = 35$; $Cu = 63$; $Zn = 65$; $Ge = 72$ nur bei $H = 1$ gute Näherungswerthe, während für $O = 16$ nach übereinstimmenden neuesten Berechnungen von Richards und von Clarke die unbequemen Zahlen $Be = 9.1$; $Si = 28.4$; $Cl = 35.45$; $Cu = 63.6$; $Zn = 65.4$; $Ge = 72.5$ entstehen. Andererseits ist es bei genaueren Arbeiten keineswegs gleichgültig, wenn in der Commissions-tabelle z. B. $H = 1.01$ statt $H = 1.0076$ gesetzt wird; der Wasserstoffgehalt des Methans berechnet sich danach zu 25.2 pCt. statt 25.1 pCt. (vergl. Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, S. 426). Nehmen wir ein anderes Beispiel: das wahrscheinlichste Atomgewicht des Arsens betrage heute 74.52¹⁾; die vorletzte Ziffer dieses Mittelwerthes sei um mehr als eine halbe Einheit unsicher. Nach dem Princip der Commission muss daher $As = 75$ gesetzt werden. Sinkt nun aber durch eine Neubestimmung der Mittelwerth auf $As = 74.44$ ²⁾, so wäre nach jenem Princip morgen $As = 74$ allen analytischen Rechnungen zu Grunde zu legen; eine wie man sieht viel zu summarische Kürzung. Ich möchte daher vorschlagen, eine genaue Tabelle nach dem bewährten System von Clarke zu geben, also durchgehend mit Angabe zweier Decimalen. Die um mehr als eine halbe Einheit unsicheren Ziffern wären durch Petitdruck oder in irgend einer anderen, angemessen erscheinenden Weise zu kennzeichnen.

3. Ist es erwünscht, dass eine engere Commission sich bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle und ihre Veröffentlichung übernimmt? Im Falle des Einverständnisses wird vorgeschlagen, dass jede Körperschaft ein Mitglied für diese engere Commission ernannt.

Die Wahl einer engeren Commission für die fortlaufende Bearbeitung und alljährliche Veröffentlichung der Atomgewichtstabellen halte ich für sehr wünschenswerth. Für den Verein deutscher Chemiker schlage ich als Mitglied dieser Commission Hrn. Geheimen Bergrath Prof. Dr. Clemens Winkler in Freiburg vor.

H. Erdmann.

¹⁾ Clarke, Journ. Chem. Soc. 16, 3. ²⁾ Daselbst 21, 218.

No. 9.

Göttingen, 20. März 1900.

Die gestellten Fragen erlaube ich mir folgendermaassen zu beantworten:

1. Für den praktischen Gebrauch ist $H = 1$ in jeder Beziehung vorzuziehen, ja besonders für den ersten Unterricht in Chemie garnicht zu entbehren. Die Vortheile, welche $O = 16$ haben soll, sind meiner Ansicht nach nicht so schwerwiegend, um einen solchen Wechsel zu rechtfertigen. Ich würde daher die Annahme von $O = 16$ bedauern.

Mit Frage 2 und 3 bin ich einverstanden.

Ferd. Fischer.

No. 10.

Wiesbaden, den 28. December 1899.

In Erledigung der mir übersandten Zuschrift der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft d. d. 15. December 1899 gestatte ich mir nachstehend die drei am Schlusse der Zuschrift aufgestellten Fragen zu beantworten.

1. Soll $O = 16$ künftig als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte festgesetzt werden?

Ja.

Ich bemerke hierzu Folgendes:

Mir ist in erster Linie daran gelegen, dass die geplante Einigung überhaupt zu Stande kommt. Sollte also eine Mehrheit für die Grundlage $H = 1$ sich ergeben, so würde ich mich dieser meinerseits nicht entgegenstellen.

Das, was bei mir für die Annahme $O = 16$ in erster Linie in Betracht kommt, ist der Umstand, dass die meisten Atomgewichte directer auf den Sauerstoff wie auf den Wasserstoff bezogen werden können, sodass jede Neufeststellung des Verhältnisses von $H : O$ auch ohne neue Bestimmungen eine Veränderung vieler Atomgewichte bedingen würde, falls man $H = 1$ annimmt.

Es ist hierbei allerdings zu berücksichtigen, dass dies Verhältniss $H : O$ jetzt als wesentlich besser bekannt anzusehen ist, als zur Zeit der Stas'schen Bestimmungen, und dass es immer etwas Gezwungenes behalten wird, $O = 16$ anzunehmen, obwohl das Verhältniss $H : O$ sicher nicht $1 : 16$ ist, denn die Zahl 16 hat nur darin ihre Berechtigung, dass man früher glaubte, $H : O$ sei $1 : 16$.

Aus diesen Gründen würde ich, wie gesagt, gegebenen Falles mich auch mit der Grundlage $H = 1$ einverstanden erklären.

2. Sollen die Atomgewichte mit so vielen Decimalen angegeben werden, dass die letzte Ziffer auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist, oder welches andere Verfahren wird vorgeschlagen?

Ich stimme dem ersteren Vorschlage zu. Speciell bin ich der Meinung, dass man bei dem Wasserstoff nicht nur 2 Decimalen angeben solle.

3. Ist es erwünscht, dass eine engere Commission sich bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle und ihre Veröffentlichung übernimmt?

Im Falle des Einverständnisses wird vorgeschlagen, dass jede Körperschaft ein Mitglied für diese enge Commission ernennt.

Zu dieser Frage möchte ich meine Meinung dahin aussprechen, dass sich wohl die Bildung einer solchen engeren Commission empfiehlt, doch möchte ich befürworten, nicht alle Jahre, sondern nur alle 5 Jahre eine neue Tabelle zu veröffentlichen. Diesen Vorschlag mache ich aus zwei Gründen.

Einmal ist es für die wirkliche Praxis der analytischen und angewandten Chemie, für welche ja die Vereinbarungen allein bestimmt sind, nach meiner Meinung nicht gut, wenn zu oft an den in Gebrauch befindlichen Tabellen etwas geändert wird, und dann liegt bei jährlicher Revision der Tabellen die Versuchung nahe, die Ergebnisse der im Laufe eines Jahres erschienenen Bestimmungen einfach in die Stelle der bisher üblichen Zahlen zu setzen, ohne dass in der That feststeht, dass die neuen Werthe auch wirklich richtiger sind.

Diese Schwierigkeiten werden ja natürlich auch bei etwas längeren Revisionsperioden nicht ganz vermieden, aber doch wohl wesentlich in ihrer Wirkung abgeschwächt.

Dr. Th. Wilh. Fresenius.

No. 11.

Halle a. S., den 27. Februar 1900.

Der Aufforderung, mich zu den von der Atomgewichts-Commission in ihrer Sitzung vom 14. October v. J. aufgestellten drei Fragen zu äussern, komme ich mit Folgendem nach.

1. Soll $O = 16$ künftig als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte festgesetzt werden?

Der Berechnung der Atomgewichte auf $O = 16$ stehen meines Erachtens schwere Bedenken entgegen:

Die Vorlesungen über Experimentalchemie werden vor Zuhörern gehalten, die zum weitaus grösseren Theil von Chemie noch gar keine Vorstellung haben. Bei diesem einleitenden Unterricht kann der Lehrer nicht umhin, in der Entwicklung der Atomgewichts-

bestimmung von irgend einer Einheit auszugehen. Nun ist nichts einfacher als die Erklärung, dass man nach dem Beispiel des Begründers der Atomtheorie das Element mit dem kleinsten Atomgewicht als Einheit angenommen hat. Zu erklären, warum man danach vorgezogen habe, die Atomgewichte auf $O = 16$ statt auf $H = 1$ zu berechnen, ist insofern schwierig, als ihr Verständniss Kenntnisse und Vorstellungen voraussetzt, die der Schüler noch nicht wohl haben kann; jedenfalls ist eine solche Erörterung umständlich, aufenthältlich und mehr geeignet zu verwirren als zu klären. Die einfachen Beziehungen zwischen Volum-, Atom- und Molekular-Gewicht, Volumgesetz, Basicität der Säuren, Werthigkeit der Elemente, das Alles wird für den Anfänger sehr viel schwieriger zu verstehen bei Zugrundelegen des Atomgewichtes Wasserstoff = 1.008. Diese Schwierigkeiten werden zweifellos dazu führen, für Elementarvorlesungen und Lehrbücher die Wasserstoffeinheit beizubehalten, wie das ja auch von zwei Mitgliedern der Commission hervorgehoben wird. So sagt Seubert (diese Berichte 81, III, 2766), dass für theoretische Betrachtungen auch ferner die Beziehung der Atomgewichte auf den Wasserstoff als Einheit den Vorzug verdienen dürfte; und Landolt (eine Seite weiter) äussert sich dahin, dass der Wasserstoff nach wie vor die formelle Grundlage bei der Besprechung der Lehre von den Atom- und Molekular-Gewichten bleibt.

Man würde sonach künftighin mit zwei Atomgewichtstabellen zu thun haben, einer für den Unterricht und einer für die Praxis. Dass diese Zwiespältigkeit geeignet ist, Verwirrung hervorzurufen, bedarf keiner Ausführung.

Historische Bedeutung würde auch der Beziehung der Atomgewichte auf Sauerstoff als Einheit (nicht als Sechzehnheit) zukommen; aber die vorwiegende Wichtigkeit der Sauerstoffverbindungen für die Bestimmung der Atomgewichte gehört denn doch einer vergangenen Zeit an; jetzt werden die Mischungsgewichte mit Vorliebe aus den Halogenverbindungen abgeleitet, weil die Halogene leichter und sicherer zu bestimmen sind als der Sauerstoff. Man könnte daher, mit mehr Recht als den Sauerstoff, das Chlor zum Ausgangspunkt der Atomgewichtsberechnung wählen, oder auch das Silber, das wieder zur Bestimmung der Halogene dient.

Für den Wasserstoff als Einheit der Atomgewichte spricht nicht nur die historische Entwicklung und die pädagogische Klarheit, sondern auch die chemische Natur des Wasserstoffs selbst: Ebenso leicht gegen Metalle auszutauschen, als durch Halogene ersetzbar, steht er zwischen elektropositiven und elektronegativen Elementen in der Mitte — ein neutrales Element, das natürlich gegebene, gemeinsame Maass für die übrigen Elemente.

Für die Berechnung der Atomgewichte auf $O = 16$ werden im Wesentlichen zwei Gründe geltend gemacht:

a) dass das Verhältniss von Wasserstoff zu Sauerstoff nicht eben so scharf bestimmt ist, wie das Verhältniss des Sauerstoffs zu anderen Elementen, und dass diese Unsicherheit bei Berechnung der Atomgewichte auf $H = 1$ auf genauer bestimmte Atomgewichte anderer Elemente übertragen wird. Ich kann dem ein grosses Gewicht nicht beimessen. Einmal ist diese Unsicherheit so minimal, dass sie selbst für wissenschaftliche Arbeiten kaum in Betracht kommt, für die Praxis aber, von der ja die Anregung zur Verständigung betr. Atomgewichte ausgeht, ebenso völlig belanglos ist, wie die Wahl der Atomgewichtseinheit; sodann wird eine etwaige genauere Bestimmung von $H:O$, da ja die Atomgewichtstafeln ohnehin von Zeit zu Zeit revidirt werden müssen, alsbald durch Umrechnung der Zahlen Berücksichtigung finden.

b) Den Ausschlag scheint in der Commission gegeben zu haben (vergl. Seubert, a. a. O. S. 2766), dass bei der Berechnung auf $O = 16$ die Atomgewichte einiger häufig vorkommender Elemente ganzzahlig werden. Für die Praxis hat aber diese anscheinende Annehmlichkeit nur sehr geringe Bedeutung, denn man pflegt doch die Resultate einer Analyse nicht im Kopf auszurechnen, sondern entweder, wie bei der Maassanalyse, bestimmte Gewichte und Concentrationen anzuwenden, sodass die Zahl der Cubikcentimeter ohne Weiteres die Procente angiebt, oder man bedient sich besonderer Rechentafeln. Und wenn man wirklich zu rechnen hat, so pflegt man eine Logarithmentafel zur Hand zu nehmen, dann ist aber die Ganzzahligkeit erst recht ohne Belang. Jedenfalls dürfte ein so rein äusserlicher Umstand in einer für den Unterricht wichtigen Angelegenheit nicht den Ausschlag geben. Andere Gründe, warum Hr. Seubert seinen Widerspruch gegen die Annahme $O = 16$ fallen liess, sind aus den Anlagen des Commissionsberichtes nicht zu erkennen, denn er führt sonst nur Gründe gegen die Berechnung auf $O = 16$ auf.

2. Sollen die Atomgewichte mit so vielen Decimalen angegeben werden, dass die letzte Ziffer auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist, oder welches andere Verfahren wird vorgeschlagen.

Die Zahl der Decimalstellen anlangend scheint es mir empfehlenswerth, wie in den Clarke'schen Tabellen den wirklichen Mittelwerth aus den Bestimmungen, die man für die genauesten erachtet, mit zwei Decimalen anzugeben, wobei die auf weniger als eine halbe Einheit genauen Ziffern durch Cursivdruck als unsicher zu bezeichnen wären.

Für die Anwendung abgerundeter Atomgewichte wären dann bestimmte Regeln der Abrundung aufzustellen. Etwa:

- a) Abgerundete Zahlen sind mit höchstens einer Decimale zu setzen;
- b) eine 5 übersteigende Ziffer ist auf 1 der vorhergehenden Stelle aufzurunden, die unter 5 bleibende wird nicht berücksichtigt (entsprechend dem Verfahren der Commission).

3. Ist es erwünscht, dass eine engere Commission sich bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabellen und ihre Veröffentlichung übernimmt.

Die Bildung einer solchen Commission halte ich nicht nur für erwünscht, sondern für nothwendig, um Einheitlichkeit in der Benutzung der Atomgewichte zu erhalten.

Ich stimme also:

- 1. für Berechnung der Atomgewichte auf $H = 1$;
- 2. für Aufführung der Atomgewichte mit zwei Decimalen, für Kennzeichnung unsicherer Ziffern durch Cursivdruck, endlich für Aufstellung bestimmter Regeln der Abrundung;
- 3. für Einsetzung einer Commission behufs alljährlicher Revision und Veröffentlichung der Atomgewichtstabelle.

J. Volhard.

No. 12.

Freiberg (Sachsen), den 29. December 1899.

Die von der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft nach dem Sitzungs-Beschlusse vom 14. October d. J. zur Discussion gestellten Fragen beehre ich mich, der unter dem 14. December d. J. mir gewordenen Aufforderung nachkommend, in Folgendem der Besprechung zu unterziehen:

1. Soll $O = 16$ künftig als Grundlage der Atomgewichte festgesetzt werden?

Der willkürlichen Festsetzung der Atomgewichtszahl $O = 16$ als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte der übrigen Elemente stehen meines Erachtens mehrere gewichtige Bedenken entgegen:

a) Der Annahme, dass die Atomgewichte der meisten Elemente aus ihren Sauerstoffverbindungen abgeleitet worden seien, widerspricht die Thatsache, dass es sehr häufig andere Verbindungen gewesen sind, durch deren Analyse oder Synthese man das Atomgewicht des fraglichen Elementes ermittelt hat (vergl. F. W. Clarke, *the constants of nature*, part V, Washington 1897). Eine hervorragende Rolle spielen in dieser Hinsicht die Verbindungen der Elemente mit den Halogenen, weil diese Letzteren sich mit besonderer Schärfe bestimmen lassen. Es würde unschwer möglich sein, die jetzt in Au-

wendung stehende Atomgewichts-Tabelle auf Grund der vorliegenden Experimentalarbeiten der Hauptsache nach aufzustellen, auch wenn keine Sauerstoffverbindungen bekannt wären, der Sauerstoff überhaupt nicht existirte. Wenn in den »Anlagen« zum Berichte der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte (diese Berichte 81, 2763) gesagt worden ist, dass der Sauerstoff sich um deshalb besser zur Atomgewichtsbasis eigne, als der Wasserstoff, weil er im Gegensatz zu diesem mit fast allen anderen Elementen Verbindungen eingeht, deren Verbindungsgewicht mit Bezug auf den Sauerstoff meist unmittelbar feststellbar sei, so gilt das in weit höherem Grade vom Chlor, und es ist deshalb nicht einzusehen, warum man, wenn die Wasserstoffeinheit durchaus verlassen werden soll, nicht ebenso gut das Atomgewicht dieses Elementes als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte einsetzen sollte. In Wirklichkeit denkt hieran Niemand, obwohl das Chlor noch insofern Vortheile vor dem Sauerstoff darbietet, als viele seiner Verbindungen in flüssigem oder gasförmigem Zustande darstellbar sind, sich also elektrolitisch zerlegen oder in Dampfgestalt wägen und messen lassen.

b) Von besonderem Belang ist die schwere Schädigung, welche der chemische Unterricht durch das Aufgeben der Wasserstoffeinheit, wie der Einheit überhaupt, erleidet. Der schöne, lichtvolle Aufbau des Volumengesetzes und der Werthigkeitslehre, wie er sich aus den Beziehungen zwischen den Volumen-, Atom- und Molekular-Gewichten gasförmiger Körper ableiten und nach A. W. Hofmann's Vorgange auch experimentell in leichtfasslicher Weise erläutern lässt, erleidet eine Verschleierung, sobald das Gewicht eines Volumens und das Gewicht eines Atoms Wasserstoff nicht mehr = 1.00 gesetzt wird. Und in gleichem Maasse tritt Erschwerung des Verständnisses ein bei der Entwicklung des die Grundlage der Maassanalyse bildenden titrimetrischen Systems. In dem einen wie dem anderen Falle ist man, wenn man knapp und klar lehren will, auf das Zurückgehen zur Wasserstoffeinheit zunächst geradezu angewiesen und wird sich ihrer als »formeller Grundlage« bedienen, das heisst, man wird mit dem auf $H = 1.00$ abgerundeten Atomgewicht rechnen müssen. Sicherlich wird aber beim Lernenden die Klarheit und das Vertrauen zur dargebotenen Lehre nicht gefördert, wenn man ihm hinterher oder wohl auch vorher auseinandersetzen muss, dass man sich nur nothgedrungen und zur Erreichung besseren Verständnisses des Werthes $H = 1.00$ bedient habe, dass das Atomgewicht des Wasserstoffs eigentlich 1.008 betrage, dass aber auch dieses willkürlich und nur aus Bequemlichkeitsrücksichten auf $H = 1.01$ abgeändert worden sei. Ob der durch diese Abänderung herbeigeführte Fehler wenig oder viel beträgt, ist belanglos, er bleibt ein Fehler und sollte als solcher bei der Neuaufstellung eines grundlegenden Systems principiell vermieden werden.

c) Als ein Vortheil in praktischer Hinsicht wird es angesehen, dass die auf $O = 16$ bezogenen Atomgewichte weniger mit Decimalen behaftet sind, als das bei den auf $H = 1$ bezogenen der Fall ist. Abgesehen davon, dass dies für eine Anzahl wichtiger Elemente, wie z. B. für Chlor, Jod, Kalium, Natrium, Schwefel, Silber nicht zutrifft, dürfte dieser Zustand ein ganz vorübergehender sein. Denn jede neue Atomgewichtsbestimmung kann eine Veränderung bringen, ja es stehen solche Veränderungen schon um deshalb zu erwarten, weil die Atomgewichte mancher Elemente bis jetzt überhaupt nur mit annähernder Genauigkeit bestimmt sind. Ebenso aber ist es auch nicht ausgeschlossen, dass der von Morley ermittelte Werth $O:H = 15.879:1$ früher oder später wieder gestürzt wird. Jedenfalls ist die Richtigkeit desselben zwar eine mit gutem Grunde angenommene, immerhin aber eine eben nur angenommene und keineswegs eine absolute.

Aus den im Vorstehenden dargelegten Gründen bin ich der Meinung, dass es das Richtigste und Zweckentsprechendste ist, die Atomgewichte der Elemente nicht auf die willkürlich festgesetzte Zahl $O = 16$, sondern, so wie früher, auf eine Einheit zu beziehen, als welche das Atomgewicht des Wasserstoffs, $H = 1$, naturgemäss so lange Geltung haben muss, als nicht ein Element mit noch niedrigerem Atomgewichte entdeckt worden ist. Ob die so erhaltenen Werthe mehr oder minder mit Decimalen behaftet sind, kommt meines Erachtens für Arbeiten von höchster wissenschaftlicher Genauigkeit überhaupt nicht, für minder genaue aber insofern wenig in Betracht, als für Letztere die Anwendung zweckmässig abgerundeter Atomgewichte zulässig erscheint, sofern nur die vorzunehmende Abrundung keine in das Belieben des Einzelnen gestellte, sondern eine vereinbarte ist.

2. Sollen die Atomgewichte mit so vielen Decimalen angegeben werden, dass die letzte Ziffer auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist, oder welches andere Verfahren wird vorgeschlagen?

Die Angabe der Atomgewichte in der von der Atomgewichts-Commission gewählten Form erscheint ihrer Uebersichtlichkeit halber höchst zweckentsprechend, der damit zum Ausdruck gebrachte Grad von Genauigkeit aber als durchaus zureichend.

3. Ist es erwünscht, dass eine engere Commission sich bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle und ihre Veröffentlichung übernimmt? Im Falle des Einverständnisses wird vorgeschlagen, dass jede Körperschaft ein Mitglied für diese engere Commission ernennt.

Die Einsetzung einer engeren Commission für die fortlaufende Bearbeitung und alljährliche Veröffentlichung der Atomgewichtstabelle ist nach meinem Dafürhalten in hohem Grade wünschenswerth. Für zweckmässig würde ich es erachten, wenn diese Commission auch darüber in Berathung treten wollte, ob die Abrundung der Atomgewichte überhaupt für zulässig erklärt werden und durch welche Zahlenwerthe sie solchenfalls zum Ausdruck gebracht werden soll. Mangels einer solchen Bestimmung steht zu befürchten, dass in Kurzem auf Kosten der angestrebten, jetzt schon als Wohlthat empfundenen Einheitlichkeit willkürliche Abrundung Platz greift.

Clemens Winkler.

No. 13.

Leipzig, den 21. December 1899.

In Beantwortung der Aufforderung vom 18. d. M. erlaube ich mir, die drei Fragen dahin zu beantworten, dass:

1. mir trotz aller für die Beziehung der Atomgewichte auf $O = 16$ vorgebrachten Gründe doch die Einheit $H = 1$ als die vorzuziehende erscheint, dagegen
2. ich mit dem Vorschlage der Commission betreffs der Anzahl der Decimalen der Atomgewichtswerthe und
3. mit der Niedersetzung der engeren Commission zur fortlaufenden Bearbeitung der Atomgewichtstabelle vollkommen einverstanden bin.

Johannes Wislicenus.

No. 14.

Vienenburg a. Harz, den 16. Januar 1900.

Beantwortung der 3 Fragen an die Mitglieder der internationalen Atomgewichts-Commission.

Frage 1: Ja! Aus methodologischen und praktischen Gründen.

Frage 2: Ja! Die Angabe des Atomgewichtes auf eine bestimmte Anzahl von Decimalen zu beschränken, würde die niederen Atomgewichte mit viel grösseren Fehlern belasten, als die höheren. Da es nun in der Analyse nicht selten vorkommt, dass aus einem niedrigen Atomgewicht resp. der Combination solcher der Gehalt einer Substanz mit hohem Atomgewicht abgeleitet werden soll, so kann diese Letztere stark in ihrer Richtigkeit beeinflusst werden.

Frage 3: Ja! Es ist wünschenswerth, dass eine internationale Regelung der Atomgewichtstabelle, laufend, wenn auch nicht jährlich, stattfindet, da bei mehreren Bestimmungen eine Zahl ausgewählt werden muss, welche dadurch Berechtigung erhält. Es könnte diese Commission auch für die Praxis die international gültigen Ana-

lysenfactoren in einer Tabelle zusammenstellen. Am besten würde die Commission vielleicht im Anschluss an die internationalen Congresse für angewandte Chemie — deren nächster vom 23.—31. Juli zu Paris tagen wird — tagen und so alle zwei Jahre zusammentreten. Als Mitglied des Pariser Congresses wäre ich bereit, event. an diesen Berathungen Theil zu nehmen.

Dr. Ritter von Græber,
Director der Merck'schen Guano- und Phosphat-
Actien-Gesellschaft.

No. 15.

Berlin, den 20. Februar 1900.

In Erwiderung auf das Schreiben der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft vom 15. December 1899 beehre ich mich, die in dem Protocoll der Sitzung der bezeichneten Commission vom 14. October 1899 aufgestellten 3 Fragen, nachdem ich mich mit den Mitgliedern der Commission von Nahrungsmittelchemikern deswegen in Beziehung gesetzt hatte, wie folgt zu beantworten:

1. Soll $O = 16$ künftig als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte festgesetzt werden? Ja.

Für die analytische Praxis ist es vor Allem von Werth, dass überhaupt eine Einigung über die den analytischen Berechnungen zu Grunde zu legenden Atomgewichte erzielt wird. Gegen die in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft 1898, S. 2761 ff. entwickelte Begründung des Beschlusses der Atomgewichts-Commission können aber auch vom Standpunkte des analytischen Praktikers aus Bedenken nicht erhoben werden.

2. Sollen die Atomgewichte mit so vielen Decimalen angegeben werden, dass die letzte Ziffer auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist, oder welches andere Verfahren wird vorgeschlagen?

Die erste Frage ist zu bejahen.

Den Zwecken der analytischen Praxis entspricht es, wenn die Atomgewichte mit so vielen Decimalen angegeben werden, dass die letzte Ziffer auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist.

Von einer Seite wurde demgegenüber angeregt, die Decimalstellen so weit aufzuführen, dass die vorletzte Decimalstelle noch als sicher, die letzte dagegen als unsicher angesehen werden muss.

3. Ist es erwünscht, dass eine engere Commission sich bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle und ihre Veröffentlichung übernimmt? Im Falle des Einverständnisses wird vorgeschlagen, dass jede Körperschaft ein Mitglied für diese engere Commission ernennt.

Ja.

Die Bildung einer engeren Commission zur fortlaufenden Bearbeitung und Veröffentlichung der Atomgewichtstabelle erscheint erwünscht.

Es wäre aber zu erwägen, ob es nicht zweckmässig wäre, diese fortlaufende Bearbeitung einer Commission mit einer beschränkten Anzahl von Mitgliedern zu übertragen (vielleicht 5), da eine vielköpfige Commission zu schwerfällig arbeitet.

Auch wurde von einer Seite angeregt, die Atomgewichtstabelle nicht alljährlich, sondern nur etwa alle fünf Jahre zu veröffentlichen, damit eine für die praktischen analytischen Zwecke nicht wünschenswerthe allzuhäufige Aenderung der Tabelle vermieden werde und nur auf ihre Richtigkeit geprüfte neue Atomgewichtszahlen in die Tabelle aufgenommen würden.

K. von Buchka.

No. 16.

Berlin, den 2. Juni 1900.

Als Mitglied der erweiterten Commission für die Festsetzung der Atomgewichte beehre ich mich mitzuthellen, dass ich mich dem Commissionsbeschlusse vom 17. Juli 1898 anschliesse und somit als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16.000 als zweckmässig empfehle. Die Atomgewichte der anderen Elemente sind auf Grund der unmittelbar oder mittelbar bestimmten Verbindungsverhältnisse zum Sauerstoff zu berechnen.

Prof. Dr. H. Thoms,
Vorsitzend-r der Deutschen pharmaceutischen
Gesellschaft.

No. 17.

London, May 17th 1900.

Chemical Society. Report of the Atomic Weights Committee.

The Atomic Weights Committee recommends to the Council:

I. That the Chemical Society should participate in the formation of the International Committee suggested by the German Chemical Society.

II. That the Atomic Weights Committee of the Chemical Society be nominated as its Delegates: viz. Prof. Thorpe, LL. D., F. R. S., Prof. Tilden, D. Sc., F. R. S., Prof. Dunstan, M. A., F. R. S., Dr. Scott, M. A., F. R. S., Prof. Meldola, F. R. S., Sir William Crookes, F. R. S., Prof. Dewar, LL. D., F. R. S., and Dr. Russell, Ph. D., F. R. S.

III. That with regard to the questions asked in the last circular of the German Chemical Society the following replies be sent.

1. That $O = 16$ be taken as the basis for the calculation of atomic weights.

2. That in assigning a number as the atomic weight of any element only so many figures should be employed that the last may be regarded as accurately known to one unit in that figure.

3. That it is desirable to form the smaller Committee referred to in the last circular of the German Chemical Society, and that Dr. A. Scott be nominated as the English member of this Committee.

Wyndham R. Dunstan,
Secretary.

No. 18. (Bereits auf das Schreiben vom 30. März 1899 eingelaufene Antwort.)

Amsterdam, 24. Juni 1899.

In Folge der von einer im kaiserlichen Gesundheitsamt tagenden Commission analytischer Chemiker ausgegangenen Anregung hat die Deutsche chemische Gesellschaft einer aus den HHrn. Landolt Ostwald und Seubert bestehenden Commission die Frage unterbreitet: welche Atomgewichte der praktisch analytischen Berechnung zu Grunde zu legen seien, um eine allgemeine Einigung zu erzielen.

Dem Gutachten dieser Commission entsprechend, wünscht die Deutsche chemische Gesellschaft eine solche Einigung für den Gebrauch in der Praxis womöglich international zu gestalten und zu diesem Zwecke einen internationalen Ausschuss zu bilden. Sie hat sich mithin durch ihre Commission auch an die Academie der Wissenschaften in Amsterdam gewandt, mit dem Vorschlage, die Academie möge eins oder mehrere ihrer Mitglieder zu diesem internationalen Ausschusse abordnen, welcher die Sache durch schriftliche oder mündliche Verständigung betreiben solle.

Wir haben von dem Gutachten der HHrn. Landolt, Ostwald und Seubert Kenntniss genommen. Sie weisen darauf hin, dass gegenwärtig, sowohl in Handbüchern als in Publicationen und Zeitschriften, zweierlei Einheiten für die Atomgewichte bei Chemikern gebräuchlich sind: $H = 1$ und $O = 16$, was Verwirrung und Unsicherheit, sowie nicht unerhebliche Unterschiede in den in Wissenschaft und Praxis vorkommenden Berechnungen zur Folge hat. Sie geben einstimmig der Grundlage $O = 16$ den Vorzug. Ihre Hauptgründe sind: dass das Verhältniss von H zu O noch immer unsicher bleibt, wenn es auch mit der jetzt erreichbaren Genauigkeit auf 15.879 festgestellt ist und also nicht zum Verzichten auf die grossen, von der Grundlage $O = 16$ gebotenen Vortheile berechtigt. Von diesen Vortheilen sind die bedeutendsten:

1. dass dadurch das Atomgewicht für etwa $\frac{1}{3}$ der Elemente in ganzen oder nahezu ganzen Zahlen zum Ausdruck gelangt, 2. dass viele Atomgewichte aus dem Verhältniss der Elemente zum Sauerstoff in deren Verbindungen ermittelt und dass diese nicht von einem diesen Bestimmungen fremden und nur durch das Verhältniss von H zu O bedingten Fehler beeinflusst werden. Sie schlagen demgemäss eine ihrem Gutachten angefügte Tabelle zum allgemeinen Gebrauch mit $O = 16$ vor, in welcher nur die sicheren Decimalen aufgeführt sind. Sie wünschen diese Tabelle jährlich, je mit den nothwendig gewordenen Aenderungen herauszugeben.

Wir können uns ihrem Vorschlage durchaus anschliessen und zwar aus folgenden Gründen:

Da die Chemiker die von ihnen gebrauchten Atomgewichte meist nicht angeben, so ist man nicht in der Lage, Vergleiche mit anderen Analysen, älteren oder neueren, anzustellen. Es gilt dies sowohl von Analysen wissenschaftlicher Untersuchung, als von solchen zu Handels- und Industrie-Zwecken und betrifft nicht nur die Grundlage ($H = 1$ oder $O = 16$), sondern auch die Correcturen, welche alljährlich durch neue Atomgewichtbestimmungen an den alten Ziffern angebracht werden. Dieser Uebelstand wird sich mit den Jahren verschlimmern. Wir sind also einstimmig der Meinung, dass es sich immer mehr als wünschenswerth herausstellt, dass die Chemiker in ihren Publicationen und Analysen angeben, welche Atomgewichte ihren Berechnungen zu Grunde liegen. Diesen Zweck zu erreichen, ist gewiss kein Mittel geeigneter, als durch eine internationale Commission jährlich eine Atomgewichtstabelle zusammenstellen zu lassen, welcher erstens $O = 16$ zu Grunde liegt, zweitens die wahrscheinlichsten Werthe angiebt und drittens fortwährend auf der Höhe der Zeit gehalten wird. Diese Tabelle könnte allen Chemikern auf Wunsch zugesandt werden. Es dürfte dies auf die beste Art dahin führen, dass hinfort ein Jeder bei Publicationen, welche Analysen von chemischen Verbindungen, Mineralien, Handelsstoffen u. s. w. enthalten, die von ihm gebrauchten Atomgewichte, seien es die der Tabelle oder sonstige, angiebt. Jeder Andere wird dann in der Lage sein, die Ziffern jener Analysen mit anderen, ihm besser scheinenden oder bei früheren Analysen gebrauchten Atomgewichten umzurechnen. Zugleich wird dann Jeder auf die bequemste Weise auf dem Laufenden der im letzten Jahre gewonnenen Correcturen bleiben und nicht genöthigt sein, sich selbst darüber Notizen zu machen.

Die Tabelle soll nur der Praxis dienen und durchaus unmaassgeblich sein. Lassen theoretische Erwägungen den Gebrauch von $H = 1$ oder andere Ansätze von Atomgewichtsziffern wünschenswerth erscheinen, so wird sich Keiner durch jene Tabelle davon zurück-

halten lassen. In dieser Hinsicht kann dieselbe keinerlei Nachtheil bringen.

Der Forderung, dass $O = 16$ als Grundlage der Tabelle angenommen werde, schliessen wir uns ganz aus den von Landolt, Ostwald und Seubert angeführten Gründen an. Wir haben bemerkt, dass diese Ansicht jetzt allgemein durchdringt, sogar bei Seubert, der früher ein eifriger Fürsprecher von $H = 1$ gewesen ist und mit Lothar Meyer die hierauf beruhende Atomgewichtstabelle herausgegeben hat.

Auf Grund dieser Erwägungen glauben wir der Academie anheimstellen zu sollen:

1. Dem Vorschlage der HHrn. Landolt, Ostwald und Seubert ihre Zustimmung zu ertheilen.

2. Einem internationalen Ausschusse beizutreten, der diese Angelegenheit, entweder auf dem Wege des Briefwechsels oder durch mündliche Besprechung, betreiben soll und zu diesem Zwecke eins oder mehrere ihrer Mitglieder abzuordnen. Es lässt sich erwarten, dass dieselben in wichtigen Fällen mit ihren Fachgenossen unter den Mitgliedern zu Rathe gehen werden.

J. M. van Bemmelen, S. Hoogewerff,
H. W. Bakhuis Roozeboom.

No. 19.

Leiden, 22. December 1899.

Antwortlich des Schreibens vom 15. December d. M. habe ich die Ehre zu berichten, dass ich mich mit dem Inhalt der drei Fragen sub II vereinige.

J. M. van Bemmelen.

No. 20.

Science College, Imperial University, Tōkyō, Japan,
Feb. 24. 1900.

I beg to acknowledge the receipt of your honoured letter, dated Dec. 15th 1899, enclosing the Proceedings of your meeting held on Oct. 14th, and to congratulate upon the fruitful results which have attended your efforts of organising an international atomic weight commission.

With regard to the three questions set forth by you, I beg to express the opinion, representing the Japanese commission,

1. That $O = 16$ should be taken as the basis of atomic weight calculation.

2. That the atomic weight should be given with so many decimals that the last figure may have an error of a few units (less than five units), the figure which is inflicted with the error being printed in small type.

3. That it is desirable that such a sub-committee as you have proposed be formed.

Should the formation of the sub-committee be agreed upon, its Japanese representative will fall upon me, my only colleague, Dr. Ikeda, being now in Leipzig.

J. Sakurai.

No. 21.

Leipzig, 13. Juni 1900.

Bezüglich der Fragen, welche Sie an uns gerichtet haben, ist meine Ansicht folgende:

1. $O = 16$ soll künftig als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte festgesetzt werden.

2. Die Atomgewichte sollen mit einer Decimale mehr angegeben werden, als ganz sicher ist, wenn die Unsicherheit in der letzten Ziffer nicht mehr als 2 oder 3 Einheiten beträgt.

3. Es ist wünschenswerth, dass eine engere Commission sich bildet. Zum Mitglied derselben werde Prof. J. Sakurai ernannt.

K. Ikeda,

Delegirter von d. Tōkyō Chem. Society.

No. 22.

Roma, 21. Aprile 1900.

Le esprimo nel modo il più conciso possibile la mia opinione intorno alla Tavola dei pesi atomici da essere consigliata dalla Società chimica. Non vi ha dubbio che per l'insegnamento cattedratico (di cui pur bisogna tener conto), è preferibile la Serie dei pesi atomici riferiti ad $H = 1$. Convengo però che per il lavoro analitico della Chimica minerale e per evitare continue rettificazioni nell'uso delle cifre accumulate nel calcolo delle relazioni dei caratteri fisici coi pesi atomici e molecolari, sia ora più comodo e perciò preferibile la Serie dei numeri riferiti ad $O = 16$.

Per conciliare l'una e l'altra esigenza credo conveniente e propongo:

1. che la Società chimica tedesca riveda, calcoli e pubblichi, in conformità allo stato attuale della scienza, una tavola colle due Serie parallele riferite cioè l'una ad $H = 1$, e l'altra ad $O = 16$ (come fa per esempio Clarke per il Comitato americano dei pesi atomici *The Journal of the American Chemical Society* Vol. XXII, No. 2, February 1900, pag. 79).

2. che ripubblichi tutti gli anni tale doppia tavola accuratamente ricalcolata e corretta.

Si potrà dare il consiglio di preferire per il calcolo delle analisi e per l'uso delle cifre riguardanti i dati fisici la Serie riferita ad $O = 16$. Questo consiglio del resto sarà superfluo, poiché i chimici da loro stessi riconosceranno la convenienza e la comodità di preferire l'una o l'altra serie dei numeri.

A tutte le altre interrogazioni rispondo affermativamente.

Stanislao Cannizzaro.

Mi associo completamente a quante dice il Prof. Cannizzaro. — Sono d'opinione quindi che se debba prendere come base $O = 16$ rispondo affermativamente alle altre domande.

Roma, 23 Aprile 1900.

Raffaello Nasini.

Nr. 23.

Wien, 30. Januar 1900.

Die von der chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien eingesetzte Commission hat beschlossen, die im Schreiben vom 15. December 1899 gestellten Fragen in folgender Weise zu beantworten:

Ad Frage 1. Die Unterzeichneten sind mit $O = 16$ als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte einverstanden, obgleich sie vom didaktischen Standpunkt es bedauern, die allgemein verständliche Einheit $H = 1$ zu verlieren.

Ad Frage 2. Die Atomgewichte sollen mit der in der Frage charakterisirten Anzahl von Decimalen angegeben werden; beim Wasserstoff wird die Angabe der dritten Decimale gewünscht.

Ad Frage 3. Die Bildung einer engeren Commission ist erwünscht; die Unterzeichneten halten es aber für zweckmässig, statt einer vielköpfigen, nur eine kleine Commission einzusetzen, die aus Mitgliedern besteht, welche sich viel mit Atomgewichts-Berechnungen beschäftigt haben.

Prof. Dr. Ad. Lieben.

Prof. Dr. G. Vortmann.

Prof. Dr. R. Wegscheider.

Nr. 24.

Wien, den 12. April 1900.

Betreffend die Beantwortung der von der internationalen Atomgewichts-Commission aufgestellten Fragen erlaube ich mir über letztere Nachstehendes mitzutheilen:

1. Soll $O = 16$ künftig als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte festgesetzt werden?

Einverstanden $O = 16$ künftig als Grundlage der Atomgewichte anzunehmen.

2. Sollen die Atomgewichte mit so vielen Decimalen angegeben werden, dass die letzte Ziffer auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist, oder welches andere Verfahren wird vorgeschlagen?

Es wird ersucht, so viele Decimalstellen anzugeben, dass die vorletzte Decimalstelle noch sicher ist.

3. Ist es erwünscht, dass eine engere Commission sich bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle und ihre Veröffentlichung übernimmt? Im Falle des Einverständnisses wird vorgeschlagen, dass jede Körperschaft ein Mitglied für diese engere Commission ernennt.

Es ist erwünscht, dass sich eine engere Commission bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle und ihre Veröffentlichung übernimmt; es wäre aber angezeigt, dass diese Commission hauptsächlich aus solchen Mitgliedern besteht, welche sich vornehmlich mit Atomgewichtsbestimmungen befasst haben.

F. Max Bamberger,

a. ö. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Nr. 25.

Graz, am 15. April 1900.

Im Folgenden habe ich die Ehre, die mir vorgelegten Fragen zu beantworten.

1. Soll $O = 16$ künftig als Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte festgesetzt werden?

Ja. Für die Wahl einer »Einheit« müssen vor Allem praktische Gründe entscheidend sein. Gerade so wie etwa der Physiker willkürlich $1 \text{ Volt} = 10^8$ absol. Einheiten setzt, um mit kleineren Zahlen rechnen zu können, müssen wir $O = 16$ setzen, um möglichst mit ganzen Zahlen rechnen zu können.

2. Sollen die Atomgewichte mit so vielen Decimalen angegeben werden, dass die letzte Ziffer auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist, oder welches andere Verfahren wird vorgeschlagen?

Ich schlage vor, bei jedem Atomgewicht den wahrscheinlichen Fehler anzugeben. Dies ist, meiner Meinung nach, das einzig richtige Verfahren; es erfordert nicht mehr Arbeit wie die Erfüllung der Bedingung, die die Frage enthält. Dass die Atomgewichtstabelle dabei etwas umfangreicher wird, kommt nicht in Betracht, wenn man ihre ungleich grössere Brauchbarkeit berücksichtigt.

3. Ist es erwünscht, dass eine engere Commission sich bildet, welche die fortlaufende Bearbeitung der jährlichen Atomgewichts-

tabelle übernimmt? Im Falle des Einverständnisses wird vorgeschlagen, dass jede Körperschaft ein Mitglied in diese engere Commission ernannt.

Ich halte es für wünschenswerth, dass sich eine engere Commission bilde, welche die fortlaufende Bearbeitung einer periodisch erscheinenden Atomgewichtstabelle übernimmt, doch sollte die Commission meiner Meinung nach ihre Thätigkeit nicht grundsätzlich von vorne herein bloss auf diese Aufgabe beschränken, sondern sich auch die Bearbeitung anderer Constanten vorbehalten. Sie sollte nur aus solchen Persönlichkeiten bestehen, welche sich mit den einschlägigen Fragen eingehend befasst haben, denn ihre Arbeiten werden nicht nur registrirender, sondern vorwiegend kritischer Art sein müssen. Auf die Forderung, dass jede Körperschaft in der Commission vertreten sei, würde ich kein grosses Gewicht legen.

Prof. F. Emich.

No. 26.

Wien, 10. April 1900.

Ich beehre mich mitzutheilen, dass ich nach eingehendem Studium die vorgelegten Fragen wie folgt beantworte:

ad 1. Ja. Gründe: von Alexander Naumann in Chem.-Zeit. 1898, No. 35, p. 347 entwickelt.

ad 2. Ja. Wo die Ganzen selbst unsicher sind, wäre der angegebenen Zahl ein „?“ hinzuzufügen.

ad 3. Ja, aber möglichst wenige Mitglieder.

Dafert,

Director der k. k. landwirtschaftlich-chemischen
Versuchsstation in Wien.

No. 27.

Budapest, 11. April 1900.

Die aus den Delegirten der k. ungarischen Academie der Wissenschaften und der chemisch-mineralogischen Section der k. ungarischen naturwissenschaftlichen Gesellschaft bestehende Commission von 5 Mitgliedern hielt zu Folge der Aufforderung der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft vom 14. October 1899 am 9. April 1900 eine Sitzung, in welcher auf die unter II angeführten drei Fragen einstimmig folgende Beschlüsse gefasst wurden:

1. Künftig soll als Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte $O = 16$ als Grundlage festgestellt werden. Die Commission findet diesen Beschluss schon aus dem Grunde für

motivirt, weil hierdurch der grösste Theil der bisher gebrauchten Atomgewichte beibehalten werden kann, was von grossem praktischen Vortheil ist. Würde man $H = 1$ als Grundlage der Berechnung annehmen, was principiell allerdings richtig wäre, so müsste man beinahe für alle bisher gebrauchten Atomgewichte neue Zahlen einführen, welche am Ende doch nur provisorisch sein könnten, da das Atomgewicht des Wasserstoffs der experimentellen Schwierigkeiten wegen derzeit noch nicht als definitiv und mit absoluter Sicherheit festgestellt betrachtet werden kann. Unter solchen Umständen würde die Umrechnung auf $H = 1$ die Verwirrung auf praktischem Gebiete möglicherweise binnen kurzer Zeit wesentlich vermehren, anstatt dieselbe zu beseitigen.

2. Bezüglich der zweiten Frage ist die hiesige Commission der Ansicht, die Atomgewichte mögen mit soviel Decimalen angegeben werden, dass die letzte Ziffer auf weniger als eine Einheit sicher ist; dieses Verfahren soll jedoch nur auf jene Elemente angewendet werden, deren Atomgewichte schon jetzt mit der relativ grössten Sicherheit bestimmt sind. Bei den übrigen Elementen, namentlich bei jenen, deren Atomgewichte zweifelhaft sind, soll man im Interesse der praktischen Rechnungen möglichst abgerundete Zahlen annehmen, wie dies auch in der bisher veröffentlichten Tafel geschehen ist. Die Beurtheilung dieser Verhältnisse soll dem Ermessen der engeren internationalen Commission anheimgestellt werden.

Die dritte Frage der Bildung einer engeren internationalen Commission zur Bearbeitung und Veröffentlichung der jährlichen Atomgewichtstabelle halten die hiesigen Mitglieder für sehr wünschenswerth, ja sogar nothwendig. In diese engere Commission entsenden die hiesigen Mitglieder Prof. Carl von Than.

Prof. C. von Than.

(Béla v. Lengyel, L. v. Hoesvay, Vinc. Wartha, Jul. Tóth.)

No. 28.

Experimentalfältet, Albano bei Stockholm 11. I. 1900.

Auf die im Rundschreiben vom 15. December 1899 aufgeworfenen Fragen erlaube ich mir hierdurch zu antworten:

1. Dass nach meinem Dafürhalten auch künstlich $O = 16$ als zweckmässigste Grundlage zur Berechnung der Atomgewichte benutzt werden sollte.

2. Dass bei Angabe der Atomgewichtszahlen nur soviel Decimalen angeführt werden sollten, dass die letzte Ziffer des angegebenen Werthes auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist.

3. Dass die Bildung einer engeren Commission zwecks der fortlaufenden Bearbeitung der jährlichen Atomgewichtstabelle zweifelsohne sehr wünschenswerth ist.

Henrik G. Söderbaum.

No. 29.

Zürich, 5. Februar 1900.

Die Mitglieder der schweizerischen Atomgewichts-Commission beantworten die von der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft am 14. October 1899 gestellten drei Fragen mit ja.

Für die engere internationale Commission haben wir Hrn. Prof. Dr. Graebe gewählt.

Prof. Dr. F. P. Treadwell.
(C. Graebe, G. Kahlbaum.)

Ergebnisse der Umfrage vom 15. December 1899.

I. Frage der Atomgewichtsbasis.

Es haben sich ausgesprochen für:

| | O = 16 | H = 1 |
|-----------------------|--------------------|-------------|
| | Richards. | Mallet. |
| Amerika | Gibbs | |
| | Remsen. | |
| | Smith. | |
| Belgien | Henry. | |
| | Landolt. | Bredt. |
| | Ostwald. | Erdmann. |
| Deutschland | Seubert. | Fischer. |
| | v. Grueber. | Volhard. |
| | v. Buchka. | Winkler. |
| | Thoms. | Wislicenus. |
| | Fresenius. | Fresenius. |
| | Thorpe. | |
| | Tilden. | |
| England | Dunstan. | |
| | Scott. | |
| | Meldola. | |
| | Crookes. | |
| | Dewar. | |
| | Russel. | |
| Holland | van Bemmelen. | |
| | Hoogwerff. | |
| | Bakhuys Roozeboom. | |

1878

| | O = 16 | H = 1 |
|-----------------------|---|-------------|
| Japan | Sakurai. Ikeda. | |
| Italien | Cannizzaro. Nasini. | Cannizzaro. |
| Oesterreich | Lieben. Vortmann. Wegscheider. Bamberger. Emich. Dafort. | |
| Ungarn | v. Than. v. Lengyel. v. Hosvay. Wartha. Tóth. | |
| Schweden | Söderbaum. | |
| Schweiz | Treadwell. Graebe. Kahlbaum. | |

Es erklärten sich somit:

40 Mitglieder für O = 16
7 „ „ H = 1
2 „ „ O = 16 und H = 1

Bezüglich der Frage der Atomgewichtsbasis und der Bedenken, welche in einigen der obigen Zuschriften gegen die Wahl O = 16 erhoben worden sind, möchten wir nachfolgende Bemerkungen machen:

In unserm ersten Bericht vom 31. October 1898 waren bereits mehrfache für die Bevorzugung der Basis O = 16 sprechende Gründe dargelegt. Es lassen sich aber noch weitere anreihen und zwar ergeben sich diese aus der Ueberlegung der Folgen, welche die Annahme von H = 1 als Atomgewichtsgrundlage nach sich ziehen würde. Seit mehr als 50 Jahren haben die Chemiker zur Berechnung der Formeln, Molekulargewichte und procentischer Zusammensetzung organischer Verbindungen die Atomgewichte:

1. H = 1, C = 12, O = 16

benutzt, wobei die beiden letzteren Zahlen unbedenklich an Stelle der genaueren Werthe C = 11.97 und O = 15.96 gesetzt werden durften. Seitdem aber die neueren Untersuchungen das Verhältniss H : O = 1 : 15.88 festgestellt haben und dadurch C = 11.91 geworden ist, erscheint für alle genaueren Rechnungen eine Abrundung dieser Zahlen zu O = 16 und C = 12 nicht mehr zulässig.

Dies ist zunächst der Fall bezüglich der Molekulargewichte. Dieselben sind bis dahin ohne Ausnahme mittelst der drei obigen Zahlen (I) berechnet worden und es haben die so erhaltenen Grössen im Laufe der Zeit eine ungemein ausgedehnte Verwendung gefunden. Sie sind eingegangen in zahllose physikalisch-chemische Constanten, wie die sämtlichen Verbrennungswärmen und andere thermochemische Daten, die osmotischen Constanten, die Molekular- und Atom-Refractionen, die elektrolytischen Leitfähigkeitswerthe, das Molekularvolum, die Gasconstante sowie die vielen von dieser abhängigen Beziehungen u. s. w.

Berechnet man künftig die Molekulargewichte unter Anwendung des Systems:

II. $H = 1.008$ oder 1.01 , $C = 12$, $O = 16$,

so tritt, wie leicht ersichtlich, nur eine sehr kleine Zunahme der Zahlen ein, welche ganz ohne Einfluss ist, und alle physikalisch-chemischen Constanten können ihre bisherigen Werthe beibehalten.

Anders ist es dagegen, wenn das System:

III. $H = 1$, $C = 11.91$, $O = 15.88$

benutzt wird¹⁾. Hiermit fallen alle Molekulargewichte um 0.7–0.8 pCt. kleiner als die bisherigen aus, und dieser Betrag kann in vielen Fällen erhebliche Aenderungen der davon abhängigen Werthe herbeiführen. Es erniedrigt sich z. B. das Volum von 1 g-Mol. O von 22390 ccm ($O = 32$) auf 22 222 ccm ($O = 31.76$), und der bisherige Werth der Gasconstante $R = 6233$ geht in 6186 über.

So würden durch die Einführung der auf $H = 1$, d. h. $O = 15.88$ bezogenen Atomgewichte Tausende von Zahlen, welche in der Literatur sich eingebürgert haben, plötzlich alle mit einem Fehler behaftet werden. Eine Umrechnung derselben in allen den verschiedenen Gebieten wäre von den betreffenden Fachmännern wohl schwerlich zu erwarten.

Auf diese Verhältnisse hat auch Alex. Naumann schon im Jahre 1898 aufmerksam gemacht²⁾ und sich dem zu Folge für die Atomgewichtsgrundlage $O = 16$ ausgesprochen.

Aber auch für die analytische Chemie und besonders die Maassanalyse wäre die Einführung der Atomgewichte mit der Basis $O = 15.88$ statt $O = 16$ mit mancherlei Nachtheilen verbunden. Bezüglich der

¹⁾ Es ergeben sich z. B. als Molekulargewichte nach:

| | System I | II | III | Diff. I–III |
|-----------------------------------|----------|--------|--------|-------------|
| für $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ | 126 | 126.06 | 125.10 | 0.90 |
| $C_6H_{12}O_6$ | 180 | 180.12 | 178.74 | 1.26 |
| $C_{12}H_{22}O_{11}$ | 342 | 342.22 | 339.60 | 2.40 |

²⁾ Chem.-Ztg., Jahrg. 1898, No. 35, S. 347.

Ableitung der procentischen Zusammensetzungen sowie der sog. Factorentabellen führen beide Systeme selbstverständlich zu dem gleichen Resultate, aber im ersteren Falle würden bei den stöchiometrischen Rechnungen manche mit unbequemen Decimalstellen behaftete Zahlen anzuwenden sein. So hat man z. B. für einige der gewöhnlichsten Elemente:

| | O = 16 | H = 1 | | O = 16 | H = 1 |
|----|--------|-------|----|--------|-------|
| C | 12.00 | 11.91 | Ca | 40 | 39.8 |
| N | 14.04 | 13.93 | Fe | 56.0 | 55.6 |
| S | 32.06 | 31.83 | Co | 59.0 | 58.56 |
| P | 31.0 | 30.75 | Mn | 55.0 | 54.6 |
| F | 19 | 18.9 | Mo | 96.0 | 95.3 |
| Na | 23.05 | 22.88 | As | 75 | 74.45 |

Man sieht, dass die Werthe der ersten Columne in allen Fällen die rechnerisch bequemeren sind.

Der erhobene Einwand, dass man sich bei den Rechnungen doch meist der Logarithmen bediene und die Decimalen daher gleichgültig seien, ist nur theilweise berechtigt, da es sich häufig, wie bei allen Rechnungen zur Ableitung von Molekulargewichten, um Additionen und Multipeln der Atomgewichtszahlen handelt.

Die gegen die Beziehung der Atomgewichte auf $O = 16$ geltend gemachten Einwände sind vorwiegend vom Standpunkte des Lehrers erhoben worden. Diesen Standpunkt hat die Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft von vornherein nicht einnehmen können, da die Frage auf die Wahl der bei praktisch-analytischen Rechnungen zu benutzenden Atomgewichte lautete (vergl. diese Berichte, Jahrg. 31 III, 2761). Hält der Lehrer die Benutzung der für diesen Zweck entworfenen Tabelle aus irgend welchen didactischen Gründen für unthunlich, so steht es ihm selbstverständlich frei, für seine Schüler irgend ein anderes, seinen Anschauungen besser entsprechendes System der Atomgewichte zu entwerfen. Es war weder Aufgabe der Commission, noch entsprach es ihrer Absicht, über solche, nothwendig nur individuell zu entscheidende Fragen einen autoritativen Beschluss herbeizuführen; vielmehr handelte es sich um Schaffung einer sicheren Grundlage für die in der chemischen Praxis bei den stöchiometrischen Berechnungen anzuwendenden Werthe. — Uebrigens ist der Einwand, dass das System $O = 16$ beim Unterricht Schwierigkeiten verursache, auch nicht zutreffend. Wie schon in unserem ersten Berichte bemerkt, bildet die Grundlage der Lehre von den Atom- und Molekular-Gewichten immer der Wasserstoff, und da man sich beim ersten Vortrag dieses Gegenstandes in der Regel angenäherter (gewöhnlich ganzer) Zahlen bedient, kann zunächst der Wasserstoff unbedenklich als Einheit be-

nutzt werden. Am Schlusse des Kapitels geht man sodann zur Aufstellung der genauen Atomgewichtstabelle über, und hierbei wird bemerkt, dass, wenn $H = 1$ gesetzt wird, für O der Werth 15.88 folgt. Durch praktische Gründe sei man endlich dazu geführt worden, für den Sauerstoff die runde Zahl 16.00 festzusetzen und die Atomgewichte der anderen Elemente auf diese Basis zu beziehen, wobei der Wasserstoff den Werth 1.008 oder 1.01 annimmt. Es ist wohl nicht zu befürchten, dass diese einfache Darstellungsweise das Fassungsvermögen der Studirenden übersteigt, und ferner wird man auch nicht, wie eingewendet wurde, zur Aufstellung von zwei verschiedenen Atomgewichtstabellen gedrängt, denn die zuerst abgeleitete, welche sich beim Unterricht immer nur auf wenige Elemente erstrecken kann, wird ausdrücklich als eine bloss vorläufige und angenäherte bezeichnet.

Es ist ferner mehrfach betont worden, dass die Wahl des Silbers oder auch eines Halogens als Einheit der heutigen Praxis der Atomgewichtsbestimmung besser entspreche, als die Beziehung auf Sauerstoff. Da jedoch nur $O = 16$ oder $H = 1$ ernstlich in Frage kommen, so kann von einer eingehenden Erörterung dieses Punktes Abstand genommen werden.

So führen alle diese Erörterungen zu der Wahl der Basis $O = 16$. Hierfür spricht noch, wie schon in unserem ersten Berichte erwähnt, der Umstand, dass auf dieser Grundlage seit Berzelius die Atomgewichte vorwiegend berechnet worden sind, und die Beibehaltung derselben es ermöglicht, die früheren Zahlen, mit Ausnahme derjenigen des Wasserstoffs, in der Tabelle beizubehalten, trotz des mittlerweile erbrachten Nachweises, dass die Annahme der Beziehung $H:O = 1:16.000$ mit einem nicht unerheblichen Fehler behaftet war. Ferner hat bekanntlich dieses System den grossen Vorzug der gänzlichen Unabhängigkeit von einer in der Folge etwa nöthig werdenden Aenderung des Verhältnisses $H:O$; denn dass es für die Praxis zweckmässiger ist, in einer Tabelle von mehr als 70 Zahlen nur eine (H) zu ändern, als diese zu belassen und alle übrigen umzugestalten, dürfte nicht zweifelhaft sein.

Die internationale Atomgewichtscommission hat, wie aus der oben mitgetheilten Zusammenstellung der Antworten hervorgeht, sich mit sehr grosser Mehrheit für die Norm $O = 16$ ausgesprochen. Man darf demnach hoffen, dass die hierauf bezogenen Atomgewichte in der chemischen Praxis immer mehr zur Annahme gelangen werden, und so schliesslich die allerseits als nothwendig erkannte Einheitlichkeit erfolgt. Schon jetzt ist der grosse Vortheil erreicht, dass durch die kurze Angabe »Internationale Atomgewichte« jede Unsicherheit über die benutzte Grundlage bei chemischen Rechnungen aller Art ausgeschlossen werden kann.

II. Die Zahl der Decimalen in den Atomgewichtswerthen.

Zu dem Vorschlag, nur sovieler Decimalen anzugeben, dass die letzte auf weniger als eine halbe Einheit sicher ist, gelangte die Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft wesentlich aus praktischen Gründen. Es handelte sich für uns darum, Alles zu entfernen, was der Hauptsache, der allgemeinen Einigung, hinderlich sein konnte. Bei wissenschaftlichen Arbeiten, die eine hohe Genauigkeit erfordern, wird man freilich in der Regel eine Decimale mehr hinzuziehen als die Zahl der sicheren Stellen beträgt; es wird dann aber der Forscher nicht zu einer für praktische Zwecke zusammengestellten Tabelle greifen, sondern die von ihm zu benutzenden Atomgewichtswerthe zuvor noch einer kritischen Sichtung unterwerfen. Die Ergebnisse einer solchen Prüfung eines Atomgewichtes auf seinen wahrscheinlichen Werth und Fehler hängen jedoch von Voraussetzungen und Annahmen ab, die sich objectiv nicht festlegen lassen und über die durch Majoritätsbeschluss nicht befunden werden kann. Einen Beleg hierfür geben die grösseren oder geringeren Unterschiede mancher Atomgewichtswerthe, zu denen verschiedene, gleich sorgfältige und gleich urtheilsfähige Forscher bei der Bearbeitung des gleichen experimentellen Materials je nach den von ihnen bei der Berechnung befolgten Principien gelangt sind.

Die zu dieser Frage eingegangenen Beantwortungen lassen zum Theil über dem löblichen Bestreben nach möglichster Genauigkeit diese Schwierigkeit und den praktischen Zweck der geplanten Atomgewichtstabelle aus dem Auge. Unseres Erachtens unterbleibt die Aufnahme von dritten Decimalen bei den Werthen der Tabelle zweckmässiger überhaupt, da einerseits durch die Anfügung einer weiteren Decimale die Rechnungen umständlicher werden (so auch beim Gebrauche der meist wenigstelligen Logarithmentafeln durch häufigere Inanspruchnahme der Differenztafelchen), andererseits die Atomgewichtswerthe in der von uns gegebenen Kürzung für alle praktischen Zwecke ausreichend genau sind; das Letztere gilt auch von der Abrundung des Wasserstoffs auf 1.01. Die unsicheren Stellen aufzunehmen und von den sicheren durch den Druck zu unterscheiden, empfiehlt sich schon aus dem Grunde nicht, weil eine Einigung über sicher und unsicher kaum zu erzielen sein wird und auch bei der praktischen Anwendung der Tabelle nur Zweifel und Irrthümer daraus erwachsen können.

Der Vorschlag der Commission sichert dagegen der Tabelle die im Interesse der Praxis zu wünschende grösstmögliche Unveränderlichkeit, ein Vortheil, der durch die Aufnahme weiterer Stellen nur gefährdet werden kann. Starre Normen in dieser Hinsicht lassen sich überhaupt nicht aufstellen, und es bleibt die Entscheidung über die

aufzunehmenden Decimalstellen wohl am besten der zu ernennenden, engeren, internationalen Commission überlassen.

III. Einsetzung einer engeren Commission zur fortlaufenden Bearbeitung der Atomgewichtstabelle.

Dem erst gehegten Plan, jede Körperschaft durch ein Mitglied in der internationalen Commission vertreten zu lassen, steht, wie auch mehrere Einsendungen hervorheben, das Bedenken entgegen, dass auf diese Weise die Commission zu vielgliedrig und dadurch in ihren Arbeiten und Beschlüssen wesentlich behindert wäre. Wir stimmen daher dem Vorschlage zu, eine aus nur 3 Mitgliedern bestehende engere Commission zu ernennen, und glauben, es dürfte sich empfehlen, solche aus den Reihen derer zu wählen, die durch ihre Arbeiten mit der Frage der Atomgewichte völlig vertraut sind. Die gewählte Commission hätte aus ihrer Mitte den jeweiligen Vorsitzenden zu ernennen und die Einzelheiten des Arbeitsplanes festzustellen, sowie für die entsprechende Bekantgebung der Atomgewichtstabelle Sorge zu tragen.

Wir werden diese Angelegenheit demnächst der jetzigen grossen internationalen Atomgewichtscommission zur Erörterung vorlegen.

Die Atomgewichtscommission der Deutschen chemischen Gesellschaft hat endlich in einer am 1. Juni 1900 abgehaltenen Sitzung beschlossen, dass auch noch weiteren Fachgenossen, als den bis dahin gehörten, Gelegenheit gegeben werden soll, sich über die Frage der Atomgewichtsbasis zu äussern. Wir ersuchen daher sowohl die Lehrer der Chemie wie die analytischen Praktiker Deutschlands, welche diesen Gegenstand erörtern wollen, ihre möglichst kurz gehaltenen Zuschriften an den Vorsitzenden unserer Commission (Prof. Landolt, Berlin NW., Bunsenstr. 1) einzusenden und zwar bis spätestens den 15. November d. J.

Auch dieser Punkt soll der internationalen Commission unterbreitet werden mit dem Anheimgeben, ob die ausländischen chemischen Gesellschaften eine gleiche Aufforderung in ihren Organen ergehen lassen wollen.

292. W. Marckwald und Erwin Meyer: Notiz über das Chinolinjodmethylat.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Das Jodmethylat des Chinolins ist zuerst von Williams¹⁾ durch Erhitzen von Chinolin mit Jodmethyl auf 100° dargestellt worden. Dann hat La Coste²⁾ angegeben, dass man die Componenten im zugeschmolzenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen soll. Das so bereitete Salz zeigte, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 72°.

Für die Darstellung grösserer Mengen des Jodmethylats ist vor der Anwendung geschlossener Gefässe dringend zu warnen. Die Reaction zwischen dem Chinolin und Jodmethyl tritt in der Kälte sehr langsam ein, steigert sich dann aber zu solcher Heftigkeit, dass eine mit 100 g des Gemisches beschickte Selterswasserflasche explodirte. Es empfiehlt sich daher, die Reaction im offenen Gefässe unter Anwendung eines gut wirkenden Rückflusskühlers stattfinden zu lassen.

Der von La Coste angegebene Schmelzpunkt kommt nicht dem Chinolinjodmethylat selbst, sondern einem Monohydrat desselben zu. Die wasserfreie Verbindung schmilzt nämlich bei 133° und behält diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei. An der Luft oder beim Umkrystallisiren aus Wasser oder wäserigem Alkohol verwandelt sie sich in die bei 72° schmelzenden Krystalle, welche im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure langsam, aber vollständig ihr Wasser verlieren. Das bestätigen die folgenden Analysenresultate:

0.2980 g des Jodmethylats (Schmp. 133°) verbrauchten bei der Titration mit $\frac{1}{20}$ -n.-Silbernitratlösung 21.85 cem.

$C_{10}H_{10}NJ$. Ber. J 46.8. Gef. J 46.85.

0.5100 g des Jodmethylats (Schmp. 72°) verloren im Exsiccator 0.0308 g an Gewicht.

0.3196 g desselben Salzes verbrauchten 22.1 cem $\frac{1}{20}$ -n.-Silbernitratlösung.

$C_{10}H_{10}NJ + H_2O$. Ber. H_2O 6.2, J 43.9.

Gef. » 6.0, » 43.9.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 6^o, 359.

²⁾ Diese Berichte 15, 192.

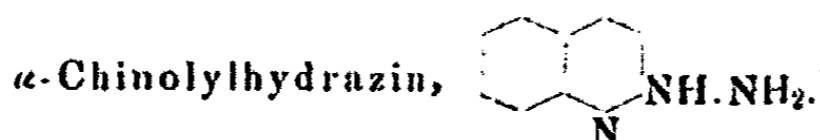
293. W. Marckwald und Erwin Meyer: Ueber das
 α -Chinolyhydrazin und seine Derivate.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juni; vorgetragen von Hrn. W. Marckwald in der
 Sitzung vom 23. April.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ hatte der Eine von uns berichtet, dass α - und γ -Chlorchinoline, wie übrigens auch die entsprechenden Pyridinderivate, sich mit Hydrazinhydrat bei ca. 150° unter Ersatz des Chloratoms durch den Hydrazinrest umsetzen. Dadurch war ein Weg zur Darstellung der α - und γ -Chinolyhydrazine eröffnet. Wir haben nunmehr das α -Chinolyhydrazin auf diesem Wege dargestellt und einige unerwartete Reactionen dieser Verbindung aufgefunden, worüber im Folgenden berichtet werden soll.

Neben dem Chinolyhydrazin entsteht durch Umsetzung von je zwei Molekülen α -Chlorchinolin mit einem Molekül Hydrazin das α -Hydrazochinolin, welches zum Azokörper oxydirt werden kann. In diesen Verbindungen liegen die ersten Azokörper vor, welche zwei durch die Azogruppe verbundene Pyridinringe enthalten.



Um die Bildung des Hydrazochinolins möglichst einzuschränken, ist es nöthig, α -Chlorchinolin mit einem grossen Ueberschuss, etwa der vierfachen Menge, reinen Hydrazinhydrats sechs Stunden auf 140° zu erhitzen. Das käufliche, 50-procentige Hydrazinhydrat ist nicht anwendbar, weil es zum Theil als Alkali wirkt und die Bildung von Carbostyryl verursacht. Folgt man der angegebenen Vorschrift, so bildet sich das Chinolyhydrazin ziemlich glatt. Man findet es im Einschlussrohr als feste, orangefarbene Masse abgeschieden, von welcher das überschüssige Hydrazinhydrat sammt dem darin gelösten Hydrazinchlorhydrat abgegossen wird. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird das α -Chinolyhydrazin von der beigemengten Hydrazonverbindung, welche in Wasser unlöslich ist, befreit. Sie scheidet sich in weissen, voluminösen Krystallen ab, die dann fast völlig rein sind, aber noch nicht ganz scharf schmelzen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol schmilzt der Körper constant bei 134—135°. Er ist in Wasser und Benzol in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte, ebenso wie in Aether und Ligroin.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2496.

schwer, in Alkohol leicht löslich. Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden durch das Chinolyldiazin reducirt.

$C_9H_9N_3$. Ber. C 67.9, H 5.9, N 26.4.
Gef. » 67.6, » 5.7, » 26.6.

Das α -Chinolyldiazin ist eine einsäurige Base, deren Salze meist leicht löslich sind. Das Chloroplatinat dagegen fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es schmilzt bei 170° unter Zersetzung.

$(C_9H_9N_3)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.8. Gef. Pt 26.7.

Das Pikrat scheidet sich in gelben, verfilzten Krystallen aus, die sehr schwer löslich sind und bei 187° unter Zersetzung schmelzen.

$C_9H_9N_3.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 21.7. Gef. N 22.0.

Benzal- α -chinolyldiazin, $C_9H_6N.NH.N:CH.C_6H_5$.

Aequimolekulare Mengen von Benzaldehyd und α -Chinolyldiazin werden mit wenig Alkohol übergossen und durch Erwärmen gelöst. Das Hydrazon scheidet sich erst nach längerem Reiben der Gefässwände in gelben Krystallen aus, die bei 151° schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

$C_{10}H_{13}N_3$. Ber. N 17.0. Gef. N 17.2.

Das Hydrazon ist eine starke Base, die sich auch in verdünnter Essigsäure leicht löst. Das Chloroplatinat bildet gelbe, schwer lösliche Kryställchen, die bei $185-186^\circ$ schmelzen.

$(C_{10}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 21.6. Gef. Pt 21.4.

Das Bichromat fällt als grünlich-gelber, krystallinischer Niederschlag aus und schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

$(C_{10}H_{13}N_3)_2.H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 14.6. Gef. Cr 14.1.

Das Pikrat scheidet sich in gelben, bei 198° schmelzenden Kryställchen ab.

$C_{10}H_{13}N_3.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 17.6. Gef. N 17.6.

Oxal- α -chinolyldiazidsäureäthylester,
 $C_9H_6N.NH.NH.CO.CO_2C_2H_5$.

Wird α -Chinolyldiazin mit Oxalsäureäthylester in alkoholischer Lösung gekocht, so entsteht, neben der in der Ueberschrift genannten Verbindung, das Oxal-di- α -chinolyldiazid. Diese Körper können durch Alkohol getrennt werden, in welchem Letzterer fast unlöslich ist. Die erstere Verbindung wird indessen glatt erhalten, wenn man das Gemisch von Oxalester und α -Chinolyldiazin in alkoholischer Lösung in der Kälte stehen lässt. Sie scheidet sich dann im Verlaufe von einigen Stunden in gelben, federartig angeordneten Krystallen ab, die bei $174-175^\circ$ schmelzen und in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind.

$C_{13}H_{13}N_3O_3$. Ber. N 16.2. Gef. N 16.5.

Oxal-di- α -chinolyldhydrazid, $(C_9H_8N.NH.NH.CO -)_2$.

Diese Verbindung entsteht glatt, wenn die berechneten Mengen Oxalester und α -Chinolyldhydrazin auf 150° erhitzt werden. Die Masse erstarrt, während der Alkohol entweicht. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht und so als weisses, krystallinisches, bei 251° schmelzendes Pulver erhalten, das in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist.

$C_{20}H_{16}N_6O_2$. Ber. N 22.6. Gef. N 22.6.

α -Chinolyldsemicarbazid, $C_9H_8N.NH.NH.CO.NH_2$.

Man löst das α -Chinolyldhydrazin in der äquimolekularen Menge verdünnter Salzsäure auf und fügt die berechnete Menge Kaliumcyanat in wässriger Lösung hinzu. Nach kurzer Digestion auf dem Wasserbade lässt man die Lösung erkalten, aus welcher sich das Semicarbazid langsam in warzenförmig gruppirten Krystallen abscheidet. Sie schmelzen bei 202° und sind in heissem Wasser mässig, in kaltem schwer löslich.

$C_{10}H_{10}N_4O$. Ber. N 27.7. Gef. N 28.0.

Das Semicarbazid löst sich leicht in Säuren. Aus der salzsauren Lösung fällt das Platindoppelsalz als dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

$(C_{10}H_{10}N_4O)_2H_2PtCl_6$. Ber. Pt 24.0. Gef. Pt 24.1.

Das Pikrat bildet gelbe, bei 189° schmelzende, schwer lösliche Kryställchen.

$C_{10}H_{10}N_4O.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 22.7. Gef. N 22.8.

**1- α -Chinolyld-4-phenylthiosemicarbazid,
 $C_9H_8N.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$.**

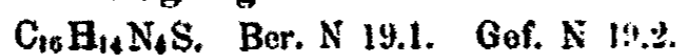
Wenn die äquimolekularen Mengen von Phenylsenföhl und α -Chinolyldhydrazin in 95-procentigem Alkohol mit einander gelöst werden, so scheiden sich allmählich schwach gelblich gefärbte Krystalle ab, die nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure bei 106° schmelzen. Höher erhitzt, erstarrt die Schmelze wieder und schmilzt dann erst bei 260° von Neuem. Die bei 106° schmelzenden Krystalle stellen ein Monohydrat des erwarteten Thiosemicarbazids dar, welches selbst im evacuirten Exsiccator völlig beständig ist, bei 100° aber sein Wasser abgibt. Es ist in siedendem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich.

$C_{16}H_{14}N_4S + H_2O$. Ber. C 61.5, H 5.1, N 18.0, S 10.3, H_2O 5.8.

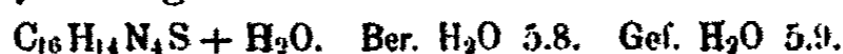
Gef. » 61.3, » 5.2, » 18.2, » 10.5, » 5.6.

Die bei 100° entwässerte Verbindung zeigt keinen ganz scharfen Schmelzpunkt. Wird sie aber aus sorgsam entwässertem Benzol, in welchem sie in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt, so schmilzt sie scharf bei 144° , erstarrt aber unmittelbar

nach dem Schmelzen wieder und schmilzt dann bei 260°. Die bei 144° schmelzende Verbindung, das wasserfreie Thiosemicarbazid, wird direct erhalten, wenn man α -Chinolyldiazin und Phenylsenföl in gut entwässertem Benzol löst. Sie scheidet sich dann in einigen Stunden ab, ist dunkelgelb gefärbt und geht beim Liegen an der Luft oder beim Umkrystallisiren aus 95-procentigem Alkohol wieder in das hellgelbe Hydrat über. Die Stickstoffbestimmung der bei 144° schmelzenden Verbindung ergab:



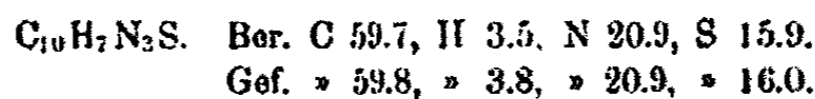
Das aus dieser Verbindung durch Umkrystallisiren aus Spiritus erhaltene Hydrat ergab:



Das Thiosemicarbazid ist basisch. Das Pikrat fällt in gelben Kryställchen aus, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind und bei 168—169° schmelzen.



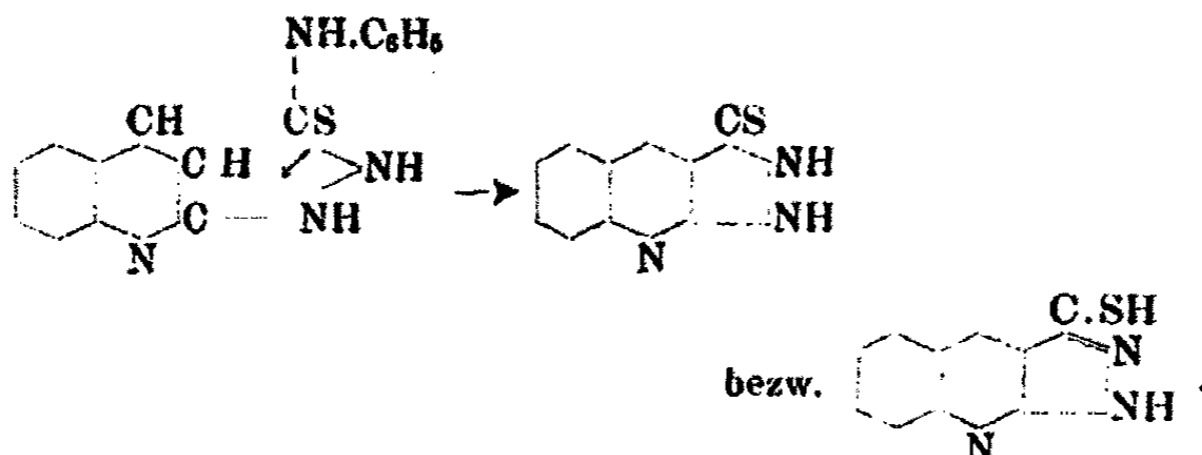
Das Thiosemicarbazid geht, wie erwähnt, beim Schmelzen in eine höher schmelzende Verbindung über. Die nähere Untersuchung zeigte, dass diese Umwandlung unter Abspaltung von Anilin erfolgt. Diese Reaction vollzieht sich ganz glatt, wenn man das Thiosemicarbazid oder sein Hydrat einige Minuten auf ca. 150° erhitzt. Man erhält dann einen gelben Krystallkuchen. Die Masse wird mit Alkohol verrieben und abgesogen, um sie von Anilin zu befreien. Sie ist dann völlig einheitlich und schmilzt bei 261°. Dieser Schmelzpunkt bleibt auch nach dem Umkrystallisiren der Substanz aus siedendem Alkohol unverändert, nur wird der Körper dann rein weiss erhalten. Er ist in allen Lösungsmitteln auch in der Siedehitze sehr schwer löslich. Die Analysen zeigten, dass die Verbindung nach der Gleichung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S} - \text{C}_6\text{H}_7\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ entstanden war.



Die Verbindung ist nicht basisch, wohl aber besitzt sie schwach sauren Charakter. Sie löst sich leicht in Alkalien, jedoch nicht in Ammoniak auf. Die Alkalisalze sind weitgehend hydrolytisch gespalten, denn die Verbindung löst sich zwar in der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge in der Siedehitze auf, krystallisirt beim Erkalten der Lösung aber theilweise wieder aus.

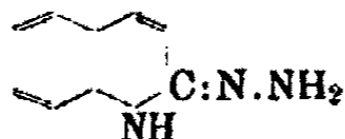
Die Molekulargrösse liess sich wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht direct feststellen, aber aus der weiter unten mitgetheilten Molekulargewichtsbestimmung eines Derivates folgt, dass die aus den Analysenresultaten abgeleitete, einfachste Formel anzunehmen ist. Unter diesen Umständen konnte sich die Anilinabspaltung aus dem Chinolyldiazinphenylthiosemicarbazid, wenn man diesem die

dem Namen entsprechende Formel zu Grunde legt, nicht wohl anders als im Sinne des folgenden Schemas vollzogen haben.

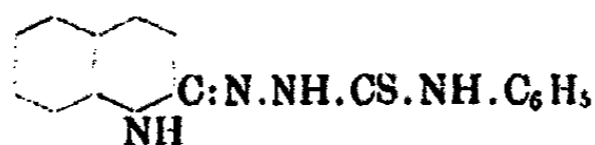


Der ausgesprochen saure Charakter der Verbindung stand mit dieser Formel im besten Einklang. Aber ein solcher Verlauf der Reaction war in hohem Grade unwahrscheinlich, weil man bei jedem anderen aromatischen Thiosemicarbazid eher als bei dem vorliegenden einen derartigen Ringschluss erwarten könnte. Denn die Wasserstoffatome des Pyridinringes sind ganz besonders wenig reaktionsfähig. Das Verhalten der Thiosemicarbazide in der Hitze ist aber von dem Einen von uns¹⁾ früher sehr eingehend studirt und eine analoge Umwandlung niemals beobachtet worden.

Daher war für die Bildungsweise der in Rede stehenden Verbindung noch eine andere Möglichkeit in Betracht zu ziehen. Die α -Oxy-Chinoline und -Pyridine reagiren bekanntlich vielfach im Sinne der tautomeren Chinolon- bzw. Pyridon-Formel. Eine ähnliche Tautomerie könnte für das α -Chinolyldiazin, oder doch für gewisse Derivate desselben, in Betracht kommen, welchen die Formel

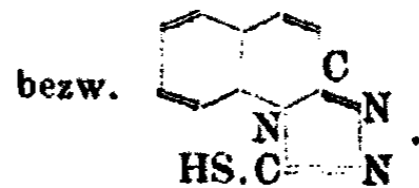
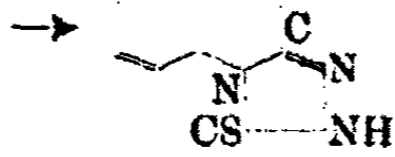
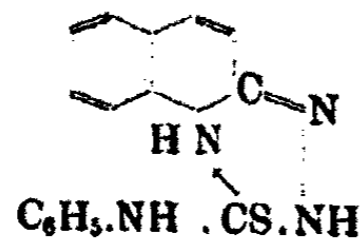


zu Grunde zu legen wäre. Die Base selbst erweist sich schon durch ihr Reduktionsvermögen als wahres Hydrazin. Die Eigenschaften ihres Phenylthiosemicarbazids deuten schon eher auf eine Besonderheit in der Constitution hin. Ist schon die Begierde dieser Verbindung, Wasser aufzunehmen, höchst auffällig, so ist besonders bemerkenswerth, dass das Hydrat fast weiss, die wasserfreie Verbindung tief gelb gefärbt ist. Färbung ist häufig eine Begleiterscheinung chinonartiger Constitution. Vielleicht ist also das Chinolyldphenylthiosemicarbazid entsprechend der Formel

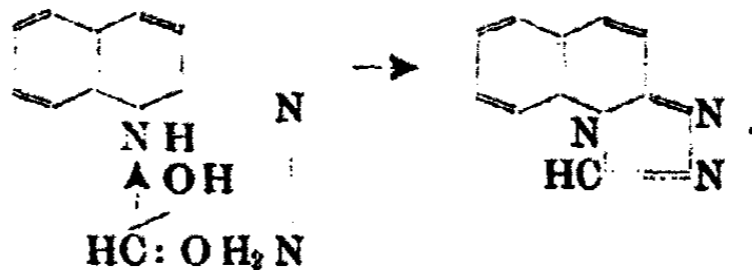


¹⁾ Diese Berichte 25, 3089; 32, 1081.

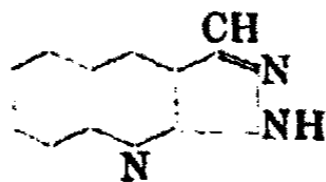
constituirt. Dies bleibe dahingestellt. Jedenfalls konnte die Anilin-
abspaltung aus dem Thiosemicarbazid im Sinne dieser Formel er-
folgen und nach folgendem Schema verlaufen:



Aus den im Folgenden näher beschriebenen Versuchen ergibt
sich, dass die letztere Formel die Constitution der Verbindung in der
That richtig wiedergibt. Zunächst liess sich nämlich die Verbindung
durch Herausnahme des Schwefels in eine Substanz überführen,
welche auch durch Kochen des Chinolyldrazins mit Ameisensäure
erhalten werden konnte. Die Entstehung der Verbindung auf letzterem
Wege giebt das folgende Schema wieder:

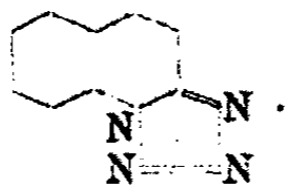


Dagegen würde die Verbindung bei Annahme der oben erörterten
Ringbildung nach der Formel



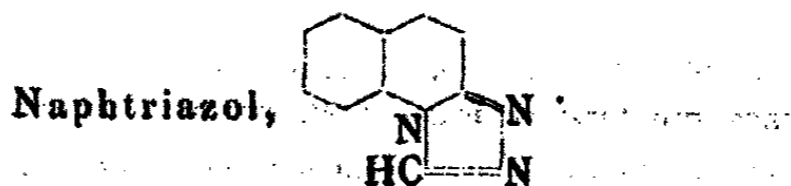
constituirt sein. Sie würde dann ein Analogon des E. Fischer'schen
Indazols bilden und sollte wie dieses eine Nitroverbindung bilden.
Eine solche liess sich indessen unter keinen Bedingungen aus unserer
Verbindung gewinnen.

Diese Schlüsse wurden dann noch durch eine andere Versuchs-
reihe sicher gestellt. Ganz analog der Ameisensäure reagirt mit dem
«Chinolyldrazin die salpetrige Säure unter Bildung der Verbindung

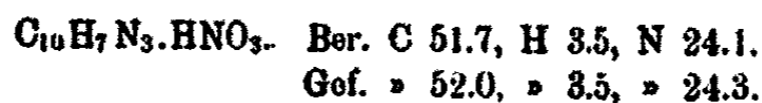


Diese Verbindung aber konnte durch Oxydation zum Tetrazol abgebaut werden. Den analogen Abbau der vorerwähnten Verbindung zum Triazol durchzuführen, erschien danach überflüssig.

Vor den bekannten Triazol- und Tetrazol-Verbindungen sind die vorliegenden durch die eigenartige Combination des Pyridinringes mit dem Triazol- bzw. Tetrazol-Ringe ausgezeichnet, welche durch das beiden Ringen gemeinsame Stickstoffatom charakterisirt ist. Die Verbindungen sollen als Naphtriazol bzw. Naphtetrazol bezeichnet werden. Demnach ist das im Vorstehenden beschriebene Umwandlungsproduct des α -Chinolyphenylthiosemicarbazide als Naphtriazolylmercaptan anzusprechen.



Die meisten Verbindungen, welche die Atomgruppierung $\text{HS.C} \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$ enthalten, lassen sich nach einer von A. Wohl und W. Marckwald¹⁾ zuerst beobachteten Reaction, die vielfach durch die Erfahrung bestätigt ist, durch Oxydationsmittel leicht entschwefeln. So lässt sich auch das Naphtriazolylmercaptan durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure in Naphtriazol umwandeln. Wird das Mercaptan mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt unter heftiger Reaction fast klare Lösung ein. Nur eine geringe Menge einer gelben Substanz, wahrscheinlich eines Nitroproductes, bleibt ungelöst. Von diesem wird heiss abfiltrirt. Aus dem Filtrate krystallisiren beim Erkalten gelbe Krystalle aus, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem kaum löslich sind. Nach dem Umlösen sind die Krystalle farblos und schmelzen bei 202°. Sie stellen das Nitrat des Naphtriazols dar.



Das Naphtriazol selbst ist überraschender Weise in Wasser leicht löslich. Uebergiesst man das Nitrat mit verdünntem Alkali, so löst es sich auf. Stärkeres Alkali scheidet aus der Lösung ein Oel ab, welches wasserhaltiges Naphtriazol darstellt. Durch concentrirteste Alkalilauge wird ihm das Wasser entzogen, worauf das Oel zu weissen Krystallen erstarrt. Die Verbindung ist auch in Alkohol leicht, in Aceton und Aether wenig löslich. Aus der concentrirten, wässrigen Lösung schiessen im Exsiccator lange, weisse Nadeln an.

¹⁾ Diese Berichte 22, 576.

die bei 175° schmelzen und bei höherer Temperatur theilweise unzer-
setzt sublimiren.

$C_{10}H_7N_3$. Ber. C 71.0, H 4.1, N 24.9.
Gef. » 70.9, » 4.3, » 24.8.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Lands-
berger'schen Methode in alkoholischer Lösung vorgenommen.
0.3846 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 8.88 g Alkohol um
0.305°.

$C_{10}H_7N_3$. Ber. M 169. Gef. M 168.

Dieselbe Verbindung wird leichter hergestellt, wenn man α -Chi-
nolylhydrazin mit wasserfreier Ameisensäure etwa eine Stunde kocht.
Die Lösung hinterlässt beim Abdampfen der überschüssigen Säure
das Naphtriazol fast völlig rein.

Das Naphtriazol reagirt neutral gegen Lakmus. Deingemäss
zeigt die wässrige Lösung des oben beschriebenen Nitrats saure
Reaction. Die Verbindungen des Naphtriazols mit Säuren sind daher
kaum als Salze, vielmehr als Additionsproducte zu bezeichnen. Aehn-
liche Additionsproducte bildet das Naphtriazol auch mit manchen
Schwermetallsalzen.

Das Chloroplatinat fällt in orangerothern, schwer löslichen
Kryställchen aus, die bei 323° schmelzen.

$(C_{10}H_7N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 26.1. Gef. Pt 26.0.

Das Bichromat fällt als orangegelbes, sehr schwer lösliches,
krystallinisches Pulver aus und schwärzt sich gegen 300°, ohne zu
schmelzen.

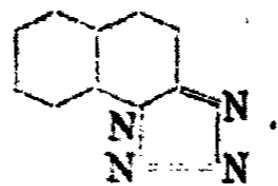
$(C_{10}H_7N_3)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 18.7. Gef. Cr 18.7.

Das Argentonitrat scheidet sich in voluminösen, weissen
Kryställchen aus, wenn die heisse, wässrige Lösung des Naphtriazols
oder seines Nitrats mit Silbernitratlösung versetzt wird. Die Ver-
bindung ist in heissem Wasser löslich, in verdünnter Salpetersäure
in der Kälte nicht, in Ammoniak leicht löslich. Es schmilzt bei 239°
unter heftiger Zersetzung.

$C_{10}H_7N_3 \cdot AgNO_3$. Ber. Ag 31.9. Gef. Ag 31.9.

Dass das Naphtriazol in Uebereinstimmung mit der angenom-
menen Constitution nicht befähigt ist, eine Nitrosoverbindung zu
bilden, ist bereits erwähnt worden. Bringt man das Nitrat in
wässriger Lösung mit Kaliumnitrit zusammen, so entsteht neben
Salpeter lediglich Naphtriazol und Stickstofftrioxyd. Leitet man
aber in die wässrige Lösung des Naphtriazols Stickstofftrioxyd ein,
so fällt das Nitrat unter theilweiser Reduction des Stickstofftrioxyds
zu Stickoxyd aus.

Naphtetrazol,



Wenn man die essigsäure Lösung des α -Chinolyldiazins unter Kühlung mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung versetzt, so erstarrt sie bald durch Abscheidung des Naphtetrazols zu einem weissen Krystallbrei. Die Verbindung ist nach dem Absaugen und Auswaschen völlig rein.

Die Ausbeute entspricht der Theorie. Das Naphtetrazol ist in siedendem Wasser wenig, in Alkohol, Benzol und Aceton namentlich in der Wärme leicht, in Aether schwer löslich. Sie schmilzt bei 157° und verpufft bei der Berührung mit einem heissen Draht. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

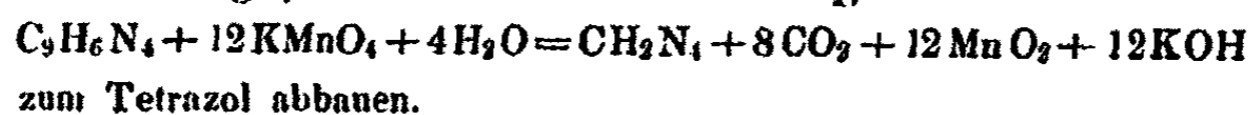
$C_9H_6N_4$. Ber. C 63.5, H 3.5, N 32.9.
Gef. » 63.3, » 3.6, » 33.0.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Landsberger'schen Methode in Acetonlösung vorgenommen.

0.2797 g Sbst. in 7.21 g Lösungsmittel erhöhten den Sdp. um 0.400° . —
0.3910 g Sbst. in 8.58 g Lösungsmittel erhöhten den Sdp. um 0.4325° .

$C_9H_6N_4$. Ber. M 170. Gef. M 162, 176.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat lässt sich das Naphtetrazol völlig quantitativ nach der Gleichung:



3 g Naphtetrazol werden in 25 ccm Eisessig in der Wärme gelöst und mit einem Liter kochenden Wassers versetzt. Zu der heissen Lösung lässt man unter Umschütteln die berechnete Menge einer 5-procentigen Kaliumpermanganatlösung fliessen, welche sofort entfärbt wird. Dabei entwickelt sich, namentlich zum Schluss, lebhaft Kohlensäure. Ist die berechnete Menge des Permanganats zugefügt, so bleibt die Färbung alsbald dauernd bestehen. Sie wird durch einen Tropfen Alkohol beseitigt, die Lösung vom Braunstein abgesogen und dann bis auf ca. 150 ccm eingedampft. Die essigsäure Lösung enthält jetzt noch nicht das Tetrazol, sondern vorwiegend eine Carbonsäure. Um diese in Tetrazol umzuwandeln, versetzt man die Lösung mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss und kocht sie, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Dann erst wird durch Silbernitratlösung das Tetrazolsilber gefällt. Die Ausbeute beträgt 3 g, d. h. rund 97 pCt. der Theorie.

CHN_4Ag . Ber. Ag 61.0. Gef. Ag 60.8.

Aus dem Silbersalz wurde das Tetrazol dargestellt und mit der bekannten Verbindung identificirt.

α -Hydrazochinolin, $C_9H_6N.NH.NH.C_9H_6N$.

Wie schon erwähnt, entsteht bei der Einwirkung des Hydrazins auf α -Chlorchinolin stets neben dem Chinolyldiazin auch Hydrazochinolin und zwar in um so reichlicherer Menge, je geringer der verwandte Ueberschuss von Hydrazinhydrat ist. Durch Auskochen mit Wasser wird die Hydrazoverbindung vom beigemengten Chinolyldiazin befreit. Sie bleibt dann als orangefarbene Krystallmasse zurück, die in Alkohol auch in der Hitze kaum, in Amylalkohol etwas leichter löslich ist, am besten aber aus heisser, verdünnter Essigsäure umkrystallisirt werden kann. Sie fällt dann in gelben Krystallen aus, die sich beim Trocknen im Dampfbade durch oberflächliche Oxydation röthen und bei 229° schmelzen.

$C_{18}H_{14}N_4$. Ber. C 75.5, H 4.9, N 19.6.
Gef. » 75.5, » 4.8, » 19.5.

Das Hydrazochinolin ist eine zweisäurige Base. Das Chlorhydrat bildet weisse, schwer lösliche Nadeln, welche sich beim Waschen mit Wasser in Folge einer geringen Dissociation gelblich färben. Das Salz schmilzt bei 263° .

$C_{18}H_{14}N_4.2HCl$. Ber. Cl 19.7. Gef. Cl 19.5.

Das Pikrat fällt in gelben Kryställchen aus, die bei 244° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{18}H_{14}N_4.2C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 18.8. Gef. N 19.0.

Für die Constitution der Base kam nach ihrer Bildungsweise neben der Hydrazoformel noch diejenige des *as*-Dichinolyldiazins, $(C_9H_6N)_2N.NH_2$, in Betracht. Die Hydrazoformel wurde durch die Reduction der Verbindung zum α -Amidochinolin, sowie durch die Oxydation zum Azochinolin bewiesen.

Gegen reducirende Agentien ist das α -Hydrazochinolin auffallend beständig. Weder Zinnchlorür noch Zinkstaub und Essigsäure wirken ein, wohl aber gelingt die Spaltung durch Kochen der salzsauren Lösung mit Zinkstaub. Aus der so erhaltenen Lösung scheidet Alkali das α -Amidochinolin ab, das durch seine bekannten Eigenschaften identificirt wurde. Das noch nicht beschriebene Goldchloriddoppelsalz bildet gelbe, schwer lösliche Kryställchen, die bei 263° schmelzen.

$C_9H_6N_2.HAuCl_4$. Ber. Au 40.8. Gef. Au 40.8.

 α -Azochinolin, $C_9H_6N.N:N.C_9H_6N$.

Wenn man das α -Hydrazochinolin in 50-procentiger Essigsäure löst und in die Lösung Stickstofftrioxyd einleitet, so beginnt bald die Abscheidung ziegelrother Blättchen, die nach einigen Stunden beendet ist. Die neue Verbindung ist in Essigsäure und kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol leichter mit tiefrother Farbe löslich. Sie schmilzt bei $230-231^\circ$ und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt.

$C_{18}H_{12}N_4$. Ber. N 19.7. Gef. N 20.0.

Die Azoverbindung wird in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub in die Hydrazoverbindung zurückverwandelt. Im Gegensatz zu letzterer Verbindung ist der Azokörper eine schwache Base. Er löst sich in Mineralsäuren mit intensiv rother Farbe auf, und aus der Lösung scheiden sich bei Zusatz von überschüssiger Säure krystallisirte Salze ab. Diese werden aber schon beim Waschen mit Wasser vollständig dissociirt. Beständiger sind die unlöslichen Salze. Das Bichromat fällt als braunrother, krystallinischer Niederschlag aus. Es färbt sich beim Erhitzen gegen 300° schwarz, ohne zu schmelzen.

$(C_{13}H_{19}N_4)_2 \cdot H_2CrO_7$. Ber. Cr 13.8. Gef. Cr 18.1.

Während die Base in diesem Salze einsäurig erscheint, ist sie im Chloroplatinat zweisäurig. Letzteres Salz fällt in gelben Kryställchen aus, die sich beim Erhitzen dem Bichromat ähnlich verhalten.

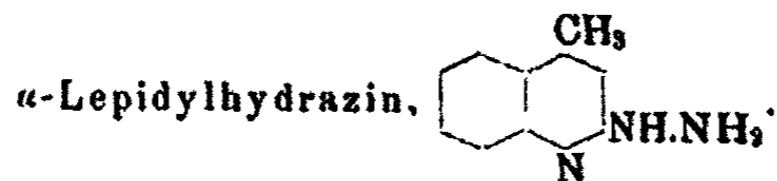
$C_{13}H_{19}N_4 \cdot H_2PtCl_6$. Ber. Pt 28.1. Gef. Pt 27.8.

294. W. Marckwald und M. Chain: Ueber das α -Lepidylhydrazin und das γ -Chinaldylhydrazin.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 15. Juni.)

Indem wir auf die vorstehende Abhandlung verweisen, beschreiben wir im Folgenden kurz die in der Ueberschrift genannten Basen und deren Abkömmlinge.



α -Chlorlepidin wird mit der fünffachen Menge Hydrazinhydrat etwa 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Das entstandene α -Lepidylhydrazin wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser von nebenher gebildetem Hydrazolepidin befreit und so in weissen, bei $145-147^{\circ}$ schmelzenden Krystallen erhalten, die sich in heissem Wasser ziemlich leicht, in heissem Alkohol und Benzol sehr leicht lösen, in kaltem Wasser aber kaum, in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich sind.

$C_{10}H_{11}N_3$. Ber. C 69.4, H 6.4, N 24.3.

Gef. » 69.6, » 6.6, » 24.3.

Das Lepidylhydrazin ist eine einsäurige Base. Das Chlorhydrat bildet weisse, in kaltem Wasser und besonders in starker Salzsäure schwer lösliche Krystalle.

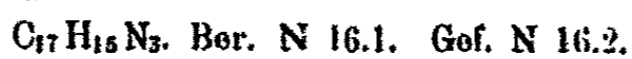
$C_{10}H_{11}N_3 \cdot HCl$. Ber. Cl 16.9. Gef. Cl 17.1.

Das Chloroplatinat fällt in gelben Kryställchen aus.



Benzyliden- α -lepidylhydrazin, $C_{10}H_8N.NH.N:CH.C_6H_5$.

Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Benzaldehyd und Lepidylhydrazin entsteht das Hydrazon. Es scheidet sich in feinen, glänzenden Krystallen aus, die in heissem Alkohol leicht löslich sind und bei 150° schmelzen.



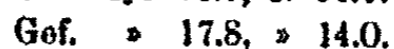
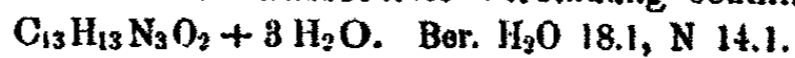
Das Hydrazon löst sich in Säuren unter Salzbildung auf. Das Bichromat fällt in gelben Kryställchen aus.



Brenztraubensäure- α -lepidylhydrazon,



Dieses Hydrazon fällt in weissen Kryställchen aus, wenn die Lösung des Lepidylhydrazins in sehr verdünnter Essigsäure mit Brenztraubensäure vermischt wird. Es ist in heisser, verdünnter Essigsäure und in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus ersterem Lösungsmittel mit drei Molekülen Krystallwasser, die bei 105° vollständig entweichen. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 215° .



α -Lepidylsemicarbazid, $C_{10}H_9N.NH.NH.CO.NH_2$.

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung von äquimolekularen Mengen des salzsauren Lepidylhydrazins und Kaliumcyanats scheidet sich das Semicarbazid in gelben Krystallen aus, die in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind, sich aber aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiren lassen. Die Verbindung schmilzt bei schnellem Erhitzen scharf bei 215° , bei langsamem Erhitzen dagegen unscharf.

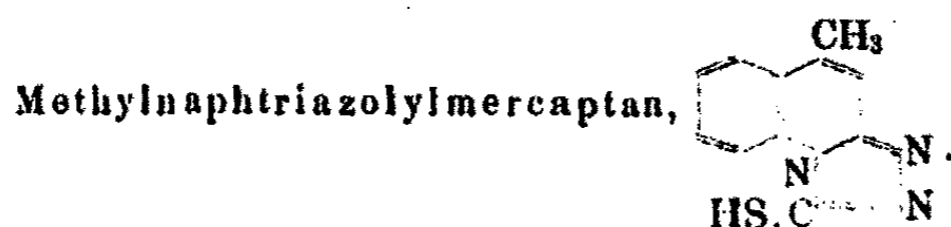


1- α -Lepidyl-4-phenyl-thiosemicarbazid,



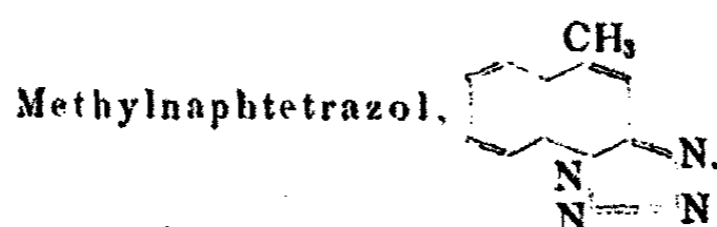
Diese Verbindung entsteht beim Vermischen der berechneten Mengen von Phenylsenföl und Lepidylhydrazin in alkoholischer Lösung. Sie scheidet sich in gelben Kryställchen aus, die in Alkohol und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich sind. Die Verbindung spaltet in der Hitze Anilin ab. Sie zeigt daher keinen scharfen Schmelzpunkt, denn die Umwandlung in das Triazolderivat vollzieht sich, ohne dass vollkommene Verflüssigung der Masse eintritt.





Beim Erhitzen des Lepidylphenylthiosemicarbazids auf etwa 180° spaltet sich Anilin ab, und es entsteht ein harter, weisser Krystallkuchen, der, zerrieben und mit heissem Alkohol gewaschen, nahezu reines Methylnaphtriazolylmercaptan darstellt. Die Verbindung ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, lässt sich aber aus sehr viel siedendem Alkohol umkrystallisiren. Sie schmilzt gegen 280° unter vorausgehendem Sintern und löst sich in sehr verdünnter Natronlauge auf. In mässig concentrirter Natronlauge ist das Natriumsalz schwer löslich.

$C_{11}H_9N_3S$. Ber. N 19.7. Gef. N 19.9.



Die Lösung des α -Lepidylhydrazins in verdünnter Essigsäure wird mit der äquimolekularen Menge Nitrit versetzt. Alsbald fällt das Methylnaphtetrazol in weissen Krystallen nieder, die in heissem Wasser etwas, in heisser, verdünnter Essigsäure und in Alkohol leicht löslich sind und bei 207° schmelzen.

$C_{10}H_8N_4$. Ber. N 30.4. Gef. N 30.7.

α -Hydrazolepidin, $C_{10}H_8N.NH.NH.C_{10}H_8N$.

Neben dem Lepidylhydrazin entsteht bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α -Chlorlepidin stets auch das Hydrazolepidin. Die Ausbente an letzterer Verbindung wächst, je mehr man den Ueberschuss an Hydrazinhydrat vermindert. Das α -Hydrazolepidin wird auch durch Erhitzen von Lepidylhydrazin mit Chlorlepidin erhalten.

Durch Lösen des Lepidylhydrazins in siedendem Wasser oder Alkohol kann man die Hydrazoverbindung von jener Beimischung befreien. Man erhält das Hydrazolepidin so in gelben Kryställchen, welche in fast allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich sind, sich aber aus sehr verdünnter Essigsäure umkrystallisiren lassen. Es schmilzt bei 265—270°.

$C_{20}H_{18}N_4$. Ber. C 76.4, H 5.7, N 17.8.
Gef. » 76.2, » 5.9, » 17.6.

Die Hydrazoverbindung ist eine zweisäurige Base. Das Chlorhydrat ist schwer löslich in kaltem Wasser und stellt weisse Nüdelchen dar,

welche beim Waschen mit Wasser einen Theil ihrer Salzsäure abgeben und sich dabei gelb färben. Das mit verdünnter Salzsäure und dann mit Aceton gewaschene Salz blieb weiss und wurde nach kurzem Verweilen im Exsiccator zur Analyse verwandt.

$C_{20}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 18.3. Gef. Cl 17.5.

Bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure zerfällt das Molekül der Hydrazoverbindung glatt in zwei Moleküle α -Amidolepidin.

α -Azolepidin, $C_{10}H_8N:N:N.C_{10}H_8N$.

Das Hydrazolepidin wird beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in die essigsaure Lösung zur Azoverbindung oxydirt, die sich in ziegelrothen Blättchen aus der tiefrothen Lösung ausscheidet. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, lässt sich aber aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiren. Sie schmilzt bei 235° .

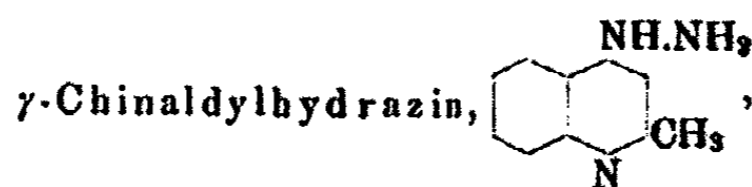
$C_{20}H_{16}N_4$. Ber. C 76.9, H 5.1, N 17.9.
Gef. » 77.1, » 5.4, » 17.8.

Das Azolepidin löst sich in verdünnten Mineralsäuren auf und bildet meist gut krystallisirte, rothgefärbte Salze. Das Pikrat fällt in schmutzigen Kryställchen aus.

$C_{20}H_{16}N_4.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 18.1. Gef. N 17.9.

Das Verhalten des Azokörpers gegen Salzsäure ist bemerkenswerth. Beim Kochen mit Salzsäure wird die anfangs rothe Lösung schnell entfärbt, und unter Entweichen von Chlor wird die Azoverbindung glatt zur Hydrazoverbindung reducirt. Das in der vorstehenden Abhandlung beschriebene α -Azochinolin ist dagegen beim Kochen mit Salzsäure beständig.

Um ein Hydrazin der Chinolinreihe kennen zu lernen, welches den Hydrazinrest in der γ -Stellung enthält, liessen wir γ -Chlorchinaldin auf Hydrazinhydrat einwirken. Es genügt in diesem Falle, das dreifache Gewicht an Hydrazinhydrat anzuwenden. Nach fünfstündigem Erhitzen auf 150° ist die Umsetzung beendet, welche in diesem Falle ausschliesslich zum



führt. Die Bildung der Hydrazoverbindung findet in diesem Falle nicht statt.

Das γ -Chinaldylhydrazin ist farblos, in Alkohol, Aether, heissem Benzol leicht, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer

löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in zu Sternchen vereinigten Aggregaten. Es schmilzt bei 117–118°.

$C_{10}H_{11}N_3$. Ber. C 69.4, H 6.4, N 24.3.

Gef. » 69.6, » 6.5, » 24.4.

Das Chinaldylhydrazin bildet mit Salzsäure je nach den Umständen zwei verschiedene Salze. Das beständige Monochlorhydrat wird durch Abdampfen der salzsauren Lösung, auch bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure, erhalten. Es scheidet sich in weissen Krystallen aus, die nach dem Trocknen im Exsiccator über Kali analysirt wurden.

$C_{10}H_{11}N_3.HCl$. Ber. Cl 16.9. Gef. Cl 16.8.

Ein Dichlorhydrat erhält man durch Lösen des Hydrazins in Alkohol und Hinzufügen von concentrirter Salzsäure. Es fällt sofort in weissen Kryställchen aus. Mit Alkohol gewaschen und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet, wurde es analysirt.

$C_{10}H_{11}N_3.2HCl$. Ber. Cl 28.8. Gef. Cl 26.7.

Wie die Analyse zeigt, ist das Dichlorhydrat sehr unbeständig. Beim Erhitzen auf 100° geht es sofort, im Exsiccator über Kali langsam in das Monochlorhydrat über.

Benzyliden- γ -chinaldylhydrazin, $C_{10}H_9N.NH.N:CH.C_6H_5$.

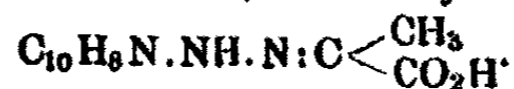
Dieses Hydrazon scheidet sich in schwach gelblichen Kryställchen aus, wenn Benzaldehyd und Chinaldylhydrazin in alkoholischer Lösung vermischt werden. Es ist in heissem Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 161–162°.

$C_{17}H_{15}N_3$. Ber. N 16.5. Gef. N 16.1.

Das Pikrat fällt in gelben, bei 130° schmelzenden Kryställchen aus.

$C_{17}H_{15}N_3.C_6H_3N_3O_7$. Ber. N 17.1. Gef. N 17.2.

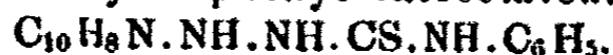
Brenztraubensäure- γ -chinaldylhydrazon,



Auf Zusatz der Lösung von essigsäurem Chinaldylhydrazin zur wässrigen Brenztraubensäurelösung fällt das Hydrazon in gelblichen Kryställchen aus, die in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich sind und bei 197° schmelzen.

$C_{12}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 17.3. Gef. N 17.1.

1- γ -Chinaldyl-4-phenyl-thiosemicarbazid,



Nach dem Vermischen von Phenylsenföl und γ -Chinaldylhydrazin in alkoholischer Lösung scheidet sich das Thiosemicarbazid allmählich ab. Es ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt bei 139°.

$C_{17}H_{16}N_4S$. Ber. N 18.2. Gef. N 18.2.

295. Wl. Gulewitsch: Ueber die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Aceton.

[Aus dem med.-chem. Laborat. der Universität Charkow.]

(Eingeg. am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Emmerling.)

Wie Lubawin¹⁾ zuerst gezeigt hat, eignet sich die Reaction von Aldehyden mit Ammoniumcyanid ebenso gut für die Darstellung von Aminosäuren, wie die successive Einwirkung von Ammoniak und Blausäure auf die Aldehyde. Die Lubawin'sche Reaction, welche gewisse praktische Vorzüge gegen die ältere Methode der Darstellung von Aminosäuren aus Aldehyden hat, wurde meines Wissens bis jetzt nur auf Acetaldehyd¹⁾, Valeraldehyd¹⁾ und Glyoxal²⁾ angewandt. Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche zeigen, dass mit Hilfe dieser Reaction auch aus dem Aceton eine gute Ausbeute an der entsprechenden Aminosäure, d. h. an der α -Aminoisobuttersäure, erzielt werden kann.

Für die Versuche wurde käufliches Aceton (Sdp. 56–58°) verwendet. Die Ammoniumcyanidlösung wurde durch die Destillation einer Mischung von 2 Theilen gelbem Blutlaugensalz, 3 Theilen Salmiak und 10 Theilen Wasser³⁾ jedesmal frisch bereitet; der Gehalt der alkalisch reagirenden Destillate an Ammoniumcyanid betrug 2.2–3.1 pCt. Die äquimolekulare Mischung von Aceton und Ammoniumcyanidlösung wurde einige Zeit stehen gelassen, dann mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) versetzt und 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wurde dann auf ein kleines Volumen eingedampft, die abgeschiedenen Krystalle des Ammoniumchlorids abgesaugt und mit Alkohol-Aether (4:1) ausgewaschen; aus dem Filtrate wurde auf dieselbe Weise noch etwas Salmiak entfernt. Das neue Filtrat wurde durch Eindampfen und Trocknen auf dem Wasserbade von Salzsäure möglichst befreit und aus dem Rückstand, nach dem Kochen desselben mit Bleioxydhydrat, die Kupferverbindung in bekannter Weise dargestellt; der grösste Theil derselben wurde umkrystallisirt, der Rest durch Zusatz von Alkohol und Aether abgeschieden und die gesammte Menge gewogen. Die Kupferverbindung bildete dunkle, veilchenblaue, blätterförmige Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich waren und kein Krystallwasser enthielten. Für die Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

0.4656 g Sbst.: 0.1366 g CuO (bis zur Gewichtskonstanz geglüht).
(C₄H₈NO₂)₂Cu. Ber. Cu 23.75. Gef. Cu 23.43.

¹⁾ N. Lubawin, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 13, 504.

²⁾ N. Lubawin, Ibid. 14, 281.

³⁾ Litner, Gmelin's Handbuch 4, 328.

Die aus dem Kupfersalze dargestellte Säure krystallisirte aus heissem Wasser in grossen, farblosen, anscheinend monoklinen Tafeln, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen sublimirten. Die Reaction der reinen α -Aminoisobuttersäure ist neutral auf Lakmuspapier.

Die nachfolgende Tabelle zeigt den Einfluss von Versuchsbedingungen auf die Ausbeute an der Aminosäure. Für jede Versuchsreihe wurde eine frische Ammoniumcyanidlösung dargestellt und mit der berechneten Menge Aceton gemischt; in den Versuchsreihen I–III wurde die Mischung in 2, resp. in 3 Portionen getheilt, welche bei verschiedenen Bedingungen digerirt wurden.

| Versuchsreihe | Versuchsnummer | Dauer des Digerirens | Temperatur des Digerirens | Ausbeute | Bemerkungen |
|---------------|----------------|----------------------|---------------------------|----------|--|
| I | 1 | $\frac{1}{2}$ Std. | gewöhnliche | 28 pCt. | Die mit Salzsäure versetzte Flüssigkeit wurde 20 Stdn. lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und 4 Stdn. lang am Rückflusskühler gekocht. |
| | 2 | $\frac{1}{2}$ Std. | gewöhnliche | 25 pCt. | |
| II | 3 | $\frac{1}{4}$ Std. | kochend heiss | 19 pCt. | Die Mischung von Aceton und Ammoniumcyanid wurde beim Kochen dunkelroth. |
| | 4 | 20 Stdn. | gewöhnliche | 55 pCt. | |
| III | 5 | $\frac{1}{2}$ Std. | gewöhnliche | 33 pCt. | |
| | 6 | 19 Stdn. | gewöhnliche | 74 pCt. | |
| | 7 | 42 Stdn. | gewöhnliche | 58 pCt. | |
| IV | 8 | $\frac{1}{2}$ Std. | gewöhnliche | 25 pCt. | |
| V | 16 | 16 Stdn. | gewöhnliche | 62 pCt. | |

Aus diesen Versuchen folgt somit, dass die beste Ausbeute an α -Aminoisobuttersäure durch mehrstündiges (16–20 Stdn.) Digeriren bei gewöhnlicher Temperatur der Mischungen von Aceton und Ammoniumcyanid erzielt wird. Die Synthese von Aminosäuren aus den Aldehyden mit Hilfe von Ammoniumcyanid geht nach Lubawin (a. a. O.) besser, wenn die Mischungen von Aldehyden und Ammoniumcyanid nach $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen weiter verarbeitet werden.

Charkow, den 25. Mai 1900.

296. Wl. Gulewitsch und S. Amiradäbi: Ueber das Carnosin, eine neue organische Base des Fleischextractes.

[Aus dem med.-chem. Laboratorium der Universität Charkow.]

(Eingeg. am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Emmerling.)

Bei einer chemischen Untersuchung des Liebig'schen Fleischextractes haben wir darin eine bis jetzt nicht bekannte organische Base gefunden. Bei der Isolirung derselben aus der Unmasse von Bestandtheilen des Fleischextractes verfahren wir in folgender Weise: die wässrige Lösung des Fleischextractes wurde mit Phosphorwolframsäure genau ausgefällt, der enorme Niederschlag abgesaugt und in der Kälte durch Barythydrat zersetzt. Aus dem Filtrate wurde der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, das neue Filtrat mit Salpetersäure neutralisirt, mit Silbernitrat versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat nach dem von A. Kossel¹⁾ zur Isolirung von Arginin und Histidin vorgeschlagenen Verfahren mit Silbernitrat und Barythydrat ausgefällt. Der durch Schwefelwasserstoff zersetzte Niederschlag lieferte eine alkalische Lösung, aus der das salpetersaure Salz dargestellt wurde. Die Lösung desselben erstarrte nach dem starken Eindampfen auf dem Wasserbade strahlig krystallinisch. Das abgesaugte Salz wurde in wenig Wasser gelöst und die heisse Lösung mit Alkohol bis zur bleibenden Trübung versetzt; nach dem Erkalten schieden sich prachtvolle, sternförmige Drusen von zarten, nadelförmigen Krystallen aus. Die Verbindung wurde auf dieselbe Weise nochmals umkrystallisirt.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung zeigt eine schwach saure Reaction und ist rechtsdrehend: $[\alpha]_D^{20} = + 22.3^\circ$ (Wasser; $c = 5.67$ pCt.). Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 211° .

0.2361 g Sbst.: 0.3967 g CO_2 , 0.1388 g H_2O . — 0.2017 g Sbst.: 0.2791 g CO_2 , 0.0986 g H_2O . — 0.2848 g Sbst.: 59.95 ccm N (16° , 751 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_8$. Ber. C 37.32, H 5.24, N 24.26.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_8$. „ „ 37.07, „ 5.89, „ 24.09.

Gef. „ 37.78, „ 5.46, „ 24.17.

Die freie Base, die wir Carnosin benannt haben und der somit die Formel $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ zukommen dürfte, ist in Wasser sehr leicht löslich, scheidet sich in mikroskopischen, nadelförmigen Krystallen aus und hat eine starke alkalische Reaction. Die Substanz schmilzt unter starker Zersetzung bei 239° .

Durch Kochen mit Kupfercarbonat wurde die Base in ihre Kupferverbindung übergeführt, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist und sich aus erkaltenden Lösungen

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 25, 179.

in sehr charakteristischen, mikroskopischen Krystallen, meistens in sechseckigen Tafeln ausscheidet, die dem hexagonalen System angehören. Die Substanz zersetzt sich bei etwa 220° vollständig, ohne zu schmelzen.

0.2323 g Sbst.: 0.8009 g CO₂, 0.1051 g H₂O, 0.0606 g CuO. — 0.2666 g Sbst.: 43 ccm N (21°, 748 mm). — 0.2599 g Sbst.: 41.9 ccm N (22.5°, 747 mm).

C₉H₁₄CuN₄O₄. Ber. C 35.31, H 4.62, N 18.36, Cu 20.79.

C₉H₁₆CuN₄O₄. » » 35.08, » 5.25, » 18.24, » 20.65.

Gef. » 35.33, » 5.07, » 17.91, » 20.85.

In den Eigenschaften seiner Silberverbindung und seines sauren Doppelsalzes mit Silbernitrat zeigt das Carnosin eine auffallende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Arginins.

Eine ausführlichere Mittheilung über das Carnosin wird in der Zeitschrift für physiologische Chemie veröffentlicht werden.

Charkow, den 12. Juni 1900.

297. Heinrich Walbaum: Ueber Zibeth, Jasmin und Rosen.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Emmerling.)

Zibeth ist bekanntlich ein Secret, das von den verschiedenen Arten asiatischer und afrikanischer Zibethkatzen, Viverra, in einer zwischen dem After und den Geschlechtstheilen liegenden Drüse abgesondert wird. Ueber die chemische Zusammensetzung des Zibeths ist nichts Sicheres bekannt. Das Handelsproduct bildet eine gelbbraune, salbenartige Masse von fäcalartigem und zugleich an Moschus erinnerndem Geruch.

In der Parfümerie ist der Zibeth unentbehrlich; er findet auch zur Verstärkung und Fixirung der Gerüche bei der Fabrication der Blütenpomaden Verwendung.

Als ich vor mehreren Jahren¹⁾, um die Zusammensetzung des Jasminblüthenöles kennen zu lernen, die aus Südfrankreich in den Handel kommende Jasminpomade als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Jasminblüthenöles benutzte, erhielt ich ein ätherisches Oel, das neben Benzylacetat, Benzylalkohol und anderen Bestandtheilen in den höchst siedenden Fractionen Körper enthielt, deren Geruch an Indol oder Skatol erinnerte.

¹⁾ Auf Grund dieser im Laboratorium der Firma Schimmel & Co. ausgeführten Untersuchung wurde zum ersten Male dem Handel synthetisches Jasminöl zugeführt, siehe Bericht von Schimmel & Co., Leipzig, April 1896, S. 65.

Es lag nahe, anzunehmen, dass diese Körper aus dem der Jasminpomade bei der Fabrication zugesetzten Zibeth stammen könnten, und es war von Interesse, dem Zibeth auf Skatol und Indol zu untersuchen. Ich destillirte daher 100 g Zibeth von der afrikanischen *Viverra*-Art, *V. Civetta*, mit Wasserdampf, wobei ein stark nach Skatol riechendes Wasser überging, auf welchem ölige Tröpfchen schwammen. Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether im Vacuum verdunstet und das zurückbleibende Oel nach dem Verfahren von A. Baeyer und Caro ¹⁾ mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt. Es schied sich augenblicklich eine rothe Pikrinsäureverbindung aus, die durch Zusatz von Petroläther noch vollständiger zur Abscheidung gebracht werden konnte. Das Pikrat wurde abfiltrirt, mit Petroläther gewaschen und durch Ammoniak zerlegt. Aus der ammoniakalischen Flüssigkeit wurden bei der Destillation mit Wasserdampf Krystalle übergeführt, die den charakteristischen Geruch des Skatols verbreiteten und, aus Petroläther umkrystallisirt, wie dieses den Schmp. 95° zeigten. Weder das wässrige Destillat, noch die Lösung der Krystalle gaben mit Eisenchlorid oder Chromsäure eine Farbreaktion. Hieraus ergibt sich, dass im Zibeth kein Indol enthalten ist.

Die aus dem Zibeth erhaltene Menge reinen Skatols war sehr gering, sie betrug noch nicht ganz 0.1 pCt.

Wenn also Jasminpomaden unter Zusatz von Zibeth bereitet werden, so muss sich in dem aus den Pomaden hergestellten Jasminöl Skatol, wenn auch nur in geringer Menge, vorfinden. A. Hesse ²⁾ hat bei der Untersuchung des aus Jasminpomade gewonnenen Jasminöles kein Skatol, wohl aber Indol aufgefunden, während nach seiner neuen Untersuchung ³⁾ in dem nach dem Extractionsverfahren aus frischen Blüthen gewonnenen Oel kein Indol vorkommt. Da nun Zibeth kein Indol enthält und andere indolhaltige Zusätze bei der Pomadenfabrication nicht wahrscheinlich sind, so ist der Schluss, den A. Hesse zieht, dass die abgepflückten Blüthen während der Behandlung mit Fett erst das Indol produciren, nicht unberechtigt. Welcher Art dieser interessante Vorgang ist, darüber lässt sich noch nichts sagen. Auch im Laboratorium von Schimmel & Co. ist in den letzten Jahren die Beobachtung gemacht worden, dass sich in abgepflückten Blüthen in verhältnissmässig kurzer Zeit noch bedeutende Mengen ätherischer Oelbestandtheile entwickeln, und zwar Bestandtheile, die in dem aus frischen Blüthen gewonnenen Oel nur in Spuren nachweisbar waren. So wurde z. B. beim Extrahiren von getrockneten Rosenblättern in guter Ausbeute Phenyläthylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, erhalten. Dagegen ist von diesem Alkohol im

¹⁾ Diese Berichte 10, 1263.

²⁾ Diese Berichte 32, 2612.

³⁾ Diese Berichte 32, 1590.

normalen deutschen Rosenöl, welches von der Firma Schimmel & Co. aus ganz frischen Rosen dargestellt wird, so wenig enthalten, dass er nur bei Verarbeitung sehr grosser Quantitäten Oel aufgefunden werden konnte. Ueber diese Versuche wird demnächst ausführlich berichtet; auch soll die aus dem Zibeth erhaltene und für Skatol angesprochene Substanz in etwas grösserer Menge dargestellt und genauer mit synthetischem Skatol verglichen werden.

Leipzig, den 19. Juni 1900. Laboratorium von Schimmel & Co.

298. W. Markownikoff: Ueber die quaternären Paraffine.

[Zweite vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich in diesem Journale über Trimethyläthylmethan und einige seiner Derivate berichtet. Der Kohlenwasserstoff wurde synthetisch und aus kaukasischer Naphta erhalten. Es war wünschenswerth, die bei dieser Untersuchung gemachten Beobachtungen auch an höheren Homologen zu verificiren. Dabei konnte man noch einige Erscheinungen von allgemeinem theoretischem Interesse erwarten.

Das nächste Homologe, Trimethylpropylmethan, kann fast mit gleichem Erfolge durch Einwirkung des tertiären Butyljodids auf Zinkpropyl oder auf Zinkjodpropyl, d. h. auf das Product der Einwirkung des Propyljodids auf Zink, dargestellt werden. Der letztere Weg ist kürzer; die erste Methode aber giebt direct ein viel reineres Product, und deshalb haben wir dieselbe hauptsächlich benutzt. Die Ausbeute lässt noch viel zu wünschen übrig. Weil sich das tertiäre Butyljodid leicht in Butylen und Jodwasserstoff spaltet, entgeht viel von dieser Substanz der gewünschten Reaction. Um dies möglichst zu vermeiden, ist es rathsam, das Zinkpropyl in grösserer Quantität als dem Verhältnisse $(C_3H_7)_2Zn + 2 C_4H_9J$ entspricht, in Reaction zu nehmen.

Butyljodid wurde tropfenweise zu dem gut abgekühlten Zinkpropyl zugesetzt und nach einem Tage die Reactionsmasse mit Eis zersetzt. Die ausgeschiedene Oelschicht enthält, ausser dem gesuchten Kohlenwasserstoff, noch Beimischungen von dem zur Reaction angewendeten Jodid und von condensirten Butylenen. Behandelt man es vorsichtig, erst unter Abkühlung und dann bei gewöhnlicher Temperatur, mit Salpeterschwefelsäure, so werden das Jodid und die Polybutylene zerstört, und man erhält ein Product, welches fast voll-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1445.

ständig bei 78—79° siedet. 100 g Zinkpropyl und 243 g Butyljodid gaben 19 g reinen Kohlenwasserstoff.

Trimethylpropylmethan, $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, siedet bei 78° (B. = 743). Spec. Gewicht bei $\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0.6910$, bei $\frac{20^\circ}{0^\circ} = 0.6743$.

0.2317 g Sbst.: 0.7121 g CO_2 , 0.3374 g H_2O .

C_7H_{16} . Ber. C 84.00, H 16.00.

Gef. » 83.82, » 16.18.

Concentrirte Salpetersäure greift diesen Kohlenwasserstoff ebenso wenig wie das niedrige Homologe — Trimethyläthylmethan — an. Bei Zimmertemperatur ist die Einwirkung während zwei Wochen kaum merkbar.

Beim Erhitzen mit verdünnter Säure ist auch das Verhalten dieses Paraffins dem des Trimethyläthylmethans ähnlich. Die vergleichenden Versuche mit Säuren vom spec. Gewicht 1.125, 1.235, 1.350, 1.400 haben gezeigt, dass nach neunstündigem Erhitzen bei 100° die Substanz nicht angegriffen wird. Es ergab sich, dass die Anwendung einer Säure vom spec. Gewicht 1.235 und der Temperatur 110—115° während 27 Stdn. die besten Bedingungen zur Darstellung der Nitroverbindung bietet.

Nitroisheptan, $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$, siedet unter dem Drucke von 40 mm bei 89—90° und zersetzt sich beim Destilliren unter gewöhnlichem Drucke. Sein spezifisches Gewicht ist 0.9520 bei $\frac{0^\circ}{0^\circ}$ und 0.9401 bei $\frac{20^\circ}{20^\circ}$. Die Kalium- und Natrium-Verbindungen zersetzen sich theilweise beim Lösen in Wasser. Die rohe Nitroverbindung gab keine Reaction auf Nitrosäure. Die Pseudonitroreaction ist lichtblau. Es bildet sich also bei den angegebenen Bedingungen keine primäre Nitroverbindung.

Um die Frage zu entscheiden, welches von den beiden möglichen Derivaten,



entstanden ist, haben wir die Nitroverbindung mit einem grossen Ueberschusse von starker Kalilauge behandelt, nach dem Verdünnen mit Wasser zu einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zugetropft und das entstandene Keton mit Wasser abdestillirt. Beim Fractioniren der mit geschmolzener Pottasche getrockneten Producte ging der Haupttheil bei 125—126° über, und der Rest destillirte bei 126—130° und 130—160°.

Unser Keton hatte folgende Eigenschaften: es siedete bei 125—126° (B. = 756°) und hatte das spec. Gewicht 0.8258 $\frac{0^\circ}{0^\circ}$ und 0.8106 $\frac{20^\circ}{0^\circ}$. Es ist ziemlich löslich in Wasser und giebt keine Verbindung mit doppelschwefligsaurem Natrium.

Wischnegradsky¹⁾ giebt für das aus Trimethyllessigsäurechlorid und Zinkäthyl synthetisch erhaltene Aethylbutylpinakolin den Sdp. 125.5—126° an.

Nach Berechnung der von ihm angegebenen Zahlen erhält man für das spec. Gewicht bei $\frac{0'}{0''} = 0.8306$, und $\frac{21'}{0''} = 0.8121$.

Die Uebereinstimmung der Siedetemperatur und der specifischen Gewichte, sowie auch die Herkunft von einem Kohlenwasserstoffe bestimmter Structur, lässt keinen Zweifel mehr, dass unser Keton nichts anderes als Aethylbutylpinakolin war.

Wir haben gezeigt, dass gewöhnliches Pinakolin mit doppelt-schwefligsauren Alkalien nicht in Reaction tritt. Diese Eigenschaft scheint eine für alle Pinakoline allgemeine zu sein.

Die Structur unseres Ketons entscheidet die Frage über die Structur der Nitroverbindung. Ihre Formel ist $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}(\text{NO}_2).\text{C}_2\text{H}_5$. Sie ist das einzige Nitroderivat, welches beim Nitriren aus Trimethylpropylmethan entstand. Dies wurde dadurch bewiesen, dass alle Fractionen des unreinen Ketons mit Semicarbazid nur eine Verbindung vom Schmp. 174—175° gaben.

Man erhält das Semicarbazon direct in ganz reinem Zustande. Die Verbindung bildet sich aber langsam und entsteht erst nach einigen Tagen. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in langen, feinen Nadeln, die bei ziemlich raschem Erhitzen bei 173—174° schmelzen. Bei langsamem Erhitzen beobachtet man eine viel niedrigere Schmelztemperatur (168°) wegen der Zersetzung der Substanz beim Erhitzen.

Bei der Bildung des Nitroisheptans begegnen wir einem neuen Beispiel der allgemeinen Regel, welcher sich die Bildung von Substitutionsproducten unterwirft. In Kohlenwasserstoffen wird immer leichter der Wasserstoff desjenigen Kohlenstoffatoms ersetzt, welcher mehr unter dem Einflusse anderer Kohlenstoffaffinitäten sich befindet. In unserem Falle ist es der Wasserstoff der Gruppe CH_2 , welche besonders durch das nächste Kohlenstoffatom C beeinflusst wird, dessen sämtliche übrigen Verwandtschaftseinheiten durch Kohlenstoffe der Methyle besetzt sind.

Die Nitroverbindung wurde auch nach üblicher Methode in das Amin, $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{C}_2\text{H}_5$, übergeführt. Das Chloraurat desselben bildet kleine, wasserfreie Nadeln. Die wässrigen Lösungen dieses Salzes erleiden eine langsame Zersetzung unter Ausscheidung von metallischem Golde.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab 43.51 pCt. Au (statt 43.34 pCt.)

¹⁾ Ann. d. Chem. 178, 101.

Der Weg zur Ausscheidung des beschriebenen Isoheptans aus Naphta ist durch dessen Eigenschaften angezeigt. In einer Mischung mit cyclischen Kohlenwasserstoffen wird es, ähnlich dem Trimethyläthylmethan, leichter durch verdünnte Salpetersäure als in reinem Zustande in eine Nitroverbindung übergeführt. In einer solchen Mischung wird aber vorzugsweise der cyclische Kohlenwasserstoff nitriert. Die auf diesen Eigenschaften gegründete Methode hat uns in der That zu den gewünschten Resultaten geführt.

Eine Fraction, Sdp. 78–80°, der kaukasischen Naphta, aus welcher durch Ausfrieren mittels flüssiger Luft der Haupttheil des Hexanaphtens ausgeschieden war, bearbeitete man mit rauchender Schwefelsäure, um alle Beimischungen tertiärer Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Dann wurde der Kohlenwasserstoff einer fractionirten Destillation über Natrium unterworfen und die Fraction 77–80° mit Salpetersäure, spec. Gewicht 1.15, bei 110–115° drei Mal nach einander nitriert. Nach dem Abdestilliren des unangegriffenen Theiles wurde er mit Salpetersäure, spec. Gewicht 1.4, gekocht und über Natrium destillirt. So erhielten wir einen Kohlenwasserstoff vom spec. Gewicht $\frac{0^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.7083$; $\frac{20^{\circ}}{4^{\circ}} = 0.6921$ und dem Sdp. 78.5–79° (B. = 757). Die stärkste Salpetersäure wirkt darauf sehr langsam ein.

Das sind die Eigenschaften, welche das Trimethylpropylmethan charakterisiren.

Es ist mir sehr angenehm, meinen Dank Hrn. G. Iwanoff für die thätige Hülfe, welche er mir bei der Untersuchung des synthetischen Isoheptans geleistet hat, hier auszusprechen.

Die Untersuchung wird ausführlich im Journ. der russ. chem. Gesellschaft und in den Annalen publicirt.

299. W. Markownikoff: Ueber die Oxydation der cyclischen Verbindungen und die α -Methyladipinsäure.

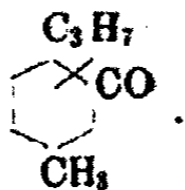
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Ich habe früher gezeigt, dass alle normalen Polymethylene durch Salpetersäure sehr regelmässig oxydirt werden, indem die geschlossene Kette zu einer zweibasischen Säure von demselben Kohlenstoffgehalte aufgespalten wird. Eine gleiche Spaltung wurde von mir früher am Suberon und von anderen Chemikern beim Pimelin- und Adipin-Keton beobachtet. Bei den substituirten Kohlenwasserstoffen und Ketonen verläuft die Reaction nicht so einfach.

Methylpentamethylen giebt z. B. vorzugsweise Glutarsäure; es bildet sich dabei aber auch in ziemlicher Menge Bernsteinsäure. Die oxydirende Wirkung richtet sich, wie das zu erwarten war, vorzüglich auf den tertiären Kohlenstoff. Im Gegensatz dazu fand Kipping, dass α, α' -Dimethylhexanon bei der Oxydation nicht die Glutarsäure, sondern Dioxymethylglutarsäure giebt.

Bei der Oxydation mittels Chamäleon haben Semmler aus Pulegon und Manasse und Rupe aus Menthon β -Methyladipinsäure erhalten. Untersuchungen, welche später publicirt werden, haben mir aber gezeigt, dass diese Säure nur in einer Quantität, die weniger als 50 pCt. der theoretischen ausmacht, entsteht. Daneben bilden sich die echte Pyroweinsäure und noch andere, nicht untersuchte Säuren. Die Spaltung wird nicht nur in einer Richtung zwischen CO und C_3H_7 , sondern auch in verschiedenen anderen erfolgen.



Während bei den Kohlenwasserstoffen die Nebenkette die Wegweiser der Oxydationsrichtung sind, spielt in den Ketonen, dem Gesetze der gegenseitigen Einwirkung gemäss, die Carbonylgruppe die Hauptrolle. Die Feststellung der bestimmten Gesetze der Spaltungen hat ein unzweifelhaftes Interesse in der Beziehung, dass man die Möglichkeit gewinnt, aus den Spaltungsproducten über die Zusammensetzung der ursprünglichen Moleküle und zu gleicher Zeit über die Einflüsse, welche die verschiedenen Nebenkette in den Ketonen ausüben, zu urtheilen.

Die Anwendung der Salpetersäure als Oxydationsmittel ist in gewissen Fällen vortheilhafter wegen der Schnelligkeit des ganzen Processes der Darstellung, und es scheint, dass mit diesem Reagens die Spaltung viel einfacher ist. Unter dem Beistande des Hrn. W. Tscherdynzoff habe ich die Oxydation des β -Methylcyclohexanons und des Pulegons untersucht.

Im ersteren Falle erhielten wir eine Säure von der Zusammensetzung der Methyladipinsäure, welche nichts anderes als α -Methyladipinsäure sein kann. Die Darstellung ist äusserst leicht und giebt fast die theoretische Menge.

Die Säure schmilzt bei $52-53^\circ$ und unterscheidet sich dadurch sowohl von der rechts- und links-drehenden wie von der racemischen β -Methyladipinsäure, deren Schmelzpunkte nach Tiemann bei 84° bzw. bei 94° liegen ¹⁾. Der Aethylester der neuen Säure ist linksdrehend und siedet unter 40 mm bei 160° und unter gewöhnlichem

¹⁾ Diese Berichte 29, 903, 923.

Drucke bei 252–253° mit theilweiser Zersetzung. Der Ester der β -Säure siedet ohne Zersetzung bei 257°.

Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit der Säure, welche kürzlich Baeyer erwähnt ¹⁾ und Wallach aus Methylcyclohexanon mittelst Kaliumpermanganats erhalten ²⁾ und später für die β -Säure erklärt hat ³⁾.

Bei dieser Oxydation des β -Methylcyclohexanons ist die Spaltung ausschliesslich nach der Seite des Methyls gerichtet:



Die α -Methyladipinsäure wird hoffentlich uns das Mittel geben, zu den Derivaten des α -Methylpentamethyleus überzugehen, welche jetzt noch fast unbekannt sind. Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes haben wir schon ein Keton von der Siedetemperatur 141–142° erhalten.

Die Reaction mit dem Pulegon verläuft nicht so einfach wegen des Vorhandenseins einer doppelten Bindung in seinen Molekülen. Die Oxydation greift die Moleküle bedeutend tiefer an, und es entsteht eine ziemliche Menge Oxalsäure. Wir beabsichtigen, auch andere substituirt geschlossene Ketone in Untersuchung zu nehmen, und wir würden sehr dankbar sein, wenn unsere Collegen, die solche Ketone besitzen, uns einige Gramm zur Disposition stellen würden.

300. Hermann Rey: Zahlenstudien in der Naphtalinreihe.
(Eingegangen am 12. Juni.)

In einem bestimmten, hier nicht näher zu erörternden Fall, sah ich mich der Aufgabe gegenüber, festzustellen, wie viele Isomere eines gegebenen, höher substituirt Naphtalinderivats theoretisch möglich seien. Trotz der mir zugänglichen, sehr reichhaltigen Literatur konnte ich nirgends entsprechende Angaben finden; daher versuchte ich, angeregt durch den erwähnten Fall, die »Isomeriezahlen« für alle denkbar möglichen Naphtalinderivate zu bestimmen, um mit dieser, hier nun vorliegenden Arbeit eine, wenn auch vielleicht nicht gerade sehr tief empfundene, Lücke der theoretischen Naphtalinchemie auszufüllen.

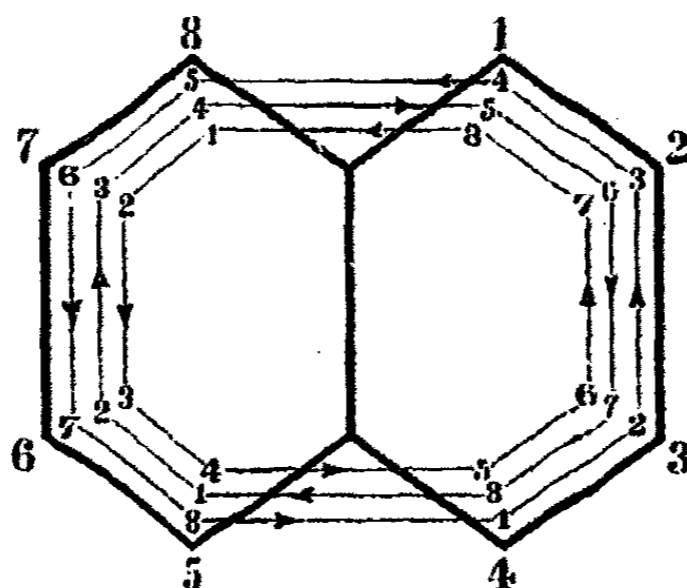
Versucht man es, die Isomeriezahl eines mehr als vierfach substituirt Naphtalinderivats für sich allein zu bestimmen, so stösst man auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten, da mit rein mathematischen Speculationen nichts anzufangen ist, sondern vielmehr

¹⁾ Diese Berichte 33, 862.

²⁾ Ann. d. Chem. 289, 345.

³⁾ Diese Berichte 32, 3339.

die Eigenthümlichkeiten der Naphtalinformel die Hauptrolle spielen. Bei den ersten Gliedern der folgenden Tabelle wurden nach der einzigen sich darbietenden Methode alle mathematisch möglichen Variationen aufgeschrieben und dann die sich auf Grund der Besonderheiten der Naphtalinformel deckenden gestrichen, wobei folgendes Schema, welches ohne Weiteres verständlich ist, sehr gute Dienste leistete.



So mussten z. B. für die Trisubstitution 336 Formen notirt werden [$V_3^8 = (8 \cdot 7 \cdot 6) = 336$], von denen 14, 42 oder 84 als wirkliche Isomere übrig bleiben, je nachdem einerlei, zweierlei oder dreierlei (A A A, A A B, A B C) Substituenten vorhanden sind. Wollte man diese Methode aber, sagen wir für eine Diamidodioxynaphtoödisulfosäure, $C_{10}H(NH_2)_2(OH)_2(COOH)(SO_3H)_2$ (Substitutionsart A A B B C C D, vergl. No. 41 der Tabelle) anwenden, so hätte man 40320 einzelne Formen aufzuschreiben, von denen sich nicht nur viele auf Grund der Naphtalinformel, sondern noch viel mehr deshalb decken, weil 3 Substituenten je zweimal vorkommen, sodass nur 1260 wirkliche Isomere verbleiben. Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass, wenn auch Jemand die Zeit und die Geduld hätte, die Aufgabe auf diese Weise anzugreifen, er die Uebersicht bei dieser Zahlenmenge bald verlieren würde, abgesehen davon, dass ein Menschenalter viel zu kurz wäre, um sämtliche 66 möglichen Substitutionsarten auf diese Weise zu bestimmen.

Die Lösung der Aufgabe gelingt aber relativ einfach, wenn man streng logisch vorgeht und die Isomeriezahlen der einzelnen Glieder der unten stehenden Tabelle aus den für entsprechend niedrigere Glieder gültigen Zahlen ableitet. Bei derartigen Untersuchungen unterlaufen äusserst leicht Irrthümer; hat sich eine einzige falsche Zahl eingeschlichen, so werden alle aus derselben abgeleiteten Zahlen ebenfalls falsch und das Resultat der ganzen Arbeit werthlos. Es wurde daher darauf Bedacht genommen, jede Zahl aus mindestens

zwei oder mehr vorhergehenden Zahlen herzuleiten; die Gleichheit des nach verschiedenen Ableitungen erhaltenen Resultats bietet eine Garantie für dessen Richtigkeit. In einzelnen Fällen, bei denen sich nur eine Ableitungsart aus einer früheren Zahl finden liess, wird diese Garantie dadurch geboten, dass eine aus der betreffenden Zahl selbst wiederum abgeleitete Zahl sich mit gleichem Resultat aus anderen, sicher stehenden Zahlen ableiten lässt. (Vergl. die unten angeführten Beispiele.)

Zur Erläuterung der Tabelle diene noch Folgendes. Die in Colonne I befindlichen Buchstaben A—H haben nicht den Charakter eigentlicher Substituenten, durch deren Zusammenstellung soll nur die »Art der Substitution« angegeben werden. So besagt bei No. 10 die Anordnung AABC, dass es sich um eine Tetrasubstitutionsart handelt, bei welcher drei Substituenten vorhanden sind, von denen der eine zweimal auftritt. Die Variationen ABBC und ABCC sind daher, weil mit AABC identisch, nicht besonders aufgeführt, noch in der Zahl 210 der Colonne II enthalten, dagegen selbstverständlich in der Zahl 35 280 der Colonne IV.

Wie aus Colonne I ersichtlich, giebt es 66 verschiedene Substitutionsarten, nämlich Mono- 1, Di- 2, Tri- 3, Tetra- 5, Penta- 7, Hexa- 11, Hepta- 15 und Octo-Substitutionsproducte 22 Arten. Im Grunde lassen sich aber alle diese 66 Substitutionsarten, wie wir weiter unten sehen werden, auf die 22 Arten der Octosubstitution zurückführen.

In Colonne III ist der Factor angegeben und dessen Berechnungsweise angedeutet, mit welchem man die entsprechende Zahl von Colonne II multipliciren muss, um die Zahl der Colonne IV zu erhalten, welche angiebt, wie viel verschiedene Isomere möglich sind für den Fall, dass 8 diverse Elemente oder Atomgruppen sich an der betreffenden Substitution betheiligen können. Die Zahl 8 ist einigermaassen willkürlich gewählt, die Rechnung lässt sich ebensogut für jede beliebige grössere Zahl durchführen. Da aber nur 8 Substituenten gleichzeitig in das Naphtalinmolekül eintreten können, wurde die Rechnung für diese Zahl vorgenommen. Die Umrechnung von Colonne II auf Colonne IV ist nun eine rein mathematische Arbeit¹⁾, da der Einfluss der Naphtalinformel durch die Feststellung der Zahl in Colonne II eliminirt ist.

¹⁾ Hauptsächlich für diese Umrechnung verwendet wurde die Formel der Combinationslehre

$$K_k^n = \frac{n(n-1)(n-2) \dots (n-[k-1])}{k(k-1)(k-2) \dots (k-[k-1])} = \binom{n}{k};$$

seltener gelangten zur Anwendung die Formeln für Variation und Permutation $V_k^n = n(n-1)(n-2) \dots [n-(k-1)] = (n)_k$ und $P_n = 1.2.3 \dots n = n!$

Tabelle.

| No. | I | II | III | IV |
|-----|----------------------|--------------|---|--------------|
| | Substitutionsart | Isomeriezahl | Bei 8 verschiedenen Substituenten Factor | Isomeriezahl |
| 1 | A ¹ | 2 | 8 | 16 |
| 2 | AA ² | 10 | 8 | 80 |
| 3 | AB | 14 | 28 $[k_2 = \binom{8}{2}]$ | 892 |
| 4 | AAA ³ | 14 | 8 | 112 |
| 5 | AAB | 42 | 56 (7.8) | 2 352 |
| 6 | ABC | 84 | 56 $\binom{8}{3}$ | 4 704 |
| 7 | AAAA ⁴ | 22 | 8 | 176 |
| 8 | AAAB | 70 | 56 (7.8) | 3 920 |
| 9 | AABB | 114 | 28 (1+2+3+.....7) | 3 192 |
| 10 | AABC | 210 | 168 (8.21) | 33 280 |
| 11 | ABCD | 420 | 70 $\binom{8}{4}$ | 29 400 |
| 12 | AAAAA ⁵ | 14 | 8 | 112 |
| 13 | AAAAAB | 70 | 56 (7.8) | 3 920 |
| 14 | AAAABB | 140 | 56 (7.8) | 7 840 |
| 15 | AAABBC | 280 | 168 (8.21) | 47 040 |
| 16 | AABBC | 420 | 168 (6.28) | 70 560 |
| 17 | AABCD | 840 | 280 (8.35) | 235 200 |
| 18 | ABCDE | 1 680 | 56 $\binom{8}{5}$ | 94 080 |
| 19 | AAAAAA ⁶ | 10 | 8 | 80 |
| 20 | AAAAAB | 42 | 56 (7.8) | 2 352 |
| 21 | AAAABB | 114 | 56 (7.8) | 6 384 |
| 22 | AAAABC | 210 | 168 (8.21) | 35 280 |
| 23 | AAABBB | 140 | 28 $\binom{8}{3}$ | 3 920 |
| 24 | AAABBC | 420 | 336 (6.7.8) | 141 120 |
| 25 | AAABCD | 840 | 280 (8.35) | 235 200 |
| 26 | AABBC | 648 | 56 $\binom{8}{3}$ | 36 288 |
| 27 | AABBCD | 1 260 | 420 (15.28) | 529 200 |
| 28 | AABCDE | 2 520 | 280 (8.35) | 705 600 |
| 29 | ABCDEF | 5 040 | 28 $\binom{8}{6}$ | 141 120 |
| 30 | AAAAAAA ⁷ | 2 | 8 | 16 |
| 31 | AAAAAAB | 14 | 56 (7.8) | 784 |
| 32 | AAAAABB | 42 | 56 (7.8) | 2 352 |
| 33 | AAAAABC | 84 | 168 (8.21) | 14 112 |
| 34 | AAAABBB | 70 | 56 (7.8) | 3 920 |
| 35 | AAAABBC | 210 | 336 (8.42) | 70 560 |
| 36 | AAAABCD | 420 | 280 (8.35) | 117 600 |
| 37 | AAABBB | 280 | 168 (6.28) | 47 040 |
| 38 | AAABBC | 420 | 168 (8.21) | 70 560 |
| 39 | AAABBCD | 840 | 840 (15.36) | 705 600 |
| 40 | AAABCDE | 1 680 | 280 (8.35) | 470 400 |
| 41 | AABBCD | 1 260 | 280 (5.56) | 352 800 |
| 42 | AABBCDE | 2 520 | 560 (20.28) | 1 411 200 |
| 43 | AABCDEF | 5 040 | 168 (8.21) | 846 720 |
| 44 | ABCDEFG | 10 080 | 8 $\binom{8}{7}$ | 80 640 |

| No. | I Substitutionsart | II Isomerie- zahl | III Bei S verschiedenen Substituenten | | IV Isomeriezahl |
|-------|------------------------|-------------------------|--|---|--------------------|
| | | | Factor | | |
| 45 | AAAAAAAAA ^s | 1 | 8 | | 8 |
| 46 | AAAAAAB | 2 | 56 | (7.8) | 112 |
| 47 | AAAAAABB | 10 | 56 | (7.8) | 560 |
| 48 | AAAAAABC | 14 | 168 | (8.21) | 2352 |
| 49 | AAAAABBB | 14 | 56 | (7.8) | 784 |
| 50 | AAAAABBC | 42 | 336 | (8.42) | 14112 |
| 51 | AAAAABCD | 84 | 280 | (8.35) | 23520 |
| 52 | AAAABBBB | 22 | 28 | $\binom{8}{2}$ | 616 |
| 53 | AAAABBBC | 70 | 336 | (8.42) | 23520 |
| 54 | AAAABBC | 114 | 168 | (8.21) | 19152 |
| 55 | AAAABBCD | 210 | 840 | (7.8.15) | 176400 |
| 56 | AAAABCDE | 420 | 280 | (8.35) | 117600 |
| 57 | AAABBBCC | 140 | 168 | (6.28) | 23520 |
| 58 | AAABBBCCD | 280 | 420 | (15.28) | 117600 |
| 59 | AAABBCCD | 420 | 840 | (5.8.21) | 352800 |
| 60 | AAABCDEF | 840 | 1120 | (20.56) | 940800 |
| 61 | AAABCDEF | 1680 | 168 | (8.21) | 282210 |
| 62 | AABBCDD | 648 | 70 | $\binom{8}{1}$ | 45360 |
| 63 | AABBCDE | 1260 | 560 | (10.56) | 705600 |
| 64 | AABBCDEF | 2520 | 420 | $\left[\binom{8}{2} \times \binom{6}{1} = 28 \cdot 15\right]$ | 1058400 |
| 65 | AABCDEF | 5040 | 56 | $[8 \times \binom{7}{1}]$ | 282240 |
| 66 | ABCDEFGH | 10080 | 1 | | 10080 |
| Summa | | | | | 10766600 |

Beispiele für die Berechnungsweise der Isomeriezahlen (Col. II).

Die Isomeriezahlen für die No. 6, 11, 18, 29, 44 und 66 bei welchen lauter unter sich ungleiche Substituenten auftreten, leiten sich jede aus der vorhergehenden durch einfache Multiplication ab. No. 3 gibt für die Substitutionsart AB 14 Isomere an. Tritt ein neuer Substituent dazu, so gibt es soviel mal 14 Isomere als noch ersetzbare Wasserstoffatome vorhanden sind. Wir haben also für No. 6 ABC $6 \cdot 14 = 84$. Desgleichen für No. 11 ABCD $5 \cdot 84 = 420$, für No. 18 ABCDE $4 \cdot 420 = 1680$, für No. 29 ABCDEF $3 \cdot 1680 = 5040$, für No. 44 ABCDEFG $2 \cdot 5040 = 10080$, für No. 66 ABCDEFGH $1 \cdot 10080 = 10080$.

No. 5 AAB kann ausser der directen Methode an Hand des Schemas abgeleitet werden: a) aus No. 1 A, $2 \times 21 = 42$, b) aus No. 2 AA, $6 \cdot 3 + 4 \cdot 6 = 42$. Von den 10 Isomeren AA sind 6 symmetrisch, 4 unsymmetrisch constituirt. An Hand des Schemas ersieht man leicht, dass die 6 symmetrischen je 3, die 4 unsymmetrischen je 6 Formen für AAB liefern. Die 4 unsymmetrischen Formen sind: 1.2, 1.3, 1.6, 1.7.

No. 8 AAAB ausser der directen Methode aus No. 4 AAA, $5 \cdot 14 = 70$.

No. 10 AABC. a) aus No. 2 AA, $4 \cdot 30 + 6 \cdot 15 = 210$, b) aus No. 3 AB, $14 \cdot 15 = 210$.

No. 18 AAAAB. a) Stimmt mit No. 8 AAAB überein, was man einsieht, wenn die H-Atome ebenfalls aufgeschrieben werden.

No. 8 = AAABHHHH,

No. 13 = HHHBAAAA. Also $70 \cdot 1 = 70$.

b) aus No. 7 AAAA, $14 \cdot 4 + 6 \cdot 2 + 2 \cdot 1 = 70$. Wie man sich mit Hilfe des Schemas überzeugen kann, geben von den 22 Formen für No. 7 14 je 4, 6¹⁾ je 2, und 2²⁾ nur je eine neue Form für AAAAB. Hierin liegt auch noch eine neue Bestätigung für No. 8.

No. 14 AAABB. a) aus No. 2 AA, $4 \cdot 20 + 6 \cdot 10 = 140$, b) aus No. 4 AAA $14 \cdot 10 = 140$.

No. 15 AAABC. a) aus No. 14 $2 \cdot 140 = 280$, b) aus No. 3 AB, $14 \cdot 20 = 280$, c) aus No. 4 AAA, $14 \cdot 20 = 280$.

No. 16 AABBC. a) aus No. 5 AAB, $42 \cdot 10 = 420$, b) aus No. 9 AAB, $96 \cdot 4 + 18 \cdot 2 = 420$.

18³⁾ symmetrische Formen von AABB geben 2, die übrigen 96 je 4 neue Formen AABBC.

No. 17 AABCD. a) aus No. 6 ABC, $84 \cdot 10 = 840$, b) aus No. 10 AABC, $210 \cdot 4 = 840$, c) aus No. 2 AA, $6 \cdot 10 \cdot 6 + 4 \cdot 20 \cdot 6 = 840$, d) aus No. 14 AAABB, $140 \cdot 6 = 840$ ($140 \cdot P_3$).

No. 26 AABBC. a) aus No. 9 AAB, $96 \cdot 6 + 18 \cdot 4 = 648$ (vergl. Beispiel No. 16), b) aus No. 26 leitet sich die Zahl 1260 für No. 41 AABBCD ab: $612 \cdot 2 + 36 \cdot 1 = 1260$. No. 41 muss aber nach dem in Beispiel a) No. 13 klargelegten Princip mit No. 27 AABBCD stimmen, für No. 27 ist die Zahl 1260 mehrfach bewiesen.

Die 36 Formen von No. 26 AABBC, welche nur eine neue Form für No. 41 AABBCD liefern, sind:

| | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1.4.2.3.5.8 | 1.5.2.6.3.7 | 1.8.2.7.3.6 | 2.3.1.4.5.8 | 2.6.1.5.3.7 | 2.7.1.8.3.6 |
| 1.4.2.3.6.7 | 1.5.2.6.4.8 | 1.8.2.7.4.5 | 2.3.1.4.6.7 | 2.6.1.5.4.8 | 2.7.1.8.4.5 |
| 1.4.5.8.2.3 | 1.5.3.7.2.6 | 1.8.3.6.2.7 | 2.3.5.8.1.4 | 2.6.3.7.1.5 | 2.7.3.6.1.8 |
| 1.4.5.8.6.7 | 1.5.3.7.4.8 | 1.8.3.6.4.5 | 2.3.5.8.6.7 | 2.6.3.7.4.8 | 2.7.3.6.4.5 |
| 1.4.6.7.2.3 | 1.5.4.8.2.6 | 1.8.4.5.2.7 | 2.3.6.7.1.4 | 2.6.4.8.1.5 | 2.7.4.5.1.8 |
| 1.4.6.7.5.8 | 1.5.4.8.3.7 | 1.8.4.5.3.6 | 2.3.6.7.5.8 | 2.6.4.8.3.7 | 2.7.4.5.3.6 |

¹⁾ 1.2.3.4, 1.2.5.6, 1.2.7.8, 1.3.5.7, 1.3.6.8, 1.4.6.7.

²⁾ 1.4.5.8, 2.3.6.7.

³⁾ 1.4.2.3, 1.4.5.8, 1.4.6.7, 1.5.2.6, 1.5.3.7, 1.5.4.8, 1.8.2.7, 1.8.3.6, 1.8.4.5, 2.3.1.4, 2.3.5.8, 2.3.6.7, 2.6.1.5, 2.6.3.7, 2.6.4.8, 2.7.1.8, 2.7.3.6, 2.7.4.5.

No. 27 AABBCD. a) aus No. 10 AABC, $210.6 = 1260$,
 b) aus No. 9 AAB, $96.12 + 18.6 = 1260$ (vergl. Beispiel No. 16),
 c) aus No. 16 AABBC, $420.3 = 1260$.

No. 28 ABCDE. a) aus No. 27, $1260.2 = 2520$, b) aus
 No. 11 ABCD, $420.6 = 2520$.

Die Isomeriezahlen für die übrigen Substitutionsarten lassen sich auf ähnliche Weise, die meisten nach dem in Beispiel a) No. 13 entwickelten Princip ableiten, so stimmt No. 24 mit No. 16, No. 35 mit No. 10, No. 60 mit No. 17 etc. etc.

Folgende Betrachtungsweise liefert uns eine Generalcontrolle für vorstehende Arbeit: Gehen wir anstatt wie oben vom Naphtalin, in welchem wir der Reihe nach die Wasserstoffatome nach den entwickelten 66 Substitutionsarten ersetzen, vom nackten Naphtalinkern aus, und sättigen dessen Valenzen auf alle mögliche Arten mit den 8 Substituenten plus Wasserstoff, also mit 9 verschiedenen Elementen oder Atomgruppen, so stellen die 22 Octosubstitutionsarten No. 45—66 alle denkbaren, der Substitutionsart nach verschiedenen, Derivate dar¹⁾.

Berechnen wir daher die Col. VI der 22 Octosubstitutionsproducte für 9, anstatt wie oben für 8 Substituenten, so muss bei der Addition der erhaltenen Zahlen die um 1 vermehrte Summe herauskommen, welche wir oben bei der Addition der Col. VI aller 66 Substitutionsarten erhalten haben, also 10766601. Wie unten stehende Tabelle zeigt, ist dies thatsächlich der Fall, und damit ist nicht nur diese Schlusszahl, sondern die Richtigkeit auch aller übrigen Zahlen bewiesen, denn wenn eine einzige derselben falsch wäre, würde diese Probe nicht stimmen. Die Differenz von 1 rührt daher, dass bei der für die Controllprobe gültigen Betrachtungsweise, bei welcher vom Naphtalinkern ausgegangen wird, das Naphtalin selbst auch mitgerechnet wird, was nicht der Fall ist, wenn wie oben vom Naphtalin ausgegangen wird.

Greifen wir 8 der für das Naphtalin am geeignetsten erscheinenden Substituenten heraus, und zählen die mittels derselben in Wirklichkeit dargestellten Derivate zusammen, so erkennen wir, dass von den mehr als zehn Millionen Substitutionsproducten, welche theoretisch möglich sind, bei weitem nicht einmal $\frac{1}{100}$ pCt. bekannt ist²⁾.

¹⁾ Thatsächlich enthält Col. II von No. 45—66 alle Zahlen, welche von No. 1—44 auftraten. Z. B. sind die Pentasubstitutionsart No. 17 AABCD, die Hexasubstitutionsart No. 25 AAABCD, die Heptasubstitutionsart No. 39 AAABBCD und die Octosubstitutionsart No. 60 AAABBCDE alle identisch; bei allen haben wir (den Wasserstoff mitgerechnet) 5 verschiedene Substituenten, von denen einer dreimal, einer zweimal, die übrigen drei nur einmal auftreten; dementsprechend finden wir bei allen die Isomeriezahl 840.

²⁾ Die »Tabellarische Uebersicht der Naphtalinderivate« von Reverdin und Fulda enthält für 28 verschiedene Substituenten nur ca. 800 einzelne Derivate.

Es ist daher wohl erlaubt, zu der in der neueren technischen Literatur hie und da auftretenden Behauptung, die Bearbeitung der Naphtalinderivate sei in den letzten Jahren eine derart intensive gewesen, dass wesentliche Neuerungen nicht mehr zu erwarten seien, ein bescheidenes Fragezeichen zu setzen. An Stelle der oben angenommenen 8 Substituenten stehen uns in Wirklichkeit deren eine unbegrenzte Anzahl zu Gebote; halten wir uns aber auch nur an 8 der zugänglichsten, sagen wir NO_2 , NH_2 , OH , SO_3H , Cl , Br , COOH , CHO , so dürften unter den vielen Millionen noch unbekannter Derivate, welche dieselben bilden können, gewiss noch recht viele sein, welche sowohl wissenschaftliches Interesse als auch technische Bedeutung besitzen.

Controllprobe.

| No. | Substitutionsart | Isomeriezahl | Bei 9 verschiedenen Substituenten | |
|-----|------------------------------|--------------|--|--------------|
| | | | Factor | Isomeriezahl |
| 45 | 1 2 3 4 5 6 7 8 AAAAAAAAA | 1 | 9 | 9 |
| 46 | AAAAAAAAAB | 2 | 72 [(9/2) = 9.8] | 144 |
| 47 | AAAAAAAABB | 10 | 72 (9.8) | 720 |
| 48 | AAAAAAAABC | 14 | 252 (9.28) | 3 528 |
| 49 | AAAAABBB | 14 | 72 (9.8) | 1 008 |
| 50 | AAAAABBC | 42 | 504 [(9/3) = 9.8.7] | 21 168 |
| 51 | AAAAABCD | 84 | 504 9.56 | 42 336 |
| 52 | AAAABBBB | 22 | 36 [$\binom{9}{2} = \frac{9.8}{2.1}$] | 792 |
| 53 | AAAABBBBC | 70 | 504 (9.8.7) | 35 280 |
| 54 | AAAABBBCC | 114 | 252 (9.28) | 28 728 |
| 55 | AAAABBBCCD | 210 | 1512 (21.8.9) | 317 520 |
| 56 | AAAABCDE | 420 | 630 [$9 \cdot \binom{8}{1} = 9.70$] | 264 600 |
| 57 | AAABBBCC | 140 | 252 (7.86) | 85 280 |
| 58 | AAABBBCCD | 280 | 756 (21.86) | 211 680 |
| 59 | AAABBBCCD | 420 | 252 (9.28) | 635 040 |
| 60 | AAABBCDE | 840 | 2520 (35.72) | 2 116 800 |
| 61 | AAABCDEF | 1 680 | 504 9.56 | 846 720 |
| 62 | AABBBCCDD | 648 | 126 [$\binom{9}{4} = \frac{9.8.7.6}{4.3.2.1}$] | 81 648 |
| 63 | AABBBCCDE | 1 260 | 1260 (84.15) | 1 587 600 |
| 64 | AABBBCCDEF | 2 520 | 1260 (36.35) | 3 175 200 |
| 65 | AABBBCCDEF | 5 040 | 252 (9.28) | 1 270 080 |
| 66 | ABCDEF | 10 080 | 9 | 90 720 |
| | | | Summa | 10 766 601 |

Basel, Schweiz, Juni 1900.

301. Stefan Meyer: Ueber die Additivität von Atomeigenschaften.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Ist eine Eigenschaft der chemischen Elemente eine periodische Function des Atomgewichts, die mit der Atomvolumencurve in Beziehung steht, und lässt sich diese Eigenschaft in Verbindungen in erster Annäherung additiv aus derjenigen der sie zusammensetzenden Elemente berechnen, so kann man erwarten, dass dies genau nur dort stattfinden wird, wo sich auch die Atomvolumen einfach zum Molekularvolumen der Substanz addieren. Tritt aber bei der Bildung der Verbindung Volumcontraction bezw. Dilatation ein, so wird sich diese Eigenschaft in der Richtung, der das Minimum oder Maximum der Atomvolumencurve entspricht, verschieben.

An zwei Beispielen ist es mir bisher gelungen, dieses Verhalten thatsächlich nachzuweisen, und zwar an den Magnetisirungszahlen¹⁾ und an den Atom- bezw. Molekular-Wärmen²⁾.

Es mögen hier nur auszugsweise einige Beispiele angeführt werden³⁾.

Die Magnetisirungszahlen stehen derart mit dem Atomvolumen in Zusammenhang, dass Minimis der Letzteren Maxima der Ersteren und umgekehrt entsprechen.

Tabelle I.

| Substanz | Magnetisirungszahl der Verbindung k. 10 ⁶ | Summe der Magnetisirungszahlen der Elemente Σk. 10 ⁶ | Molekularvolumen α | Summe der Atomvolumen Σα ₀ |
|---------------------------------|---|--|-----------------------|--|
| AgJ | - 0.068 < | - 0.056 | 42 > | 36 |
| HgJ ₂ | - 0.116 < | - 0.110 | 72 > | 65 |
| PbJ ₂ | - 0.118 < | - 0.105 | 75 > | 69 |
| CuCl ₂ | + 0.153 > | - 0.046 | 44 < | 49 |
| Cu ₂ Br ₂ | - 0.048 > | - 0.078 | 61 < | 64 |
| Cu ₂ S | - 0.023 = | - 0.023 | 29 = | 29 |

Daraus folgt, dass das Gesetz von G. Wiedemann⁴⁾ (Additivität der Atommagnetismen) im Sinne des einleitenden Satzes zu ergänzen ist.

¹⁾ Wied. Ann. 68, 325; 69, 286 (1899). Ann. d. Phys. 1, 668 (1900).

²⁾ Ann. d. Phys. 2, 135.

³⁾ Ausführlichere Angaben und auch Hinweise auf Ausnahmen finden sich in den citirten Abhandlungen.

⁴⁾ Lehre von der Elektrizität. 2. Aufl., 963.

Die Atomwärmencurve läuft gleichsinnig mit der Atomvolumencurve, wie Hr. U. Behn gezeigt hat¹⁾.

Tabelle II.

| Substanz | Molekularwärme α | Summe der Atomwärmern $\Sigma\alpha_0$ | Molekular- volum α | Summe der Atomvolumne $\Sigma\alpha_0$ |
|--------------------------------|----------------------------|--|---------------------------------|--|
| Cu ₂ J ₂ | 26.3 > | 25.2 | 87 > | 66 |
| AgJ | 14.3 > | 12.8 | 42 > | 36 |
| GeO ₂ | 22.6 > | 15.3 | 37 > | 29 |
| FeS ₂ | 15.4 < | 17.6 | 25 < | 39 |
| PbBr ₂ | 19.4 < | 21.4 | 56 < | 72 |
| Al ₂ O ₃ | 18.9 < | 26.1 | 26 < | 45 |
| ZnS | 12.0 = | 11.8 | 24 = | 25 |
| HgS | 12.1 = | 12.4 | 30 = | 30 |
| WO ₃ | 20.6 = | 21.0 | 34 = | 34 |

Daraus folgt zunächst, dass man z. B. die Atomwärme von Sauerstoff nicht unmittelbar berechnen kann, da die meisten Oxyde unter Volumcontraction gebildet werden.

Berücksichtigt man nur solche Verbindungen, bei denen nur geringfügige Volumänderungen eintreten, so erhält man thatsächlich statt des von Kopp angegebenen Werthes 4.0 den Mittelwerth 4.9 für die Atomwärme des Sauerstoffs.

Das Gesetz von der Additivität der Atomwärmern (Joule, Kopp, Neumann) ist nach dem Angeführten also gleichfalls mit dem Zusatz zu versehen, der oben formulirt wurde.

Möglicherweise lassen sich dieselben Betrachtungen auch noch auf weitere Eigenschaften, wie Härte, Atomrefraction, Linienzahl im Spectrum etc. ausdehnen.

Wien, Physikal. Institut d. Univ. Juni 1900.

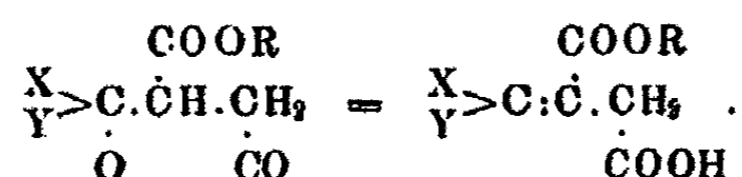
¹⁾ Ann. d. Phys. 1, 257 (1900).

302. M. Conrad: Ueber eine neue Synthese der α -Dimethylglutaconsäure.

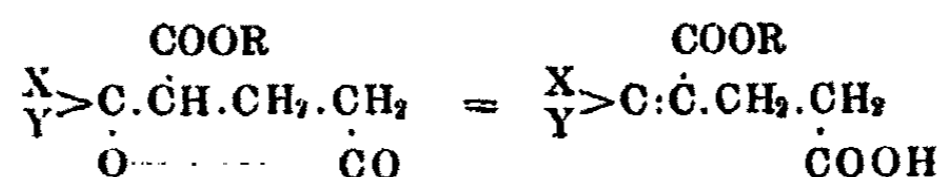
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die Lactone der zweibasischen dreiatomigen Säuren, welche R. Fittig als Paraconsäuren bezeichnete, können durch kurzes Erwärmen ihrer Ester mit Natrium oder Natriumäthylat bequem in die $\beta\gamma$ -ungesättigten isomeren Säuren umgewandelt werden. So erhielt zuerst W. Roser¹⁾ aus dem Terebinsäureester das Natriumsalz des sauren Teraconsäureesters. Die im Laufe der Jahre von Fittig und seinen Schülern²⁾ ausgeführten Synthesen verschiedener Homologen der Itaconsäure beweisen die allgemeine Gültigkeit der Gleichung:



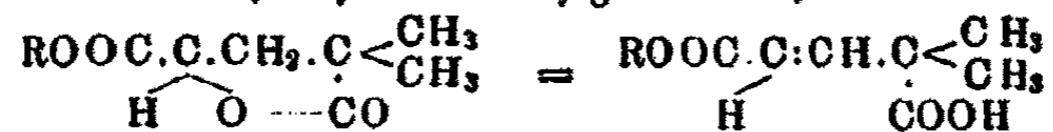
Später fand Fr. Fichter³⁾, dass man in analoger Weise aus der δ -Caprolacton- γ -carbonsäure die Aethylidenglutarsäure bekommen kann, und zeigte dadurch ganz allgemein den Weg, der nach dem Schema



von δ -Lacton- γ -carbonsäureestern zu den $\gamma\delta$ -ungesättigten isomeren Säuren führt. Diese Synthesen zweibasischer $\beta\gamma$ - oder $\gamma\delta$ -ungesättigter Säuren waren bisher erfolgreich nur dann zu vollführen, wenn die mittelständige Carboxylgruppe zu der zur Bildung des Lactonringes verwendeten Hydroxylgruppe in β -Stellung sich befand. Vor Kurzem sprach Fr. Fichter⁴⁾ seine Ansicht dahin aus, dass bei anders gelagerter Carboxylgruppe die Reaction auch in einem anderen Sinne verlaufe. Da ich bei meinen Arbeiten über Cyandimethylacetessigester und dessen Derivate⁵⁾ eine γ -Oxy- $\alpha\alpha$ -dimethylglutarsäure kennen lernte, so kam ich zu der Erwägung, ob sich nicht die vorher erwähnte Reaction auch auf anders constituirte Lactonsäuren, also in diesem Falle auf eine γ -Lactonsäure, ausdehnen lässt, in der die eine Carboxylgruppe sich zur Hydroxylgruppe in der α -Stellung befindet.

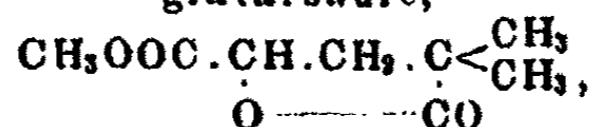
¹⁾ Ann. d. Chem. 255, 5.²⁾ Ann. d. Chem. 220, 254.³⁾ Ann. d. Chem. 256, 50; 304, 117.⁴⁾ Diese Berichte 29, 2367; 31, 1998.⁵⁾ Diese Berichte 33, 1455.⁶⁾ Diese Berichte 32, 137.

Im Folgenden glaube ich den Nachweis erbracht zu haben, dass sich aus dem Lacton der γ -Oxy- α -dimethylglutarsäure¹⁾ nach der Gleichung



die α -Dimethylglutaconsäure gewinnen lässt, die neuerdings dadurch beachtenswerth geworden ist, dass es F. Henrich²⁾ gelungen ist, sie synthetisch aus Glutaconsäureester, Natriumäthylat und Jodmethyl darzustellen³⁾.

Der Methylester des Lactons der γ -Oxy- α -dimethylglutarsäure,



wurde durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die Lösung von 1 Th. Lactonsäure in 2 Th. Methylalkohol erhalten. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt er krystallinisch zurück und kann durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung und Umkrystallisiren aus siedendem Benzol oder Methylalkohol leicht rein erhalten werden. Er krystallisirt in centimeterlangen Prismen und schmilzt glatt bei 68°.

0.1070 g Subst.: 0.2179 g CO₂, 0.0679 g H₂O.

C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.80, H 7.08.

Gef. » 55.55, » 7.10.

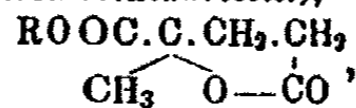
Die Darstellung der α -Dimethylglutaconsäure

ist leicht zu bewerkstelligen, wenn man den Methylester des Lactons der Oxydimethylglutarsäure (1 Mol.) mit einer Lösung von Natrium (2 Atome) in Isamylalkohol 2 — 3 Stunden nahe zum Sieden erhitzt und das hierbei entstandene Natriumsalz des sauren Methylesters der Dimethylglutaconsäure durch Zusatz von Wasser und weiteres Erwärmen verseift. Die wässrige, vom Amylalkohol getrennte Schicht scheidet beim Ansäuern mit Salzsäure kleine Mengen eines nicht weiter untersuchten öligen Nebenproductes aus. Wird das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht auf Zusatz von Chlorbaryum beim Erhitzen ein Niederschlag. Aus dem gefüllten, ausgewaschenen und mit Salzsäure wieder zerlegten Baryumsalz lässt sich durch Aether die

¹⁾ Diese Berichte 32, 145.

²⁾ Wiener Monatsh. 20, 539.

³⁾ Die Ueberführung der Glutolactonsäuren in Glutaconsäuren scheint nur dann zu gelingen, wenn die Wasserstoffatome in der α -Stellung durch organische Reste substituirt sind. So ist es nicht möglich, den Methylglutolactonsäureester (γ -Carbovalerolactonsäureester),



in Methylglutaconsäure umzuwandeln.

Dimethylglutaconsäure ausschütteln. Sie bildet nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine weisse, krystallinische Masse, die in heissem Wasser, Essigester, Benzol und Weingeist leicht löslich ist. Das mehrmals umkrystallisirte Präparat schmilzt glatt bei 150°.

0.1150 g Sbst.: 0.2232 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₇H₁₀O₂. Ber. C 53.15, H 6.88.

Gef. » 52.98, » 6.40.

Der Schmelzpunkt der Dimethylglutaconsäure differirt nur wenig von dem des Ausgangsmaterials, des isomeren Lactons der Oxydimethylglutarsäure, das nach dem beschriebenen Verfahren leicht zurückgebildet werden konnte. Die Löslichkeitsverhältnisse der Baryumsalze zeigen jedoch schon wesentliche Unterschiede. Einen genügenden Aufschluss über die Verschiedenheit der beiden isomeren Säuren ergiebt die Untersuchung ihrer Silbersalze.

Die mit Ammoniak vorsichtig neutralisirte, wässrige Lösung des Lactons der Oxydimethylglutarsäure wird auf Zusatz von Silbernitrat nicht gefällt, die der Dimethylglutaconsäure dagegen giebt ein schwer lösliches Silbersalz. Aus dem Lacton kann nur durch Neutralisation seiner wässrigen Lösung mit Silbercarbonat das Silbersalz beim Einengen erhalten werden.

Die von meinem Assistenten, Hrn. Dr. Wagner, ausgeführte Analyse der verschiedenen Salze ergab die erwarteten Resultate.

Silbersalz der Dimethylglutaconsäure.

0.4072 g Sbst.: 0.3394 g CO₂, 0.0824 g H₂O, 0.2358 g Ag.

Ag₂C₇H₈O₄. Ber. C 22.79, H 2.17, Ag 58.02.

Gef. » 22.74, » 2.27, » 57.91.

Silbersalz des Lactons der Oxydimethylglutarsäure.

0.4044 g Sbst.: 0.4668 g CO₂, 0.1212 g H₂O, 0.1656 g Ag.

AgC₇H₉O₄. Ber. C 31.70, H 3.42, Ag 40.70.

Gef. » 31.49, » 3.36, » 40.95.

Ferner ist noch zu bemerken, dass ein Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung durch eine verdünnte wässrige Lösung der Dimethylglutaconsäure schon in der Kälte entfärbt wird, während er sich in der Lactonlösung unverändert erhält.

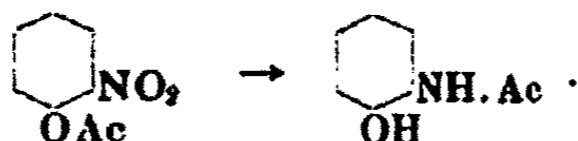
Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die hier beschriebene Dimethylglutaconsäure identisch mit der von F. Henrich durch directe Methylierung des Natriumglutaconsäureesters dargestellten Säure, wenn auch die Angaben über den Schmelzpunkt derselben noch erheblich abweichen. Nach Henrich sintert die Säure bei 123°, sie beginnt zu schmelzen bei 126° und verflüssigt sich vollkommen bei 133°. Vielleicht bringt eine weitere Untersuchung Aufklärung über das eigenthümliche Verhalten dieser Substanz.

308. K. Auwers: Ueber eine Atomwanderung.

[Vorläufige Mittheilung.]

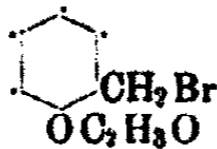
(Eingegangen am 26. Juni.)

Vor Kurzem berichtete Einhorn¹⁾ über eine eigenthümliche Atomwanderung, die bei der Reduction acylierter *o*-Nitrophenole stattfindet. Bei dieser Reaction wandert nämlich der Säurerest von dem Sauerstoffatom in die neu entstandene Amidogruppe:



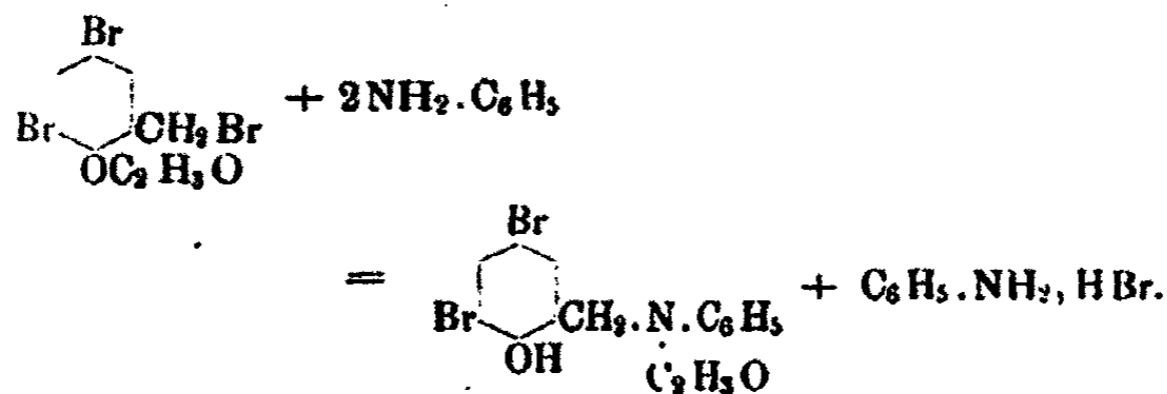
Mit dem Studium einer ganz analogen Reaction bin ich schon seit längerer Zeit beschäftigt.

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über Phenolbromide beobachtete ich, dass bei der Einwirkung von Basen auf Acetylverbindungen von dem Schema



vielfach neben dem Ersatz des Halogenatoms durch den Rest der Base ein Uebertritt des Acetyls vom Sauerstoff an den Stickstoff erfolgt.

Lässt man beispielsweise in benzolischer Lösung auf die Acetylverbindung des Dibrom-*o*-oxybenzylbromids²⁾ bei erhöhter oder gewöhnlicher Temperatur Anilin einwirken, so entsteht das Dibrom-*o*-oxybenzylacetanilid:



Die Constitution des Reactionsproductes, das bei 152° schmilzt, ergibt sich erstens aus seiner Löslichkeit in verdünnten, wässrigen Alkalien, von denen es auch beim Kochen nicht verändert wird; zweitens aus seiner Bildung durch Einwirkung von kaltem oder mässig erwärmtem Essigsäureanhydrid auf Dibrom-*o*-oxybenzylanilin; drittens

¹⁾ Ann. d. Chem. 311, 34.²⁾ Ann. d. Chem. 302, 150.

endlich aus seiner Ueberführbarkeit in eine Diacetylverbindung, die durch Digestion mit alkoholischem Kali in das ursprüngliche Monoacetat zurückverwandelt wird.

Ausserdem wurde die empirische Zusammensetzung des Körpers durch eine Brombestimmung festgestellt.

0.1286 g Sbst.: 0.1210 g AgBr.

$C_{15}H_{15}O_7NBr_2$. Ber. Br 40.10. Gef. Br 40.03¹⁾.

Nach den bisherigen Versuchen findet diese Atomwanderung nur bei *o*-Oxybenzylverbindungen statt, nicht bei den isomeren Meta- und Para-Derivaten. Primäre aromatische Amine scheinen die Umlagerung regelmässig hervorzurufen; secundäre wirken verschieden, indem einzelne die Acetylgruppe abspalten, während andere ohne Nebenreaction die Stelle des Halogenatoms einnehmen.

Weitere Versuche, die den Einfluss der Natur sowohl der einwirkenden Base, wie des Säurerestes auf den Verlauf der Reaction feststellen sollen, sind noch im Gange.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

304. G. v. Knorre: Ueber die Bestimmung des Cers.

(Eingegangen am 25. Juni.)

In einer Arbeit »Ueber die Bestimmung des Cers bei Gegenwart von seltenen Erden« habe ich im Jahre 1897 eine bequeme und rasch ausführbare Methode zur maassanalytischen Bestimmung des Cers beschrieben²⁾, welche auch bei Gegenwart von Thor, Lanthan und Didym zum Ziele führt, sowie eine Bestimmung von Cerioxyd neben Cerooxyd gestattet.

Die Methode beruht darauf, dass die gelb bis orange gefärbten Ceriverbindungen bei Gegenwart freier Säure durch Wasserstoffsuperoxyd glatt zu farblosen Ceroverbindungen reducirt werden, gemäss den Reaktionsgleichungen:



oder



Die vollendete Reduction der Cerdioxydlösung lässt sich leicht durch den Eintritt vollkommener Entfärbung erkennen.

Zur Ausführung des Verfahrens versetzt man dementsprechend die Cerioxydsalzlösung nach vorherigem Ansäuern in der Kälte mit

¹⁾ Die Darstellung und Analyse der Substanz wurde von Hrn. W. Richter ausgeführt.

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 685—688 und S. 717—725.

einer gemessenen Menge von verdünnter Wasserstoffsperoxydlösung von bekanntem Gehalte bis eben vollständige Entfärbung eingetreten ist, und titirt den etwa zugesetzten geringen Ueberschuss von Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumpermanganatlösung zurück.

Im Jahre 1899 hat nun W. André Job¹⁾ genau dasselbe Verfahren beschrieben, ohne indessen auch nur eine einzige Beleganalyse anzuführen und ohne meine 2 Jahr früher erschienene Arbeit zu erwähnen, die ihm offenbar unbekannt geblieben ist.

Ein kleiner, ganz unwesentlicher Unterschied in der von mir und Job vorgeschlagenen Arbeitsweise liegt lediglich darin, dass Letzterer auf das Zurücktitriren mit Permanganat verzichtet und nur mit Wasserstoffsperoxydlösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung titirt.

Um das maassanalytische Verfahren auch für die Bestimmung des Cers in Cerosalzen (bezw. in Gemischen derselben mit Thor-, Lanthan- und Didym-Verbindungen) zur Anwendung bringen zu können, ist es erforderlich, zunächst die Cerosalze quantitativ in Cerverbindungen überzuführen.

Nach einer grösseren Anzahl von Versuchen gelang es mir, ein Verfahren zu ermitteln, welches eine glatte und quantitative Oxydation der Cerosalze ermöglicht und darin besteht, dass man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung der Cerosalze unter Beachtung gewisser Vorichtsmaassregeln mit überschüssigem Ammoniumpersulfat zum Kochen erhitzt.

Selbst sehr verdünnte, mit möglichst wenig Schwefelsäure angesäuerte Cerosalzlösungen färben sich, nach dem Zusatz von Ammoniumpersulfat einige Minuten zum Sieden erhitzt, gelb; es dürfte das eine der schärfsten Reactionen zum Nachweis von Cer sein.

Die Oxydation durch Kochen mit Persulfat hat vor der Probe von W. Gibbs²⁾ den Vorzug, dass sich die Gelbfärbung viel leichter erkennen lässt, weil die Flüssigkeit klar und in derselben kein braunes Bleisuperoxyd suspendirt ist.

Eine wesentliche Bedingung bei der Verwendung von Persulfat zum Oxydiren der Ceroverbindungen ist es, die Lösung nicht etwa mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure anzusäuern; die Ueberschwefelsäure wird nämlich durch viel freie Mineralsäure in der Wärme unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd zersetzt, und Letzteres wirkt auf Cerisalze (wie oben erläutert) reducirend ein.

Die Oxydation wird daher bei der quantitativen Bestimmung des Cers zweckmässig etwa wie folgt vorgenommen:

¹⁾ Compt. rend. 128 [1899], S. 101—102.

²⁾ Oxydation der Ceroverbindungen durch Kochen der mit Salpetersäure versetzten Lösung mit Bleisuperoxyd; vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 3, S. 395.

Die Cerosalzlösung wird zunächst mit möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert¹⁾; darauf fügt man in der Kälte Ammoniumpersulfat hinzu und erhitzt 1—2 Minuten zum Sieden; aladann kühlt man durch Eintauchen in kaltes Wasser auf etwa 40—60° ab, fügt eine neue Portion Persulfat hinzu und erhitzt wiederum einige Minuten zum Sieden; endlich setzt man nach abermaligem Abkühlen auf 40—60° eine dritte Portion Persulfat hinzu und erhitzt nun 10—15 Minuten zum Sieden; dabei ist es zweckmässig, gegen Schluss des Siedens mit etwas mehr verdünnter Schwefelsäure anzusäuern, um das überschüssige Persulfat möglichst vollständig zu zerstören. Zur Oxydation von 0.2—0.3 g Cer genügen etwa 3 g Ammoniumpersulfat; das Salz wird für sich in Wasser gelöst und vor dem erstmaligen Aufkochen etwa die Hälfte, das zweite und dritte Mal je etwa der vierte Theil von der Persulfatlösung der zu oxydirenden Flüssigkeit zugesetzt.

Nach vollständigem Erkalten lässt man zu der nunmehr alles Cer in Form von Cerioxyd enthaltenden Flüssigkeit aus der Bürette verdünnte, titrirte Wasserstoffsuperoxydlösung fliessen bis eben Entfärbung eingetreten ist und titrirt dann den geringen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd sofort mit Permanganat zurück. —

Wie aus den von mir im Jahre 1897 a. a. O. mitgetheilten Beleganalysen hervorgeht, lassen sich in der beschriebenen Weise sehr befriedigende Ergebnisse erzielen, auch bei der Bestimmung relativ kleiner Cermengen neben viel Thorerde; dementsprechend habe ich a. a. O. bereits die Anwendung des Verfahrens zur Untersuchung von Glühkörpern, sowie zur Bestimmung des Cergehaltes in den zum Imprägniren der Gewebe dienenden Fluida u. s. w. beschrieben.

E. Hintz und H. Weber²⁾ haben das von mir ausgearbeitete titrimetrische Verfahren eingehend auf seine Brauchbarkeit und Genauigkeit geprüft und gelangen auf Grund ihrer Versuchsergebnisse zu dem Schluss: »dass man die Cerbestimmung in den Glühkörpern ebenso gut nach den titrimetrischen wie nach der gewichtsanalytischen Methode³⁾ ausführen kann.«

Es lag nahe, zunächst zu versuchen, die Oxydation der Cerosalze nach dem Verfahren von W. Gibbs durch Kochen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd zu bewirken, und das habe ich auch bereits früher gethan (a. a. O., S. 718).

Als Cerosalzlösungen nach Zusatz einer reichlichen Menge von Salpetersäure, sowie von etwas Bleisuperoxyd 5—10 Minuten zum

¹⁾ Indessen darf der Säurezusatz doch nicht so gering bemessen werden, dass beim Sieden etwa basisches Cerisulfat in grösserer Menge ausfällt.

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 37 [1898], S. 103—108.

³⁾ Bezüglich der Letzteren vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem., Bd. 36, S. 676—685.

Sieden erhitzt wurden, ergab sich durch Titration des gebildeten Cerinitrats mit Wasserstoffsperoxyd im Filtrat vom überschüssigen Bleisperoxyd, dass bei den einzelnen Versuchen die folgenden Mengen des in Lösung befindlichen Cerosalzes oxydiert waren (in Procenten): 12.5, 16.0, 19.4, 57.0, 81.6, 85.1, 87.4, 88.0, 93.7, 95.0, 95.8, 96.5, 98.9 pCt. — Aus diesen Versuchen zog ich seiner Zeit den Schluss, dass eine vollständige Oxydation der Cerosalze durch Kochen mit Bleisperoxyd nicht, oder doch niemals mit Sicherheit zu erzielen ist. Wenn auch bei 9 von den 13 mitgetheilten Versuchen über 80 pCt. des vorhandenen Cerosalzes oxydiert worden sind, so erfolgte doch in keinem Falle eine vollständige, quantitative Oxydation; das Maximum des oxydirten Cerosalzes betrug vielmehr 98.9 pCt.

W. Gibbs führt bereits gewisse Umstände an, die eine vollständige Oxydation verhindern sollen, z. B. kann nach seinen Angaben ein grosser Ueberschuss von Bleisperoxyd die gelbe Lösung unter Sauerstoffentwicklung wieder entfärben, ferner soll die Gegenwart von viel Bleinitrat das Eintreten der Gelbfärbung verhindern u. s. w.

Dafür, dass das überschüssige Bleisperoxyd in der That eine grössere oder geringere Menge des gebildeten Cerioxyds wieder zu reduciren vermag, spricht der folgende Versuch.

25 ccm einer Ceriammoniumnitratlösung, enthaltend 0.1395 g Cer, wurden mit Bleisperoxyd und Salpetersäure gekocht; im Filtrat vom Superoxyd liessen sich durch Titration mit Wasserstoffsperoxyd und Permanganat nur noch 0.1286 g Cer in Form von Cerioxyd nachweisen; 7.8 pCt. der Ceriverbindung sind demnach reducirt worden.

Infolge der ungünstigen Ergebnisse bei der Oxydation mit Bleisperoxyd wurde seiner Zeit versucht, die Ueberführung der Cero- in Ceri-Verbindungen auf elektrolytischem Wege zu bewirken; es gelang indessen auch hierbei nicht über 90.9 pCt. des in Lösung befindlichen Cerosalzes zu oxydiren (vergl. darüber die Angaben a. a. O.); endlich gelang es, wie bereits oben erwähnt ist, in dem Ammoniumpersulfat ein Oxydationsmittel aufzufinden, welches unter Innehaltung der genannten Versuchsbedingungen eine glatte und quantitative Oxydation der Ceroverbindungen gestattet.

Nun will Job (a. a. O.) gefunden haben, dass die Oxydation mit Bleisperoxyd quantitativ verläuft und augenblicklich eintritt, wenn man die Cerosalzlösung in der Kälte mit Bleisperoxyd bei Gegenwart eines Ueberschusses von starker Salpetersäure behandelt.

Nach Job lässt sich dementsprechend der Gehalt einer Lösung an Cersalz sehr rasch und genau ermitteln, wenn man zur kalten Lösung einen grossen Ueberschuss von Salpetersäure fügt, nach Zusatz von Bleisperoxyd umschüttelt, filtrirt und im Filtrat das gebildete Cerioxyd mit verdünntem Wasserstoffsperoxyd titrirt.

Um diese Angaben Job's zu prüfen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Angewandt wurden dabei je 20 ccm einer Ceriammoniumnitratlösung, enthaltend 0.4702 g Cer; die abgemessenen Proben wurden nach dem Ansäuern mit etwas Salpetersäure durch Zusatz einiger Cubikcentimeter 2-procentiger Wasserstoffsperoxydlösung reducirt, der Ueberschuss des Reductionsmittels durch Kochen zerstört und darauf nach dem Erkalten der Flüssigkeit und Hinzufügen reichlicher Mengen von Salpetersäure die Oxydation mit Bleisuperoxyd unter den folgenden Versuchsbedingungen vorgenommen.

a) Nach Zusatz von 50 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 (ca. 19 g HNO_3) sowie von 5 g Bleisuperoxyd, wurde in der Kälte etwa 5 Minuten geschüttelt und darauf im Filtrate vom überschüssigen Bleisuperoxyd das gebildete Cerosalz durch Titration mit Wasserstoffsperoxyd ermittelt.

74.4 pCt. des in Lösung befindlichen Cerosalzes erwiesen sich als oxydirt.

b) Operirt wie sub a, nur mit dem Unterschiede, dass die doppelte Menge von Salpetersäure (100 ccm vom spec. Gewicht 1.2; ca. 38 g NO_3H) zugesetzt. ferner nach 5 Minuten langer Einwirkung des Superoxyds die Flüssigkeit im Messkolben auf 250 ccm verdünnt wurde und nach Filtration durch ein trocknes Filter die Bestimmung des gebildeten Cerosalzes in einem aliquoten Theile des Filtrates (200 ccm) erfolgte.

Oxydirt 77.6 pCt. des Cerosalzes.

c) Ausführung wie sub b, aber mit 50 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 (ca. 45 g NO_3H) versetzt. Die Flüssigkeit wurde bei Einwirkung des Superoxyds heiss. Oxydirt 89.8 pCt.

d) Gearbeitet wie sub b, nur wurden nicht 5 g Bleisuperoxyd mit einem Mal zugefügt, sondern kleine Mengen des Oxydationsmittels wurden allmählich unter Umschütteln hinzugegeben, bis schliesslich ein kleiner Ueberschuss an Superoxyd vorlag.

Oxydirt 81.9 pCt. vom vorhandenen Cerosalz.

In keinem Falle konnte demnach in der Kälte durch Bleisuperoxyd eine vollständige Oxydation erzielt werden, und ich vermag in Folge dessen die betreffende Angabe Job's nicht zu bestätigen.

Leider fehlt in der Arbeit Job's nicht nur jede Beleganalyse, sondern er macht auch gar keine näheren Angaben über die bei der Oxydation zu verwendende Menge des Salpetersäure-Ueberschusses, die Concentration der Lösungen, die Menge des Bleisuperoxyds u. s. w. — Jedenfalls konnte bei den von mir unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen a bis d in der Kälte, ebenso wie bei den zahlreichen früheren Versuchen in der Siedehitze in keinem Falle eine vollständige Oxydation bewirkt werden.

Ich hielt es bei der Controlle der Angaben Job's nicht für erforderlich, das Bleisuperoxyd längere Zeit als fünf Minuten einwirken zu lassen, da Job betont, dass die Oxydation augenblicklich erfolgt; dass übrigens bei längerer Einwirkung des Superoxyds kaum günstigere

Ergebnisse zu erwarten sind, zeigt ein 1897 ausgeführter Versuch, bei welchem das überschüssige Bleisuperoxyd erst nach 18-stündigem Stehen in der Kälte abfiltrirt und nur 16 pCt. des vorhandenen Cerosalzes oxydirt worden waren. — Einen noch grösseren Salpetersäure-Ueberschuss als im Versuch c anzuwenden, erschien mir ferner insofern nicht angebracht, als schon bei den dort angewendeten Mengenverhältnissen die Flüssigkeit auf Zusatz von Bleisuperoxyd heiss wurde und Job gerade in der Kälte oxydiren will.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd bringt endlich den Nachtheil mit sich, dass das Peroxyd bei Beginn der Filtration fast immer durch das Filter läuft; allerdings gelingt es schliesslich, klare, gelbe Filtrate zu erzielen, wenn man die trübe Flüssigkeit ein- oder zwei-mal wieder auf das Filter bringt.

Aus den angeführten Gründen ist nach meinem Ermessen die von mir vorgeschlagene Oxydation der Ceroverbindungen mit Persulfat sowohl für qualitative als auch für quantitative Zwecke der Oxydation mit Bleisuperoxyd vorzuziehen.

Charlottenburg, 23. Juni 1900.

305. F. Mabl und F. Tiemann: Ueber Zersetzungsproducte des Campherimins.

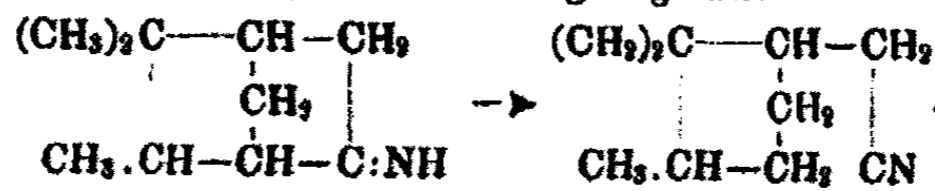
(Eingegangen am 22. Juni.)

Die gut getrockneten Salze des Campherimins erleiden, auch bei längerem Aufbewahren, keine Veränderungen. Ihre wässrigen Lösungen zersetzen sich jedoch nach und nach, besonders wenn sie freie Säure enthalten, unter Bildung von Campher und Ammoniak.

Freies Campherimin ist dagegen sehr zur Zersetzung geneigt. Wie wir schon früher zeigten¹⁾, lässt es sich zwar im Dampfstrom destilliren, versucht man aber die freie Base im luftverdünnten Raum unter Anwendung einer Capillare, durch die Luft gesaugt wird, überzusieden, so destillirt sie nur im Beginne der Operation unverändert über. Beim weiteren Verlauf und namentlich gegen Ende des Versuchs zeigen sich verschiedene Zersetzungsproducte. Das dabei in grösster Menge auftretende ist ein Nitril, welches wir anfangs für Campholennitril hielten. Es zeigte sich jedoch später, dass es sich in mancher Beziehung davon unterschied, weshalb wir es als eine dankbare Aufgabe betrachteten, die Entstehung und die Eigenschaften des neuen Nitrils zu erforschen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2809.

Es war denkbar und wurde durch die Untersuchung bestätigt, dass sich aus dem Campherimin durch einfache Umlagerung der Atome und Öffnen des einen Ringes, ein Dihydrocampholennitril bildet, wie es durch folgendes Schema gezeigt wird:



Es wurde jedoch festgestellt, dass durch 5–6-stündiges Erhitzen des Campherimins auf 250° im Einschlussrohr nur Spuren des Nitrils entstanden, während sich reichliche Mengen von Ammoniak gebildet hatten.

Da sich das Campherimin auch bei gewöhnlichem Druck, ohne dass Nitril auftrat, übersieden liess, so war die Annahme naheliegend, dass die Bildung von Nitril aus Campherimin der gleichzeitigen Einwirkung von Wärme und Luft zuzuschreiben sei. Diese Voraussetzung wurde durch den folgenden Versuch bestätigt.

Vermittelst der Wasserstrahlpumpe wurde unter Anwendung einer Capillare Luft durch frisch bereitetes, nicht destilliertes Campherimin gesaugt, welches sich auf siedendem Wasserbade in einem Rundkolben befand, an dessen Hals ein weites aufsteigendes Rohr seitlich angeschmolzen war. Dieses Seitenrohr war mit einem langen, mit Bimssteinstücken gefüllten Rückflusskühler verbunden, dessen oberes Ende vermittelst einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre in einer Alkohol enthaltenden Waschflasche mündete. Ein zweites, gleichfalls etwas Alkohol enthaltendes Waschgefäss, an welchem die Saugpumpe befestigt war, vollendete die Vorrichtung.

Nach acht- bis zehn-stündiger Dauer wurde die Operation unterbrochen. Im Kühlrohr hatte sich ein fester Körper angesetzt, der mit verflüchtigtem Nitril befeuchtet war und als Campher, gemischt mit dem später zu beschreibenden Dihydrocampholensäureamid, erkannt wurde. Ein Theil des Kolbeninhalts war trotz sorgfältigster Rückflusskühlung bis in die Waschflaschen gelangt. Ihr Inhalt wurde mit dem des Siedekolbens vereinigt und mit verdünnter Salzsäure von etwas unverändertem Imin befreit. Nach Entfernung der Säure durch Waschen mit Wasser und stark verdünnter Natronlauge hinterblieb ein Oel, aus dem durch Wasserdampf das Nitril übergetrieben wurde. Die Ausbeute betrug etwa 40 pCt. vom Gewichte des angewandten Imins. Aus den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Antheilen liess sich durch Extraction mit Aether und Fractionirung im Vacuum noch eine andere Substanz, ein Ketonitril, und zwar Isopropylheptanon-säurenitril, gewinnen. Beim Durchsaugen von Luft durch erwärmtes Campherimin waren also entstanden: Campher, Dihydrocampholennitril, Dihydrocampholensäureamid und Isopropylheptanonsäurenitril.

Dihydrocampholennitril.

Das so erhaltene Nitril lässt sich bei gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung destilliren, wobei die Hauptmenge zwischen 230–235° übergeht. Bei einer nochmaligen Destillation siedete es constant bei 225–228°.

$C_{10}H_{17}N$. Ber. C 79.47, H 11.26, N 9.27.

Gef. » 79.99, » 11.20, » 9.72.

$d = 0.90904$,

$n_D = 1.46108$,

Molekularrefraction = 45.60 (ber. = 45.78).

Das Dihydrocampholennitril dreht im 10 cm-Rohr die Polarisationsebene 28°53' nach rechts. Brom wird nicht addirt, wohl aber unter Entwicklung von Bromwasserstoff absorbiert. Durch Sieden mit alkoholischer Kalilauge lässt es sich nur langsam verseifen.

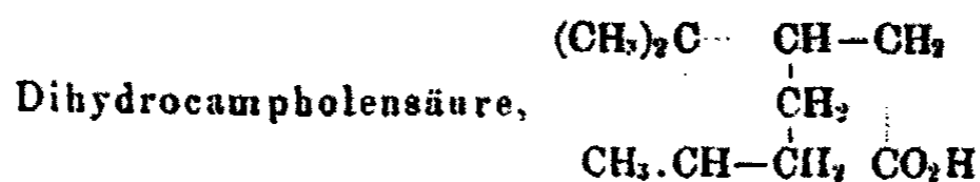
Dihydrocampholenamid.

Diese Substanz, welche man in geringer Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des Dihydrocampholennitrils erhält, stellt man aus demselben durch unvollständige Verseifung mit alkoholischer Kalilauge dar. Beim Vermischen der Verseifungsflüssigkeit mit Wasser scheidet sich das Amid in krystallinischen Blättchen ab, welche an der Saugpumpe abfiltrirt und dann aus Essigester umkrystallisirt werden.

Das so gereinigte Amid schmilzt glatt bei 143°, ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aether und Essigsäure, aber schwer löslich in Ligroin. Eine Lösung von 1 g Substanz in 9 g absolutem Alkohol dreht die Polarisationsebene im 10 cm-Rohr 2.5° rechts. Zur Analyse muss es längere Zeit bei 105° getrocknet werden, da es mit grosser Hartnäckigkeit geringe Antheile von Wasser zurückhält.

$C_{10}H_{19}NO$. Ber. C 71.00, H 11.24, N 8.28.

Gef. » 70.78, 71.20, » 11.78, 11.80, » 8.00.



Diese Säure erhält man bei vollständiger, durch langes Sieden mit alkoholischer Kalilauge bewirkter Verseifung des Nitrils oder Amids. Die alkalische, durch Ausäthern von indifferenten Bestandtheilen befreite Flüssigkeit wird angesäuert und das dadurch abgesetzene Oel in Aether aufgenommen. Es empfiehlt sich, die Säure zuerst durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die durch Magnesiumsulfat gut getrocknete ätherische Lösung als Ammoniumsalz zu fällen und daraus nach genügendem Auswaschen mit Aether die Säure wieder frei zu machen. Diese Säure siedet bei 22 mm fast

constant bei 160° und lässt sich alsdann auch unter gewöhnlichem Druck bei 258° unverändert überdestilliren. Die Dihydrocampholensäure ist ein farbloses Oel, mit Wasserdampf flüchtig, aber nur in ganz geringer Menge in Wasser löslich. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgenommen. Sie dreht im 10 cm-Rohr den polarisirten Lichtstrahl 28°26' nach rechts. Ihr Ammoniumsalz giebt mit Blei- und Kupfer-Acetat in Wasser unlösliche Niederschläge. Silbernitrat erzeugt einen voluminösen Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser etwas löst, beim Erkalten aber wieder herausfällt. Auch mit Calciumchlorid entsteht ein starker Niederschlag, ein etwas geringerer mit Chlorbaryum, letzterer auch nur in concentrirten Lösungen. Magnesiumsulfat bewirkt keine Fällung.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 70.58, H 10.59. .

Gef. » 70.31, » 10.32.

$d = 0.98048,$

$n_D = 1.46277,$

Molekularrefraction = 47.73 (ber. = 47.74).

Dass keine doppelte Bindung vorhanden ist, geht auch aus dem Verhalten der Substanz gegen Brom hervor. Dasselbe reagirt in Chloroformlösung erst nach längerer Zeit auf die Säure, wobei Bromwasserstoff frei wird. Dagegen wird verdünntes Permanganat durch eine alkalische Auflösung der Säure ziemlich rasch entfärbt.

Dihydrocampholensäureäthylester.

10 g Säure wurden mit 100 ccm 3-procentiger alkoholischer Salzsäure drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus der mit Wasser verdünnten, mit Natriumcarbonat neutralisirten Flüssigkeit wird der Ester mit Aether ausgeschüttelt, getrocknet und destillirt. Er siedet bei 230°, dreht die Polarisationssebene im 10 cm-Rohr 25°33' nach rechts und ist ein Oel von obstartigem Geruch.

$C_{12}H_{20}O_2$. Ber. C 72.72, H 11.11.

Gef. » 72.61, » 11.11.

Die Dihydrocampholensäure ist wahrscheinlich identisch mit der von Guerbet¹⁾ beschriebenen Isocampholsäure. Die Eigenschaften der von Guerbet beschriebenen Verbindung weichen nur durch die Angabe des Drehungswinkels ab, der +24°38' notirt ist, während wir +28°46' beobachteten.

Abbau der Dihydrocampholensäure.

Bei unseren Versuchen die geeignete Menge Permanganat zum Abbau der Dihydrocampholensäure zu finden, zeigte es sich, dass bei Anwendung von 2 Theilen Permanganat auf 1 Theil Säure die besten

¹⁾ Compt. rend. 119, 278—280; diese Berichte 27, R. 667.

Resultate erzielt wurden. Beispielsweise wurden 50 g Säure in 50 ccm Kalilauge und 4 L Wasser gelöst und dazu eine Auflösung von 50 g Permanganat in 1 L Wasser unter fortwährendem Umrühren eingetropft. Anfangs trat rasche Entfärbung ein; dieselbe verlangsamte sich jedoch nach und nach, sodass es voller 24 Stunden zur völligen Reduction des Permanganates bedurfte. Alsdann wurde eine zweite Portion von 50 g Permanganat in 1 L Wasser hinzugefügt, die erst nach mehrstündigem Stehen reducirt war. Die vom Manganschlamm getrennte farblose Lösung wurde unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Nach Entfernung des Aethers wurde der Rückstand mit Wasserdampf behandelt, wobei neben Essigsäure unveränderte Dihydrocampholensäure, identificirt durch Siedepunkt und Polarisation, überging. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige, stark saure Rückstand wurde mit Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht. Der filtrirten, durch Eindampfen eingedampften Lösung konnten durch Aether geringe Mengen von ölig-schmierigen Substanzen entzogen werden. Nach Entfärbung der Calciumsalz-Lösung durch Thierkohle wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach achttägigem Stehen hatten sich in dem von Aether befreiten Rückstand zahlreiche Krystalle abgeschieden, welche von der syrupösen Masse abgesaugt, auf Thon gestrichen und mit etwas kaltem Essigester abgewaschen wurden. Durch Umkrystallisiren zuerst aus siedendem Essigester, dann aus Wasser wurden Krystalle vom Schmp. 175° erhalten, welche unter dem Mikroskop als schiefe rhombische Tafeln erschienen. Dieselben lösen sich, wenn völlig rein, in kaltem Chloroform fast garnicht, in siedendem nur wenig auf. Wasserfreier Aether nimmt sie etwas leichter auf.

Kupferacetat erzeugt in der wässrigen Lösung keinen Niederschlag.

Zur Analyse muss man die Substanz längere Zeit bei 130° trocknen, zur Entfernung des hartnäckig anhaftenden Wassers.

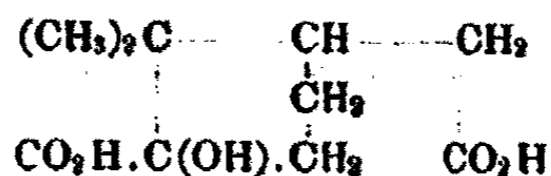
$C_{10}H_{16}O_5$. Ber. C 55.55, H 7.40.
Gef. » 55.78, 55.94, » 7.39, 7.52.

Aus der Analyse sowie der Titration ergibt sich, dass die Substanz eine zweibasische Oxysäure ist.

Bei der Titration verbrauchten 0.2339 g Säure 21.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge statt 21.65 ccm, die theoretisch für eine zweibasische Säure der Formel $C_{10}H_{16}O_5$ erforderlich sind. Ein mehrstündiges Sieden mit überschüssigem Natron und Zurücktitriren mit Schwefelsäure brachte keine Aenderung hervor.

Die Säure $C_{10}H_{16}O_5$ giebt weder ein Semicarbazon noch ein Bromphenylhydrazon und reducirt auch nicht Fehling'sche Lösung. Sie ist daher keine Aldehyd- oder Keton-Säure, sondern eine Oxysäure. Dementsprechend und im Einklang mit den durch die Analyse

erhaltenen Zahlen, halten wir dafür, dass sich die Constitution dieser Säure durch das folgende Schema ausdrücken lässt:



Wenn die Entstehung einer solchen Säure nicht von vornherein zu erwarten war, so ist doch ein derartiger Oxydationsverlauf nicht ohne Analogon. Tertiär gebundene Wasserstoffatome, lassen sich nach den Untersuchungen von R. Meyer¹⁾, sowie von Fittig und Bredt²⁾ durch Permanganat leicht hydroxyliren. Auf solche Weise entsteht aus der Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}$ der Dihydrocampholensäure die Gruppe $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$. Bei der weiteren Oxydation, die von Bredt mit Salpetersäure³⁾ ausgeführt wurde, wird nicht das hydroxylirte Kohlenstoffatom angegriffen, sondern die Methylgruppe zur Carboxylgruppe oxydirt. Dass ein derartiger Oxydationsverlauf auch durch Permanganat unter Umständen bewirkt werden kann, ist daher nicht unwahrscheinlich. Immerhin war es zur Begründung der obigen Formel nöthig, die weiteren, durch stärkere Oxydation entstehenden Abbauprodukte zu studiren.

Bei einem Versuch, mit Salpetersäure weiter zu oxydiren, stellte es sich heraus, dass die Säure gegen Salpetersäure beständig war, was auch für obige Formel spricht.

Eine Oxydation mit Beckmann'scher Mischung erwies sich jedoch erfolgreich: 2 g Säure, in wenig Wasser vertheilt, wurden mit einer erkalteten Lösung von 3.63 g Kaliambichromat und 5.23 g Schwefelsäure in 24 ccm Wasser versetzt. In der Kälte zeigte sich keine Einwirkung, bei gelindem Erwärmen trat jedoch lebhafte Gasentwicklung auf. Die Oxydation verlief innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde in der Hauptsache und wurde durch weiteres halbstündiges Kochen der Lösung gänzlich zu Ende geführt. Nachdem noch Wasserdampf hindurch geleitet war, wurde ausgeäthert. Nach Verdunstung des Aethers hinterblieb eine krystallinische Substanz, welche, auf Thon getrocknet und aus Essigester und Ligroin umkrystallisirt, bei 158—159° schmolz. Ihre wässrige Lösung giebt mit Kupferacetat ein schwer lösliches, krystallinisches Kupfersalz. Aus einer Ammoniumsalzlösung der Säure fällt Calciumchlorid ein in Essigsäure leicht lösliches Calciumsalz. Da die Säure vom Schmp. 158—159° sich als unrein erwies, wurde sie in das Kupfersalz übergeführt und daraus wieder

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 234; 220, 1.

²⁾ Ann. d. Chem. 208, 59.

³⁾ Bredt, diese Berichte 14, 1780; 15, 2818; 32, 3661.

abgeschieden. Sie schmolz dann scharf bei 170° und erwies sich hierdurch, sowie durch die Titration und die Analyse als Isocamphonsäure, wodurch die obige Formel der Dihydrocampholensäure wie auch die ihres ersten Abbauproductes bewiesen ist.

Titration: 0.1006 g Säure verbrauchten 13.9 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge, theoretisch: 13.84 ccm.

$C_9H_{14}O_6$. Ber. C 49.54, H 6.42.
Gef. » 49.83, » 6.34.

Aus der bei der Oxydation der Dihydrocampholensäure mit Permanganat entstandenen syrupförmigen Masse, aus welcher sich die bei 175° schmelzende Säure $C_{10}H_{16}O_6$ abgeschieden hatte, gelang es noch eine andere Säure $C_{10}H_{14}O_6$ zu isoliren. Nachdem die syrupförmige Masse auf dem Wasserbad möglichst eingedampft war, wurde sie mit Chloroform mehrmals ausgekocht. Der von diesem Lösungsmittel nicht aufgenommene Rückstand wurde, nach sorgfältiger Entfernung des Chloroforms, in wenig Essigester gelöst und etwas Ligroin zugefügt. Schon nach einigen Tagen hatten sich harte Krystallrinden abgeschieden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren, erst aus Essigester und Ligroin, dann aus Aether und Ligroin wurden sie in Form rhombischer Prismen erhalten, welche scharf bei 198° schmolzen.

Analyse der bei 107° getrockneten Substanz.

$C_{10}H_{14}O_6$. Ber. C 52.17, H 6.09.
Gef. » 52.48, » 6.19.

Sie ist eine zweibasische Säure, wie aus der Titration hervorgeht. 0.1653 g verbrauchten 14.45 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge, statt 14.37 ccm, nach der Theorie berechnet.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, Aether, etwas schwerer in Essigester und in ganz reinem Zustande fast unlöslich in Chloroform. In unreinem Zustande wird sie von Chloroform etwas reichlicher aufgenommen.

Diese Säure $C_{10}H_{14}O_6$ lässt sich auch aus der Säure $C_{10}H_{16}O_6$ durch weiteres Oxydiren mit Permanganat darstellen. 4 g der Säure $C_{10}H_{16}O_6$ wurden mit einer Lösung von 4 g Permanganat in 200 ccm Wasser bis zur völligen Entfärbung geschüttelt. Aus der filtrirten Flüssigkeit liess sich durch Abdampfen, Ansäuern und Ausäthern eine Säure gewinnen, welche, durch Ueberführung in ihr Calciumsalz gereinigt, sich nach dem Umkrystallisiren aus Essigester und Ligroin als die Säure $C_{10}H_{14}O_6$ erwies. Leider war die Ausbeute an dieser Säure stets so gering, dass es nicht möglich war, noch weitere Versuche damit zu machen. Es wurde zwar versucht, ein Gramm gut krystallisirter Säure mit Beckmann'scher Mischung zu oxydiren. Das dabei erhaltene Product gab mit Kupferacetat einen Niederschlag, der beim Zersetzen eine bei 150° schmelzende Säure lieferte. Die-

selbe konnte nicht weiter gereinigt und analysirt werden, sodass nur vermuthet werden kann, dass Dimethyltricarbaldehyd vorlag, welche rein bei 156—158° schmilzt.

Oxydation der Dihydrocampholensäure durch Salpetersäure.

10 g Dihydrocampholensäure wurden mit einer Mischung von 30 g verdünnter und 70 g concentrirter Salpetersäure bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe gekocht, wozu es circa 6 Stunden bedurfte. Die Salpetersäure wurde alsdann unter Wasserzusatz abgeraucht. Nach dem Erkalten war der Rückstand vollkommen erstarrt. Er wurde abgesaugt und auf Thon getrocknet. Aus Essigester umkrystallisirt, bildete diese Substanz harte, bei 170° schmelzende Krystalle. Dieselben erwiesen sich durch ihre Eigenschaften, Löslichkeit, Kupfersalz und Analyse identisch mit Isocamphoronsäure¹⁾.

$C_9H_{14}O_6$. Ber. C 49.54, H 6.42.
Gef. » 49.61, » 6.63.

Bei der Titration verbrauchten 0.3298 g 45 ccu $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge, was mit der theoretisch erforderlichen Menge übereinstimmt.

5-Isopropylheptanon-2-nitril-7 (Ketonitril).

Zugleich mit dem Dihydrocampholennitril bildet sich bei der Zersetzung des Campherimins noch ein Ketonitril, welches sich aus den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Antheilen der Campherimin-Zersetzungsproducte durch Ausäthern und fractionirte Destillation im Vacuum gewinnen lässt. Das noch nicht destillirte Rohproduct ist ein Syrup, in welchem sich auch nach langem Stehen keinerlei Krystallisation zeigt. Es gelingt jedoch leicht, durch Destillation im luftverdünnten Raum einen unter 32 mm Druck zwischen 174—180° siedenden öligen Körper von einer im Kolben zurückbleibenden harzigen Masse zu trennen. Zur völligen Reinigung wurde das Ketonitril in das Semicarbazon übergeführt und daraus durch verdünnte Schwefelsäure wieder abgeschieden. Es siedete dann constant unter 16 mm Druck bei 157°.

$C_{10}H_{17}NO$. Ber. C 71.85, H 10.18, N 8.38.
Gef. » 71.75, » 10.24, » 7.85, 8.22.

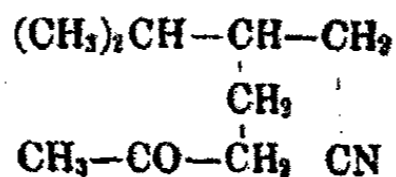
$d = 0.9402$ bei 23°.

$n_D = 1.45129$.

Molekularrefraction = 47.83 (ber. = 48.07).

¹⁾ Der Schmelzpunkt der Isocamphoronsäure, den Tiemann und Semmler bei 166—167° angeben, wurde neuerdings etwas höher, nämlich bei 170°, beobachtet. (Diese Berichte 28, 1352.)

Das Isopropylheptanonitril ist eine farblose Flüssigkeit. Es reducirt zwar verdünnte Permanganatlösung, addirt jedoch kein Brom. Mit unterbromigsaurem Natrium reagirt es unter Abspaltung von Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff, woraus sich die Existenz einer Ketomethylgruppe ergibt. Aus den Eigenschaften und der Analyse lässt sich die folgende Formel für das Ketonitril ableiten:



Semicarbazon des Isopropylheptanonitrils.

Man erhält diese Verbindung sehr leicht durch Vermischen von 40 Theilen Ketonitril, in wenig Alkohol vertheilt, mit einer Lösung von 33 Theilen Semicarbazidchlorhydrat und 41 Theilen Natriumacetat. Die Bildung des Semicarbazons beginnt fast augenblicklich und ist nach 24 Stunden vollendet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigester ist der Schmelzpunkt des Semicarbazons 135°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$. Ber. C 58.98, H 8.98, N 25.00.
Gef. » 59.06, » 8.88, » 24.58.

Verseifung des Ketonitrils.

5 g reines Ketonitril wurden während drei Stunden mit einer alkoholischen Lösung von 9 g Kali in lebhaftem Sieden erhalten. Aus der erkalteten, mit Wasser verdünnten Flüssigkeit schieden sich Krystalle ab, welche wir anfangs für ein durch unvollständige Verseifung gebildetes Amid hielten, bis die Analyse ergab, dass es ein Isomeres des Ketonitrils war. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in quadratischen Tafeln und hohlen Octaëdern, ähnlich den Kochsalz-Krystallen. Beim Trocknen verflüchtigt sich diese Substanz schon bei einer Temperatur von 98°. Sie lässt sich leicht sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Rasch erhitzt, schmilzt sie bei 127°. In Eisessig gelöst, entfärbt sie fast augenblicklich Permanganatlösung.

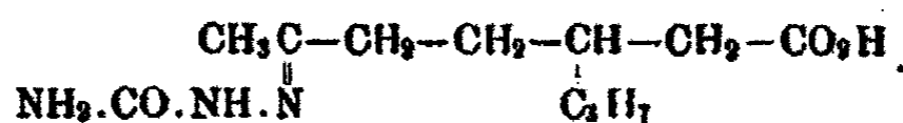
$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$. Ber. C 71.85, H 10.18, N 8.38.
Gef. » 71.85, » 10.16, » 8.18.

Diese Substanz hat schwach basische Eigenschaften; sie löst sich in verdünnten Mineralsäuren und lässt sich daraus durch Alkali unverändert wieder abscheiden. Die concentrirte, schwach salzsaure Lösung giebt nicht mit Platinchlorid, wohl aber mit Goldchlorid ein gelbes Doppelsalz. Sie bildet ein Semicarbazon vom Schmp. 214°.

Löst man diese Substanz in einem Ueberschuss von Säure und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, so beginnt sich alsbald ein gelbliches Oel abzuscheiden von ketouartigem, stark an Carvon erinnerndem Geruch. Dieses bildet mit Semicarbazid-Lösung ein Semi-

carbazon, das bei 154° schmilzt und deshalb vielleicht das Semicarbazon des *i*-Carvons sein könnte (Baeyer, diese Berichte 28, 640). Eine Analyse wurde nicht ausgeführt.

Neben dem Körper vom Schmp. 127° entsteht durch die Verseifung des Ketonitrils auch eine Ketomonocarbonsäure, welche ein bei 158° schmelzendes Semicarbazon bildet, das sich durch folgende Formel veranschaulichen lässt:



$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 54.32, H 8.67, N 17.28.
Gef. » 54.33, » 8.89, » 17.16.

Abbau des Isopropylheptanonitrils mittels Oxydation durch Permanganat.

Zu 4.2 g Isopropylheptanonitril wurde tropfenweise eine Auflösung von 8 g Permanganat in 800 ccm Wasser unter fortwährendem Umrühren hinzugefügt. Durch Eiskühlung wurde zunächst eine Temperatur-Erhöhung vermieden. Die anfangs rasch vor sich gehende Reduction musste zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Die abfiltrirte, unter Einleiten von Kohlensäure eingeengte Flüssigkeit hinterliess, nach Ansäuerung mit Schwefelsäure und Ausäthern, einen Rückstand, aus welchem sich, nach vorherigem Abblasen von gebildeter Essigsäure mittels Wasserdampf, feine Krystallradeln abschieden; dieselben wurden mit Wasser aufgenommen und die stark saure Lösung mit Calciumcarbonat gesättigt. Nachdem daraus durch Aether die schmierigen Bestandtheile entfernt waren, wurde die Lösung mit Thierkohle entfärbt und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Der Aetherrückstand, eine Nitrilsäure, wurde mit alkoholischem Kali verseift, worauf der Lösung nach Hinzufügen eines Ueberschusses von Schwefelsäure die gebildete Dicarbonsäure durch Aether entzogen werden konnte. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte dieselbe nach einiger Zeit krystallinisch. Auf Thon getrocknet und zweimal aus Essigester unter Zusatz von etwas Ligroin unkrystallisirt, schmolzen die Krystalle bei 102.5°. Dieselben waren leicht löslich in Wasser und gaben mit Bleiacetat in der Kälte einen weissen Niederschlag. Kupferacetat erzeugte in der wässrigen Lösung erst beim Sieden eine krystallinische Fällung.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 55.17, H 8.05.
Gef. » 54.94, » 8.11.

Es lag also Isopropylglutarsäure vor, deren Bildung, der Theorie nach, erwartet werden musste und die Richtigkeit der für das Ketonitril aufgestellten Formel beweist.

Beim vorläufigen Abschluss dieser Arbeit sagt der Verfasser, auch im Namen seines verstorbenen Freundes, des Hrn. Geh. Rathes Tiemann, den HHrn. Dr. M. Kerschbaum und Dr. H. Tigges herzlichsten Dank für ihre allezeit bereitwillige Unterstützung.

Berlin, den 24. Mai 1900.

306. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol.

(Eingegangen am 25. Juni).

Eine Reihe theilweise schon publicirter Beobachtungen lässt deutlich erkennen, dass die Molekel der aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe (Nitrosoaryle) eine labile, energiereiche Atomcombination darstellt, welche sich unter der Einwirkung der verschiedenartigsten Reagentien in Gebilde stabileren Charakters umformt. Das Nachfolgende enthält weitere Belege für diese Behauptung.

Wässrige Natronlauge wirkt in der Wärme sehr rasch, in der Kälte erheblich langsamer auf Nitrosobenzol ein. Als Zersetzungsproducte werden folgende Substanzen erhalten:

- | | |
|-----------------------------|--|
| 1. Azoxybenzol, | 7. Säure $C_{12}H_{10}N_2O$, Schmp. 82.5—83°, |
| 2. Nitrobenzol, | 8. „ $C_{12}H_{10}N_2O_2$, „ 75.5—76°, |
| 3. Anilin, | 9. „ $C_{12}H_{10}N_2O_2$, „ 156.5°. |
| 4. <i>p</i> -Nitrosophenol, | 10. „ $C_{12}H_{10}N_2O_2$, „ 108—108.5°, |
| 5. Orthoamidophenol, | 11. Blausäure. |
| 6. Paraamidophenol, | 12. Ammoniak, |

ausserdem eine Reihe anderer Stoffe (z. B. ein neutraler Körper vom Schmp. 242°, eine mit Dampf flüchtige, diazotirbare, in weissen Nadeln krystallisirende Base etc.), deren Menge eine nähere Untersuchung nicht zuließ.

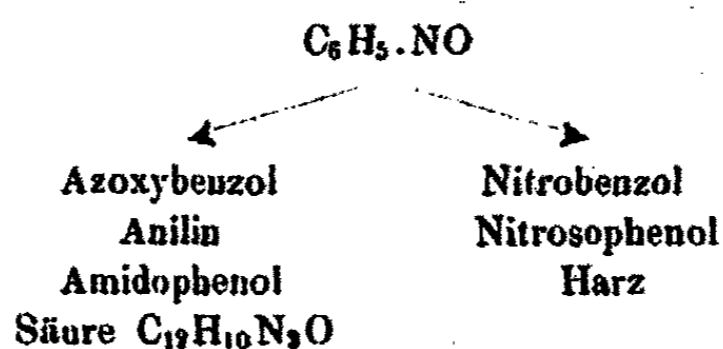
Azoxybenzol ist unter allen Umständen das Hauptproduct der Reaction; neben ihm finden sich die zahlreichen anderen Substanzen obiger Tabelle vor, deren Bildung, was Art und Menge betrifft, von der Versuchstemperatur abhängt. Vollzieht sich die Reaction bei 100° und daher rasch, so entstehen sehr erhebliche Mengen Nitrobenzol und von sauren Körpern fast nur die unter 7—10 angeführten; findet die Wechselwirkung zwischen Nitrosobenzol und Natron dagegen bei Zimmertemperatur und daher langsam statt, so tritt die Menge des Nitrobenzols vollständig zurück und an seiner Stelle findet sich das isomere *p*-Nitrosophenol; die genannten vier Säuren entstehen in diesem Fall in so winzigem Betrage, dass sie nicht einmal mit Sicher-

heit identificirt werden konnten. Anilin und die Amidophenole treten stets ganz accessorisch auf, sodass sie überhaupt nur bei Versuchen grösseren Maassstabes nachgewiesen werden können.

Harzbildung ist unter keinen Umständen zu vermeiden; es ist auffallend, wie ausserordentlich viel reichlicher dieselbe ist, wenn der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur (langsam), als wenn er bei 100° (rasch) ausgeführt wird.

In Bezug auf das Wesen der Reaction habe ich mir folgende Ansichten gebildet:

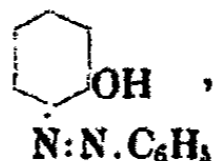
Dieselbe besteht zur Hauptsache in gegenseitig sich ergänzenden Reductions- und Oxydations-Processen, deren Resultate einerseits im Azoxybenzol (Anilin, Amidophenol, Säure $C_{12}H_{10}N_2O$), andererseits im Nitrobenzol, *p*-Nitrosophenol und den schon erwähnten harzigen Materien vorliegen.



Dass die stets nur spurenweise auffindbaren Amidophenole als Isomerisationsproducte primär erzeugten Phenylhydroxylamins zu betrachten sind, ist nicht unwahrscheinlich, da die Reaction $C_6H_5.NH.OH \longrightarrow C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagdown \\ OH \end{smallmatrix}$, in ganz geringem Maasse auch in neutraler oder alkalischer Lösung stattfinden kann.

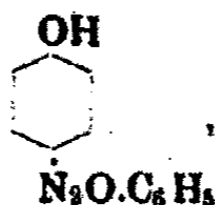
Das Auftreten der unter 4–10 namhaft gemachten Stoffe zeigt intramolekulare Sauerstoffverschiebungen an, welche die Bildung von Phenolen zur Folge haben. Leider tritt diese Art der Zersetzung des Nitrosobenzols gegenüber der Bildung von Azoxy- und Nitrobenzol so sehr in den Hintergrund, dass das Nitrosobenzol pfundweise geopfert werden musste, um einen Einblick in die Natur jener sauren Reactionsproducte zu erhalten. Von denselben sind die unter 7–10 angeführten bisher unbekannt; ihre Natur wurde auf analytischem, zum Theil auch auf synthetischem Wege enträthelt:

Der erste, bei 82.5–83° schmelzende Körper besitzt, wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, die Formel $C_{12}H_{10}N_2O$. Er ist nichts anderes als das bislang noch nicht dargestellte Orthoxyazobenzol,

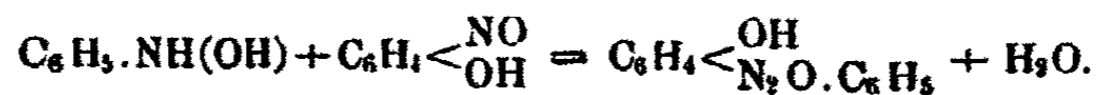


denn er ist reductiv zerlegbar in Anilin und Orthoamidophenol und lässt sich synthetisch aus Nitrosobenzol und Orthoanisidin herstellen¹⁾. Einmal mit diesem Azofarbstoff bekannt, überzeugte ich mich, dass derselbe auch bei einigen anderen, längst bekannten Processen (z. B. bei der Kupplung von Diazobenzol und Phenol und bei der Umlagerung des Azoxybenzols) entsteht¹⁾.

Die bei 156.5° schmelzende Verbindung (C₁₂H₁₀N₂O₂) enthüllte sich bei der Reduction als das ebenfalls noch nicht dargestellte Paraoxyazoxybenzol,



denn sie zerfiel dabei in Anilin und Paraamidophenol. Synthetisch lässt sie sich, wie ich mit Hrn. Bernays fand, durch Combination von Phenylhydroxylamin mit *p*-Nitrosophenol herstellen:

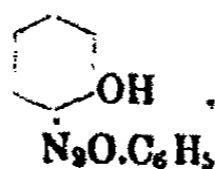


Vielleicht entsteht sie aus diesen Componenten auch bei der Einwirkung von Natronlauge auf Nitrosobenzol.

Sie ist isomer mit einem Körper, welcher vor langen Jahren von Kekulé und Hidegh²⁾ durch Behandlung von Paraoxyazobenzol mit Phosphorpentachlorid erhalten und vermuthungsweise als Paraoxyazoxybenzol angesprochen worden ist; die hier mitgetheilte Entdeckung des wahren Paraoxyazoxybenzols macht es wahrscheinlich, dass jene Annahme nicht zutreffend ist; an der Zulässigkeit derselben haben übrigens schon Wallach und Kiepenheuer³⁾ gezweifelt, da das Kekulé'sche »Paraoxyazoxybenzol« in Alkalien unlöslich ist.

Ein eigentümliches Resultat ergab die Untersuchung der zwei weiteren, bei der Einwirkung von Natron auf Nitrosobenzol entstehenden Säuren, welche in obiger Tabelle unter 8 und 10 namhaft gemacht sind; beiden kommt die nämliche, auch dem Paraoxyazoxybenzol eigene Molekularformel C₁₂H₁₀N₂O₂ zu, und beide erleiden durch Reductionsmittel die gleichartige Spaltung in Anilin und Orthoamidophenol.

Da dies Verhalten seinen ungezwungensten Ausdruck in der Formel eines Orthoxyazoxybenzols,

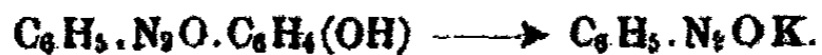


¹⁾ Was demnächst genauer mitgetheilt werden wird.

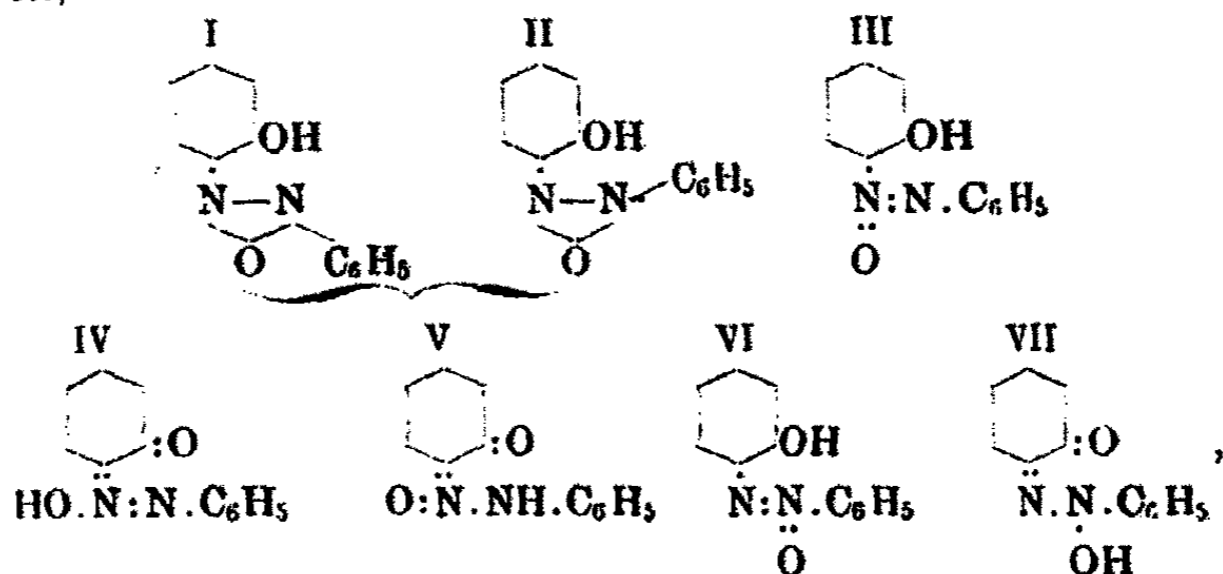
²⁾ Diese Berichte 3, 235.

³⁾ Diese Berichte 14, 2617.

findet, so bezeichne ich vorläufig die beiden Körper dementsprechend und zwar den bei $75.5-76^{\circ}$ schmelzenden als Orthooxyazoxybenzol, den bei $108-108.5^{\circ}$ schmelzenden als Iso-Orthooxyazoxybenzol. Das hier gewählte Symbol passt sich auch dem Verlauf der Oxydation an, denn beide Isomere werden durch Kaliumpermanganat in Iso-diazobenzolkalium verwandelt:



In welchen Formelbeziehungen die Säuren zu einander stehen, ist zunächst nicht entscheidbar; eine von ihnen — die niedriger schmelzende Verbindung, welche sich rascher als die andere in Laugen auflöst und welche sich durch Sauerstoffentziehung in Orthooxyazobenzol vom Schmp. $82.5-83^{\circ}$ überführen lässt — ist ohne Zweifel orthohydroxyliertes Azoxybenzol; ob dies auch für die zweite¹⁾ gilt, ist fraglich. Es giebt nicht weniger als sieben²⁾, die Zerlegbarkeit in Anilin und Orthoamidophenol zum Ausdruck bringende Symbole,



zwischen welchen eine Auswahl zu treffen, zur Zeit nicht möglich ist.

Nitrosobenzol verwandelt sich also unter der Einwirkung von Aetzlaugen (unter Anderem) in ein Gemisch verschiedener, theils vom Azoxybenzol, theils vom Azobenzol derivirender Phenole. Man kann sich von dieser Sauerstofftranslocation etwa folgende Vorstellung machen:

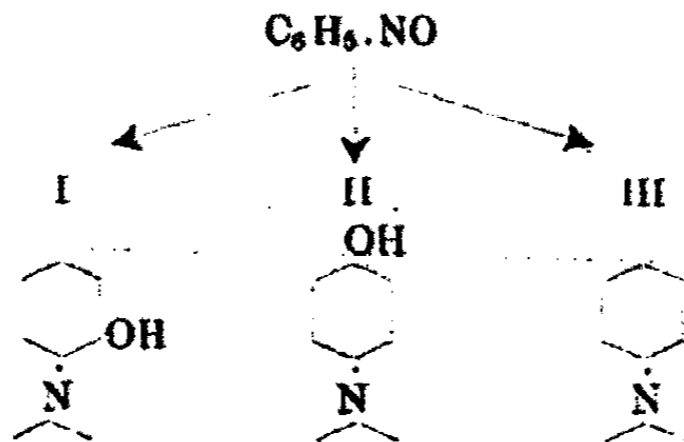
Die Stickstoff-Sauerstoff-Bindung ist in erster Linie der Sitz der im Nitrosobenzol aufgespeicherten chemischen Energie; sie bedingt den Zustand starker Spannung³⁾ welcher in der ausserordentlichen Ver-

¹⁾ Ob sich auch diese zu Orthooxyazobenzol reduciren lässt, ist bisher nicht festgestellt.

²⁾ welchen noch verschiedene Configurationssymbole angedreht werden können.

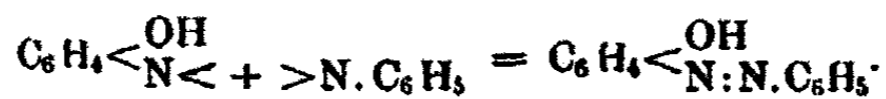
³⁾ der sich auch darin zeigt, dass Nitrosobenzol durch Sauerstoff unter einem Druck von 25 Atmosphären unter Explosion verbrannt wird. Diese Thatsache wurde von Hrn. Prof. Constan festgestellt, welcher auf meine Bitte die Verbrennungswärme des Nitrosobenzols zu ermitteln versuchte.

änderlichkeit des Nitrosobenzols so deutlich zum Ausdruck kommt. Jener Spannungszustand wird zur Hauptsache durch die anfangs erwähnten, correlativ verlaufenden Oxydations- und Reductionsvorgänge (Bildung von Azoxy-Nitrobenzol...), zum Theil aber durch vollständige Abtrennung des Sauerstoffatoms vom Stickstoffatom ausgelöst; das erstere wandert entweder zum ortho- und para-ständigen Kohlenstoffatom, oder es scheidet gänzlich aus dem Molekül aus, um für Oxydationszwecke verschiedener Art Verwendung zu finden. Es treten also vorübergehend Molekülreste auf:

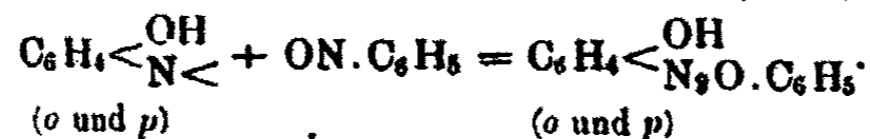


deren wechselseitige Einwirkung das Auftreten der verschiedenen Phenole zur Folge hat:

I und III vereinigen sich zum Orthooxyazobenzol (Schmp. 82.5-83°).

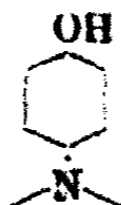


I und in geringerem Maasse auch II combinieren sich mit noch unverändertem Nitrosobenzol zu Ortho- und Para-Oxyazoxybenzol:



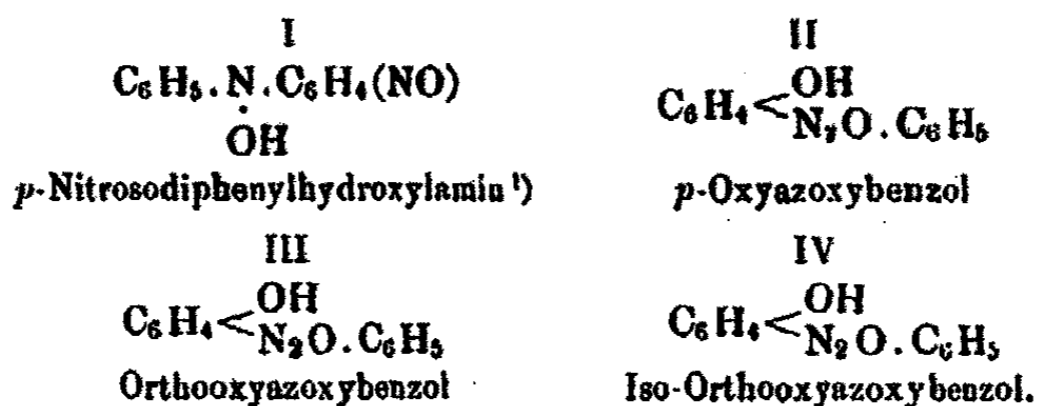
Die Vermuthung, dass sich die Molekülreste I, II und III auch polymerisiren unter Erzeugung von Dioxyazobenzolen und Azobenzol hat sich durch den Versuch nicht bestätigen lassen; vielleicht sind sie übersehen worden. In irgend erheblicher Menge treten sie sicherlich nicht auf. Azobenzol scheint übrigens thatsächlich zu entstehen, aber in so winziger Menge, dass man auf sein Vorhandensein nur aus der Farbe des rohen, noch ungereinigten Azoxybenzols schliessen konnte.

Ob das Nitrosophenol durch Oxydation des Molekülrests II



oder durch Umlagerung von Nitrobenzol entsteht, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

Der Beschreibung der Versuche sei noch der Hinweis vorausgeschickt, dass sich Nitrosophenol zu nicht weniger als vier verschiedenen Verbindungen polymerisiren lässt, welchen sämmtlich die Molecularformel $(C_6H_5NO)_2$ eigen ist.



Die Polymerisation erfolgt im Sinne von I unter der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, im Sinne von II, III und IV unter der Einwirkung von Aetzkalkalien. —

Experimenteller Theil.

Einwirkung von wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol bei 100°.

Erster Versuch.

1330 g Nitrosobenzol wurden mit 114 g Aetznatron und 2850 g Wasser in mit Kork und Ligatur verschlossenen, mit Tüchern umwickelten Champagnerflaschen vier Stunden lang in kochendem Wasserbad erhitzt: die ganze Menge war auf 19 Flaschen vertheilt, sodass der Inhalt jeder einzelnen aus 70 g Nitrosobenzol, 150 g Wasser und 6 g Natriumhydroxyd bestand.

Die erkalteten Gefässe öffneten sich unter schwachem Druck, das Nitrosobenzol war vollkommen zerstört. Die tiefdunkelrothe, intensiv nach Nitrobenzol riechende Flüssigkeit enthielt viel Oel, aber fast kein Harz. Sie wurde dreimal ausgeäthert. Aether = A.

Die wässrige Lösung schied beim Uebersäuern einen schwarzen, grösstentheils aus amorpher, in Aether unlöslicher Materie bestehenden Niederschlag C ab, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen zuerst mit kochendem Petroläther (Sdp. 40—70°), dann mit kochendem Ligroin (Sdp. 80—110°) extrahirt wurde. Diese, Phenole enthaltenden Extracte C₁ kamen zu den später erwähnten Säuren.

Der Rückstand von C ist verworfen worden. Das Filtrat von C, die Hauptmenge der sauren Körper enthaltend, gab die Letzteren bei zwölfmaligem Ausschütteln vollständig an Aether ab; die 6 letzten

¹⁾ Diese Berichte 81, 1513.

Auszüge nahmen vorwiegend kleine Mengen *p*-Amidophenol¹⁾ auf, in Folge dessen sie gleichmässig bordeauxroth gefärbt waren. Aetherextract = E.

Die von E abgehobene, wässrige, mit gepulverter Soda alkalisirte Schicht gab nach 10-maligem Ausäthern einen Extract G.

Nitrobenzol, Azoxybenzol, Anilin und ein hochschmelzender Körper unbekannter Natur.

Der Aether A — die in der Ueberschrift bezeichneten Substanzen, ferner Säuren und Basen enthaltend — wurde einmal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt (Natronextract = H) und vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand, ein dunkles, rothes Oel im Gewicht von etwa 1200 g, extrahirte man bei Gegenwart von ganz wenig Aether 10 Mal mit doppeltnormaler Natronlauge. Der Extract wurde mit H vereinigt, angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand dieses Aetherauszugs (Z) kam gemeinsam mit den im Uebrigen erhaltenen Partien saurer Natur zur Verarbeitung.

Der auf diese Weise von Phenolen befreite Aether A enthielt noch Basen, welche ihm durch wiederholtes Durchschütteln mit $\frac{2}{1}$ -normaler Salzsäure entzogen wurden. Ihr Gewicht betrug 12 g. Durch Dampfdestillation liessen sich daraus 9 g reines Anilin abscheiden; das Unflüchtige bestand überwiegend aus Harz. Das Anilin wurde am Siedepunkt und allen charakteristischen Reactionen erkannt.

Jetzt befanden sich in A nur noch neutrale Körper, und zwar — wie sich herausstellte — ein Gemisch von Nitrobenzol und Azoxybenzol, dem ganz geringe Mengen einer hochschmelzenden Substanz unbekannter Natur beigemischt waren. Die ätherische Lösung setzte bei mehrwöchentlichem Stehen etwas braunschwarzes, durch Filtration leicht zu beseitigendes Harz ab. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterblieb ein tiefdunkelrothes, intensiv nach Nitrobenzol riechendes Oel, das zum grossen Theil nach längerem Verweilen an einem kühlen Ort erstarrte. Der feste, erst an der Pumpe abgesaugte und dann auf Thon vollends vom Oel befreite Antheil im Gewicht von 298 g hinterliess beim Uebergiessen mit warmem Petroläther 0.64 g eines dunkelbraunen Krystallpulvers, welches — nachdem es zunächst mit warmem Alkohol ausgezogen und so vorgereinigt war — erst aus kochendem Aceton, dann noch aus kochendem Xylol umkrystallisiert wurde. Man erhielt den Körper auf diese Weise in Form silberweisser, perlmutterglänzender Blättchen vom constanten Schmp. 242—243°, welche sich in Benzol und Xylol in der Hitze ziemlich schwer,

¹⁾ Offenbar, weil kein hinreichend grosser Ueberschuss von Mineralsäure vorhanden war.

in der Kälte sehr schwer, äusserst schwer auch in kaltem Aceton, etwas leichter in siedendem lösen.

Das petrolätherische Filtrat dieses Körpers hinterliess 297 g reines Azoxybenzol vom Schmp. 35.5°.

Der nicht erstarrte Antheil des Aethers A (s. oben) wurde einer systematisch durchgeführten, fractionirten Dampfdestillation unterworfen und auf diese Weise — wenigstens annähernd — in seine beiden Bestandtheile, Nitrobenzol und Azoxybenzol, zerlegt; von Ersterem erhielt man im Ganzen 348 g, von Letzterem 807 g.

Amidophenole

waren im Aether G enthalten, dessen Rückstand 5 g betrug. Das Rohproduct wurde in Aether gelöst und mit Petroläther gefällt. Filtrat = G₁. Das Präcipitat liess sich durch Krystallisation aus kochendem Wasser unter Thierkohlezusatz unschwer von harzigen und färbenden Verunreinigungen befreien. Beim Erkalten krystallisirten atlasglänzende, schneeweisse, flache Nadeln vom constanten Schmp. 173—173.5°, sowohl in Säuren wie in Aetzlaugen spielend löslich, in jeder Beziehung (auch durch das Verhalten gegen Ferrichlorid und salpetrige Säure) als reines Orthoamidophenol charakterisirt. Die Identität wurde überdies durch directen Vergleich mit einem Sammlungspräparat so sicher festgestellt, dass eine Analyse unterbleiben konnte. Rein isolirt 0.09 g.

G₁ wurde auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der Rückstand lieferte, aus kochendem, Thierkohlehaltigem Wasser unkrystallisirt, eine weitere Partie reinen *o*-Amidophenols (Schmp. 173—173.5°), während in der Mutterlauge desselben die isomere Paraverbindung verblieb, welche — obwohl zu wenig, um in Substanz isolirbar zu sein — an allen ihren typischen Reactionen (Bildung von Chinon, Naphtolblau etc.) unzweifelhaft erkannt wurde.

Verarbeitung der Säuren.

Im Ganzen waren deren 4 entstanden; die Auffindung geeigneter Trennungsmethoden hat recht viel Mühe verursacht. Die bei dieser Gelegenheit entdeckten Körper erwiesen sich im Laufe der Untersuchung als:

- I. Orthoxyazobenzol, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(OH)$, Schmp. 82.5—83°.
- II. Orthoxyazoxybenzol, $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_4(OH)$, Schmp. 75.5—76°.
- III. Iso-Orthoxyazoxybenzol, $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_4(OH)$, Schmp. 108—108.5°.
- VI. Paraoxyazoxybenzol, $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot C_6H_4(OH)$, Schmp. 156—156.5°.

Sie fanden sich, mit ziemlich viel Harz durchsetzt, in dem vorher als Z, Ca und E bezeichneten Extracten. Die Rückstände aller drei wurden vereinigt und zunächst zur Beseitigung des noch beigemischten Azoxybenzols in doppelt normaler, warmer Natronlauge gelöst. Das Filtrat des nach dem Erkalten krystallinisch erstarrten Azoxybenzols setzte die Säuren auf Zusatz von Chlorwasserstoff in stark verharztem Zustand ab.

Dieselben wurden zunächst — zur Entfernung der Hauptmenge des Harzes — etwa 15–20 Mal hinter einander mit kochendem Petroläther ausgezogen. Rückstand = R. Anfänglich gehen weitaus überwiegend die Säuren I, II, III nebst wenig Harz in Lösung und erst zum Schluss in geringer Menge die Säure IV, welche — da sie äusserst schwer in Petroläther löslich ist — zur Hauptsache in R verbleibt.

Sämmtliche Extracte werden getrennt gesammelt: die ersten scheiden beim Abkühlen ein Oel aus, die folgenden unmittelbar Krystalle. Auch das Oel kann durch Auflösen in siedendem Petroläther und nachheriges Abkühlen unschwer in krystallinische Form gebracht werden.

Die Ausscheidungen der ersten $\frac{1}{5}$ sämmtlicher Fractionen schmelzen fast gleich, bei 60–70°, und werden vereinigt; ebenso die Krystalle des letzten Fünftels, welche sich bei etwa 145° verflüssigen. Sämmtliche Mutterlaugen werden zusammen eingedunstet und liefern beim Abkühlen noch einen reichlichen Krystallanschuss vom Schmp. 60–70°. Das Filtrat desselben enthält neben viel Harz noch ölige Säuren, welche, längere Zeit bei Winterkälte aufbewahrt, grösstentheils erstarren und durch Aufstreichen auf Thon von Harz und Oel befreit werden. Auf diese Weise erhält man eine weitere, rein gelb gefärbte Partie der Säuren vom ungefähren Schmp. 58°. Die Thonstücke werden aufbewahrt.

Alle niedrig (bei 60–70° resp. 58°) schmelzenden Antheile werden in wenig Alkohol gelöst, mit heiss gesättigtem, alkoholischem Kupferacetat versetzt und mehrere Stunden sich selbst überlassen; Säure I hat sich alsdann in Form ihres dunkel tabaksbraunen Kupfersalzes fast vollständig abgeschieden, während II und III im Filtrat bleiben. Das abgeseugte und mit Alkohol gewaschene Salz wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die Säure I verwandelt, welche beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und nach dem Auswaschen und Trocknen chemisch rein ist. Schmp. 82.5–83°.

Die Mutterlauge des Kupfersalzes wird mit Salzsäure angesäuert und erst durch Destillation, dann durch Abdunsten vom Lösungsmittel befreit; der Rückstand enthält Säure II nebst geringen Mengen von Säure III. Die Erstere erhält man rein, indem man das Gemisch

wiederholt aus wenig siedendem Ligroin umkrystallisirt; sie zeigt schliesslich den constanten Schmp. 75.5—76.5°.

Der Verdunstungsrückstand der Ligroinnutterlaugen — ein Gemenge der Säure III und II — wird so lange aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bis die beim Erkalten anschliessenden Nadeln den constanten Schmelzpunkt von III (108—108.5°) zeigen; die Reindarstellung dieses Körpers bietet jetzt keine nennenswerthen Schwierigkeiten mehr, da er in kaltem Alkohol ausserordentlich viel schwerer löslich ist als alle seine Begleiter.

Der Inhalt der schliesslich verbleibenden alkoholischen Mutterlauge (Gemisch von Phenol II und III) wird zusammen mit sämtlichen, bei der Verarbeitung der sauren Antheile gesammelten Harzrückständen und Thonstückchen (s. oben) der Dampfdestillation unterworfen, wodurch I, II und III von der mit Dampf nur spurenweis flüchtigen Säure IV getrennt werden. Die ersteren drei werden dem Condensat mittels Aether entzogen, durch starke Abkühlung zum Erstarren gebracht, auf Thon abgesaugt und wiederum dem zuvor angegebenen Scheidungsprocess unterworfen.

Die Reindarstellung der hochschmelzenden Säure IV ist verhältnissmässig mühelos; sie befindet sich zur Hauptsache in dem Petrolätherrückstand R; ein anderer Theil liegt — bereits in ziemlich reiner Form — in der oben erwähnten Fraction vom Schmp. 145° vor, der Rest in den Rückständen der Dampfdestillation.

R — schwarz, sehr harzig und neben IV noch unbedeutende Quantitäten der übrigen Säuren enthaltend — wird erschöpfend mit Ligroin ausgekocht¹⁾; die ersten Extracte scheiden beim Abkühlen stark verharzte, die folgenden fast reine (zwischen 144 und 150° schmelzende) Säure ab; die unreinen Partien müssen durch öfter wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Ligroin entharzt werden.

Der Verdunstungsrückstand sämtlicher Mutterlaugen wird auf Thon abgesaugt und mit siedendem Petroläther behandelt, wobei die in R eingeschlossen gewesenen Säuren I, II, III in Lösung gehen, während IV zurückbleibt. Die Trennung der ersteren erfolgt nach obiger Vorschrift.

Säure IV — *p*-Oxyazoxybenzol — wird zum Schluss aus kochendem Benzol unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmelzpunkt 156—156.5° zeigt.

¹⁾ Leider wurde das dabei hinterbleibende schwarze Harz und ebenso der anfangs erwähnte »Rückstand von C« weggeworfen; es wäre möglich, dass dieselben geringe Mengen von *p*-Nitrosophenol enthalten haben, eine Substanz, welche sich unter den Producten der bei gewöhnlicher Temperatur erfolgenden Einwirkung verdünnter wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol auffinden liess.

Die Ausbeute an Phenolen ergibt sich aus folgender Zusammensetzung, welche den Ertrag an sämtlichen, aus 1330 g Nitrosobenzol erhaltenen Reaktionsproducten enthält; das Gesamtgewicht derselben — 1276 g — vertheilt sich folgendermaassen:

I. Neutrale Körper = 1155 g.

- a) Azoxybenzol = 807 g¹⁾.
- b) Nitrobenzol = 348 g¹⁾.
- c) Unbekannte Krystalle vom Schmp. 242–243° = ca. 0.2 g.

II. Amidophenole = 2.6 g.

- a) Orthoamidophenol (ganz rein 0.17 g, ziemlich rein 2.43 g).
- b) Paraamidophenol (zu wenig, um isolirt zu werden).

III. Basen = 9 g.

Anilin = 9 g.

IV. Säuren²⁾. Roh = 59.25 g.

- a) Orthoxyazobenzol. Etwa 0.01 g rein. Schmp. 82.5–83°.
- b) Orthoxyazoxybenzol = 28.5 g. Davon:
 - a) absolut rein 7.5 g. Schmp. 75.5–76.5°.
 - β) fast rein 17.5 g. Schmp. 73–74°.
 - γ) weniger rein 3.5 g. Schmp. 60°.
- c) Iso-Orthoxyazoxybenzol = 1.95 g rein. Schmp. 108–108.5°.
- d) Paraoxyazoxybenzol = 3.8 g.
 - a) absolut rein 3 g. Schmp. 156–156.5°.
 - β) fast rein 0.8 g. Schmp. 152°.

Die Ausbeute an Orthoxyazobenzol war eine so winzige, dass die Reindarstellung desselben gewiss nicht möglich gewesen wäre, wenn ich nicht mit seinen Eigenschaften bereits durch einen anderen Versuch vertraut gewesen wäre, bei welchem es in sehr viel grösserem Procentsatz entstanden war. Das Mengenverhältniss, in welchem die vier sauren Körper zu einander stehen, scheint von uncontrolirbaren Nebenumständen abhängig zu sein.

Einwirkung von wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol bei 100°.

Zweiter Versuch.

105 g Nitrosobenzol wurden mit einer Lösung von 9 g Aetznatron in 225 g Wasser im geschlossenen Rohr 40 Stunden lang auf fast

¹⁾ Die Summe beider betrug 1155 g; da eine quantitative Zerlegung nicht gelingt, ist die Angabe des Mengenverhältnisses beider eine nur ungefähre.

²⁾ Ein Theil ging durch einen Unfall verloren; in Wirklichkeit mag die Gesamtausbeute an Rohsäuren etwa 70 g betragen haben.

100° erhitzt. Die Verarbeitung entsprach obigen Angaben. Der qualitative Reaktionsverlauf deckt sich zur Hauptsache mit demjenigen des Versuchs I, nur konnte in diesem Fall kein Orthoamidophenol abgeschieden werden; unter den Basen fand sich eine mit Dampf äusserst schwer oder garnicht flüchtige in Spuren vor, welche ein schwer lösliches Sulfat und typische *p*-Amidodiphenylaminreactionen gab. Das Orthooxyazobenzol bestand diesmal in annähernd derselben Menge wie das Orthooxyazoxybenzol. Ausbeute aus 105 g Nitrobenzol:

79.8 g eines Gemisches von Azoxy- und Nitro-Benzol. Daraus:

53.3 g reines Azoxybenzol. Schmp. 36°.

21 g reines Nitrobenzol.

Etwa 0.15 g *p*-Amidophenol.

0.9 g reines Anilin.

Spuren von *p*-Amidodiphenylamin und wahrscheinlich auch *o*-Amidodiphenylamin.

1.1 g Orthooxyazobenzol rein (Schmp. 82.5—83°).

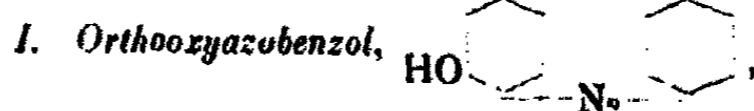
1.2 g Orthooxyazoxybenzol rein (Schmp. 75.5—76°).

0.22 g Iso-Orthooxyazoxybenzol rein (Schmp. 108—108.5°).

0.1 g Paraoxyazoxybenzol rein (Schmp. 156—156.5°).

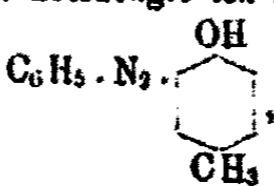
Harz.

Von allen diesen Körpern sind nur die vier Säuren bisher unbekannt. Ich gebe daher nachfolgend eine Beschreibung derselben.



krystallisirt aus Aether (oder Alkohol, Ligroïn . .) bei langsamer Ausscheidung in zolllangen, orangeröthen, metallisch blau schimmernden, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 82.5—83°, welche in sämtlichen organischen Solventien — Petroläther nicht ausgenommen — leicht, sehr spärlich dagegen in Wasser, besonders kaltem, löslich sind; aus viel siedendem Wasser umkrystallisirbar. Mit Dampf ziemlich rasch flüchtig¹⁾ und demselben einen deutlichen Azobenzolgeruch ertheilend. In hinreichender Menge verwendet, lässt sich der Farbstoff gut aus kochendem Alkohol oder auch aus Petroläther umkrystallisiren; aus beiden kommt er beim Abkühlen reichlich heraus. Verdünnte Aetzlaugen nehmen ihn leicht mit orangeröther Farbe auf.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit überzeugte ich mich, dass auch das lange be-

kannte Phonylazo-*p*-kresol, , ziemlich leicht mit Dampf flüchtig ist.

0.1411 g Sbst.: 0.3768 g CO₂, 0.0622 g H₂O. — 0.0993 g Sbst.: 13 ccm N (16°, 717 mm).

C₁₇H₁₀N₂O. Ber. C 72.73, H 5.05, N 14.14.
Gef. » 72.83, » 4.90, » 14.36.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Aceton.
Nach Landsberger. T = 17.1.

| Substanz | Lösungs- Mittel | Substanz in 100 g Aceton | Erhöhung | M |
|----------|--------------------|-----------------------------|----------|-----|
| 0.277 g | 7 g | 3.96 | 0.32° | 212 |
| 0.316 g | 6.8 g | 4.65 | 0.38° | 209 |

M ber. = 198. M gef. = 210.5.

Orthooxyazobenzol färbt Seide (5-procentig, in essigsaurem Bad) etwa mit derselben Nuance wie Paraoxyazobenzol.

Die gesättigte, wässrige Lösung des Orthooxyazobenzols leitet bei 25° den elektrischen Strom kaum merkbar. Hr. Dr. Oskar Weber, welcher den betreffenden Versuch freundlichst ausführte, schreibt darüber:

$$\begin{aligned} \lambda_{H_2O} \text{ bei } 25^\circ &= 2.45 \times 10^{-6} \\ \lambda \text{ der Lösung } 25^\circ &= 4.72 \times 10^{-6} \\ \Delta = K_{25^\circ} &= 2.27 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Die gesättigte Lösung enthielt 7.57 mg im Liter, war demnach $\frac{1}{25.316}$ -normal.

Das Kupfersalz des Orthooxyazobenzols, (C₆H₅.N₂.C₆H₄.O)₂Cu, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung des Farbstoffs je nach der Concentration mehr oder minder rasch aus. Es löst sich selbst in kochendem Alkohol ziemlich schwer auf und scheidet sich beim Abkühlen allmählich fast vollständig¹⁾ in röthlich-tabaksbraunen, prächtig seidenglänzenden, schwach grünlich schimmernden Nadeln ab, welche bei 225–226° unter Zersetzung schmelzen.

0.5211 g Sbst.: 0.0877 g CuO.

(C₁₂H₉N₂O)₂Cu. Ber. Cu 13.87. Gef. Cu 13.43.

Reduction des Orthooxyazobenzols zu Orthoamidophenol und Anilin.

Zu einer Suspension des Farbstoffs in 20 ccm kochendem, mit 0.5 ccm 10-procentigem Salmiak versetztem Wasser gab man allmählich 1.2 g Zinkstaub. Nachdem Entfärbung eingetreten war, wurde abgekühlt,

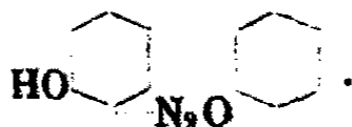
¹⁾ Die drei anderen (nachher beschriebenen) Säuren geben kein in Alkohol schwer lösliches Kupfersalz. Ich habe mich übrigens überzeugt, dass auch das symmetrische *o-o*-Dioxyazobenzol (Orthoazophenol) ein in Alkohol sehr schwer lösliches Kupfersalz giebt.

filtrirt und sowohl der Zinkstaub wie die Flüssigkeit bis zur Erschöpfung mit Aether ausgezogen. Derselbe nahm *o*-Amidophenol und Anilin auf, welche mittels Natron getrennt wurden. Das durch Dampfdestillation gereinigte Anilin wog 0.1 g; es wurde als solches und in Form von Benzanilid (Schmp. 162–163") identificirt.

Das *o*-Amidophenol hinterblieb in einer Menge von 0.28 g nach dem Verdunsten des Aethers in ohne Weiteres fast analysenreinem Zustand (Schmp. 173") und zeigte die typischen Reactionen gegenüber Ferrichlorid und salpetriger Säure. Das aus dem Farbstoff erhaltene Reductionsproduct, ein Sammlungspräparat und die Mischung beider schmolzen identisch. Analyse des einmal aus siedendem Benzol umkrystallisirten Amidophenols:

0.1363 g Sbst.: 16.5 ccm N (21.5°, 724 mm).

C_6H_7NO . Ber. N 12.84. Gef. N 13.06.

II. Orthooxyazoxybenzol, 

Goldgelbe, seidenglänzende, meist verfilzte Nadeln, welche bei 75.5–76° (sehr rasch erhitzt ein wenig höher) schmelzen, sich mit Dampf ziemlich leicht verflüchtigen und in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol sehr leicht, in Ligroin ziemlich leicht (schon in der Kälte) löslich sind; kochender Petroläther löst mässig schwer, kalter noch weniger. Siedendes Wasser nimmt die Säure nicht unerheblich mit orangegelber Farbe auf und setzt sie beim Erkalten reichlich wieder ab.

0.1440 g Sbst.: 0.3554 g CO_2 , 0.0627 g H_2O . — 0.1035 g Sbst.: 12.5 ccm N (16°, 716 mm).

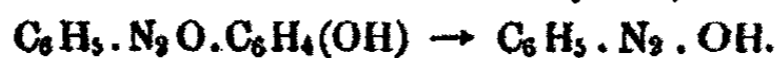
$C_{12}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 67.29, H 4.67, N 13.08.

Gef. » 67.31, » 4.83, » 13.22.

Orthooxyazoxybenzol löst sich rasch in verdünnter Natronlauge mit orangerother Farbe auf — ebenso (obwohl etwas langsamer) in Soda-lösung, besonders warmer; beim Abkühlen krystallisirt aus Letzterer ein Theil des Phenols wieder als solches aus.

Azoxybenzol hat nur ganz schwach chromogene Eigenschaften, denn eine 5-procentige Seidenausfärbung des in Rede stehenden Oxyderivats ist nur äusserst blass hellgelb, sehr viel lichter wie eine unter gleichen Umständen mit *p*-Oxyazobenzol hergestellte Ausfärbung.

In ätzalkalischer Lösung wird das Orthooxyazoxybenzol durch Permanganat leicht zu Isodiazobenzolsalz oxydirt¹⁾:



¹⁾ Vögl. die folgende Mittheilung.

Reductionsmittel zerlegen es in Anilin und Orthoamidophenol. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Orthooxyazobenzol¹⁾.



Goldgelbe, seideglänzende, stark lichtbrechende, feine Nadeln vom Schmp. 108—108.5°, leicht löslich in Aceton, Chloroform, Aether, heissem Ligroin, mässig in heissem Petroläther, schwer in kaltem Alkohol, erheblich stärker in kochendem; krystallisirt sowohl aus Petroläther wie aus Alkohol reichlich beim Abkühlen. Heisses Wasser nimmt es merkbar auf und setzt es beim Erkalten grösstentheils wieder ab. Mit Dampf ziemlich leicht flüchtig.

Alkalien lösen das Phenol mit goldgelber Farbe, heller und merkbar langsamer als die zuvor beschriebene *o*-Verbindung, dass diese in höherem Maasse zur Salzbildung befähigt ist, zeigt sich auch im Verhalten gegen Sodalösung und Ammoniak, welche den Isokörper kaum wahrnehmbar lösen. Uebrigens wird der Letztere auch von Wasser sehr wenig aufgenommen, viel spärlicher als der bei 75.5—76° schmelzende Orthokörper.

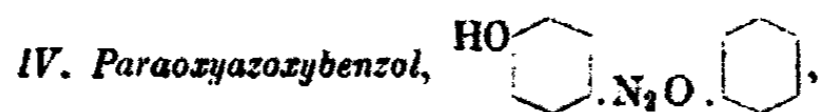
0.1324 g Sbst.: 0.3272 g CO₂, 0.0527 g H₂O.

C₁₃H₁₀N₂O₂. Ber. C 67.29, H 4.67.

Gef. » 67.40, » 4.42.

Tinctorielle Eigenschaften (gegenüber Seide in essigsauerm Bad) besitzt Iso-Orthooxyazoxybenzol nicht.

Kaliumpermanganat oxydirt seine Lösung in Aetzalkalien sehr schwer, auffallend viel schwerer als diejenige der isomeren *o*-Verbindung; auch hier entsteht als Oxydationsproduct Isodiazotat²⁾. Durch Reductionsmittel wird es in Anilin und Orthoamidophenol gespalten. Das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure ist noch nicht geprüft.



krystallisirt aus Ligroin in schwach strohgelben, aus Benzol in hell schwefelgelben, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 156.5°¹⁾. In Ligroin selbst in der Hitze recht schwer löslich und dadurch von den drei anderen Säuren erheblich unterschieden; noch weniger in Petroläther

¹⁾ Ob ausser diesem noch andere Körper bei der Reaction entstehen, ist noch festzustellen. Es scheint auch *o-c*-Dioxyazobenzol gebildet zu werden. Näheres nach Abschluss der Versuche.

²⁾ Wenn man sehr langsam erhitzt, liegt der Schmp. etwa 1° niedriger.

löslich. Benzol löst kochend leicht, kalt ziemlich schwer; Alkohol, Aether, Chloroform schon in der Kälte leicht. Aeusserst wenig (unter theilweiser Zersetzung) flüchtig mit Wasserdampf (Unterschied von den Säuren I, II, III).

Alkalien nehmen die Substanz mit goldgelber Farbe auf.
0.0837 g Sbst.: 0.2068 g CO₂, 0.0367 g H₂O.

C₁₂H₁₀N₂O₂. Ber. C 67.29, H 4.67.
Gef. » 67.38, » 4.87.

Eine 5-procentige, in essigsaurem Bad hergestellte Seidenausfärbung des Paraoxyazoxybenzols ist äusserst schwach strohgelb, erheblich heller als eine gleichartig mittels *p*-Oxyazobenzol bereitete.

Kaliumpermanganat oxydirt die ätzalkalische Lösung des Phenols leicht zu Isodiazosalz¹⁾.

Die

Reduction des Paraoxyazoxybenzols zu Paramidophenol und Anilin

verlief unter Harz- und Farbstoff-Bildung, daher die Ausbeute an den Reductionsproducten nicht so befriedigend war, wie in dem zuvor angeführten Fall. 0.5 g reagierten mit 30 ccm siedendem Wasser, 0.5 ccm 10-procentigen Salmiaks und 2 g Zinkstaub.

Das *p*-Amidophenol wurde in reinem Zustand (Schmp. 183—184°) isolirt und überdies an seinen vielen charakteristischen Reactionen (Bildung von Chinon, Naphтолblau u. s. w.) so sicher identificirt, dass eine Analyse entbehrlich war. Das mit Dampf gereinigte Anilin agnoscirte man durch Farbreactionen.

Die

Einwirkung wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol bei Zimmertemperatur

verläuft ausserordentlich langsam.

800 g²⁾ fein pulverisirtes Nitrosobenzol wurden 3¹/₂ Monat lang der Einwirkung von 5400 ccm 7-procentiger Natronlauge überlassen, während dieser Zeit wurde die Mischung täglich 10—12 Stdn. auf der Maschine durcheinander geschüttelt; die gesammte Menge des Untersuchungsmaterials war auf vier dickwandige, drei Liter fassende Standflaschen vertheilt, welche mit paraffinirten Glasstopfen verschlossen und zum Schutz gegen Licht mit Tüchern umwickelt waren.

Nach der angegebenen Zeit war alles Nitrosobenzol zerstört; der Inhalt der Gefässe bestand aus einer dunkelrothen, mit schweren, theilweise von Harz durchsetzten Azoxybenzolkristallen erfüllten Flüssig-

¹⁾ Vgl. die nachfolgende Mittheilung.

²⁾ Durch einen Unfall ging ein nicht unerheblicher Theil (schätzungsweise 90—100 g) verloren.

keit, welche beim Erwärmen ziemlich viel Ammoniak entwickelte. Die Verarbeitung erfolgte im Wesentlichen nach den aus den vorangehenden Kapiteln zu ersiehenden Angaben; auch in diesem Fall wurden neutrale, basische, saure und basisch-saure Substanzen in systematischer Weise getrennt. Bemerkenswerth ist die überreichliche Harzbildung¹⁾, welche die Reindarstellung der Reactionproducte zu einer äusserst mühsamen und unerfreulichen Operation macht.

Die neutralen Producte im Gewicht von 411.2 g bestanden fast ausschliesslich aus Azoxybenzol, von welchem 410 g in reinem Zustand (Schmp. 35–36°) isolirt wurden; der geringe Rest erwies sich als Nitrobenzol, durch wiederholte fractionirte Dampfdestillation leicht abtrennbar; die Farbe des Rohproductes deutete darauf hin, dass auch Azobenzol in minimaler Menge erzeugt war. Neben den genannten Körpern fanden sich ca. 80 g braunschwarzes Harz vor.

Die Gesamtmenge der Basen betrug 2.8 g — ein Gemisch von Harz, Anilin (0.5 g) und einer in weissen Nadeln krystallisirenden, mit Dampf flüchtigen, diazotirbaren Base, deren Gewicht (kaum 0.1 g) eine nähere Untersuchung nicht zulies.

Von Amidophenolen konnten insgesamt 2.8 g isolirt werden; dieselben waren derartig verharzt, dass nichts Krystallisirbares herauszubringen war; den Reactionen nach zu schliessen, enthielt das Harz *p*-Amidophenol.

Ziemlich reichlich war der Ertrag an Säuren — 110 g, von welchen 99.5 g aus der alkalischen Flüssigkeit bei Zusatz von Salzsäure ausgefällt wurden (F), während der Rest in Lösung verblieb und durch sehr oft wiederholtes Ausäthern gesammelt werden musste. Beim Ansäuern machte sich intensiver Blausäuregeruch bemerkbar. Die Fällung bestand fast ausschliesslich aus Harzen und amorphen Pulvern, welchen trotz zahlreicher Bemühungen — abgesehen von wenig *p*-Nitrosophenol — nichts Krystallisirbares zu entziehen war. Fast das gesammte *p*-Nitrosophenol war im ätherischen Extract; es schied sich bereits während des Abdestillirens des Lösungsmittels zum grössten Theil in braunschwarzen, durch gründliches Waschen mit Aether von gefärbten und harzigen Beimengungen leicht zu befreienden Krystallen ab. Zur Reinigung wurden dieselben theils aus einem siedenden Gemisch von Aceton und Benzol, theils aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Gelblich-weiße, in Aetzalkalien mit braunrother, in Aether oder Aceton mit hellgrüner Farbe lösliche Nadeln, welche sich, in ein auf 115° geheiztes Bad getaucht, von etwa 124° an unter schnell zunehmender Dunkelfärbung zersetzen

¹⁾ Sie war sehr viel beträchtlicher als bei den vorher besprochenen, in der Wärme durchgeführten Versuchen.

und, nachdem sie inzwischen ganz schwarz geworden sind, bei ca. 144° lebhaft aufschäumen¹⁾. Sie geben mit Phenol und Schwefelsäure Liebermann's Reaction und entwickeln, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Chinongeruch. Ein directer Vergleich mit einem Sammlungspräparat schloss jeden Zweifel an der Identität mit *p*-Nitrosophenol aus.

0.1277 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.1268 g Sbst.: 13 ccm N (13°, 729 mm).

C₆H₅NO₂. Ber. C 58.54, H 4.12, N 11.38.
Gef. » 58.73, » 4.37, » 11.57.

13 g wurden in ganz reiner Form isolirt; doch ist erheblich mehr — ich schätze 15—20 g — erzeugt worden.

Neben dem Nitrosophenol fanden sich — und zwar in seinen letzten ätherischen Mutterlaugen in schwarzen Harzmassen versteckt — minimale Mengen anderer Substanzen von saurer Natur, welche mit den aus obiger Säurefällung F durch heissen Petroläther extrahirbaren vereinigt wurden; dazu kamen noch diejenigen Säuren, welche im Abdampfrückstand des die neutralen Reactionsproducte (Azoxy- und Nitro-Benzol) enthaltenden Aetherauszugs befindlich und ihm durch Lauge zuvor entzogen waren. Alle diese alkalilöslichen Stoffe — ihre Gesammtmenge war winzig — wurden der Dampfdestillation unterworfen, nachdem das wenige, noch darin vorhandene *p*-Nitrosophenol durch etwas kochendes Wasser weggelöst war. Aus dem Dampfückstand liess sich durch Anwendung von siedendem Ligroin eine in hellgelben, bei 152° schmelzenden Nadeln krystallisirende, durch Permanganat zu Isodiazobenzolkalium oxydable Säure isoliren, welche höchst wahrscheinlich das bereits beschriebene Paraoxyazoxybenzol (in nicht ganz reinem Zustand) darstellt. Die im Dampfcondensat befindlichen Phenole, auch nur in minimaler Quantität vorliegend, scheinen Gemische der im vorigen Kapitel behandelten Orthooxyazoxybenzole zu sein²⁾.

Ueber die Einwirkung von methyl- und äthyl-alkoholischem Kali auf Nitrosobenzol wird in einer späteren Abhandlung Bericht erstattet werden. —

¹⁾ Diese Erscheinungen sind im Text so genau angegeben, weil sie in der Literatur nicht ganz correct beschrieben sind. Ein auf gewöhnlichem Wege hergestelltes Präparat von Nitrosophenol verhielt sich genau so wie das aus Nitrosobenzol entstandene.

²⁾ Bei einem anderen, mit 6 g Nitrosobenzol und 50 ccm 5-procentiger Natronlauge ausgeführten Versuch entstanden (in zur Untersuchung unzureichender Menge) zwei saure Substanzen, von welchen die eine, in Wasser schwer lösliche, mit Eisenchlorid erwärmt Chinongeruch entwickelte, während die andere, in Wasser leicht, in Aether sehr wenig lösliche, mit Eisenchlorid Nitrosobenzol lieferte.

Bei dieser recht langwierigen Untersuchung haben mich nach einander die HH. Dr. Bogdan Szolayaki und Dr. Otto Schmidt mit unermüdlicher Ausdauer und grossem Geschick unterstützt, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle herzlich danke.

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

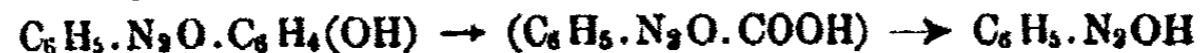
307. Eug. Bamberger: Ueber die Beziehung zwischen Azoxy- und Diazo-Benzol.

(Eingegangen am 11. December 1899).

Gelegentlich einer Untersuchung über Nitrosobenzol, welche den Gegenstand der vorangehenden Mittheilung bildet, lernte ich unter Anderem die bisher noch nicht dargestellten Monooxyazoxybenzole (*o*- und *p*-) kennen. Der Besitz dieser Körper hat es möglich gemacht, die Beziehungen zwischen Azoxybenzol und Diazobenzol,



welche bis heute nur formaler Natur waren, auf experimentellem Wege nachzuweisen. Durch den Eintritt einer Hydroxylgruppe ist nämlich die Widerstandskraft des Azoxybenzols gegen Oxydation so stark abgeschwächt, dass der hydroxyltragende Benzolkern leicht auf oxydativem Wege durch Wasserstoff ersetzt werden kann; unter Anwendung einer alkalischen Permanganatlösung lässt sich die Umwandlung:



ohne Schwierigkeit verwirklichen. Das Oxydationsproduct der Oxyazoxybenzole ist Isodiazotat; normales Diazosalz entsteht nicht. Die Reaction gestattet keinen Rückschluss auf die Constitution des Isodiazobenzols; ein solcher wäre selbst unter der Voraussetzung, dass die Structur des Azoxybenzols mit Sicherheit bekannt ist, nicht berechtigt, denn es steht der Annahme nichts im Wege, dass ein bei dem Oxydationsprocess zunächst erzeugtes Structuranalogon des Azoxybenzols (etwa von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{—} \text{NH} \\ \text{—} \text{O} \end{array}$) sich spontan in uncontrolir-

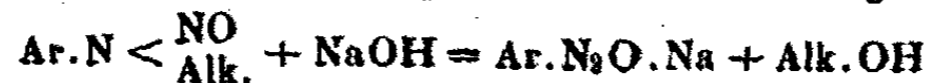
barer Weise — z. B. im Sinne der Zeichen



— umlagert.

Bei dieser Gelegenheit sei noch einer weiteren, bereits im Frühjahr 1897 aufgefundenen Bildungsweise der Isodiazotate Erwähnung gethan; sie ist von Interesse, insofern sie die nahen Beziehungen

zwischen Nitrosaminen und Isodiazotaten in evidenten Weise zum Ausdruck bringt. Gewisse nitrosirte Alkylaniline lassen sich überraschend leicht durch verdünnteste Aetzungen gemäss der Gleichung:



hydrolytisch in Isodiazotate und Alkohole zerlegen; auch in diesem Fall befinden sich keine normalen Diazometallsalze unter den Begleitern des Isodiazotats.

Ueber die gemeinsam mit Hrn. Dr. Müller genauer ausgearbeitete Reaction wird an anderer Stelle berichtet werden. In Bezug auf die Verwerthung für die Theorie der Diazoverbindungen gilt von ihr die oben gemachte Bemerkung.

Oxydation der Orthooxyazoxybenzole zu Isodiazobenzol.

In eine Lösung von 0.5 g Orthooxyazoxybenzol (Schmp. 75.5—76°)¹⁾ in 10 ccm doppelt normaler Natronlauge liess man soviel einer 1-procentigen Kaliumpermanganatlösung hinzutropfen, dass die durch den rasch ausgeschiedenen Braunstein breiartig verdickte Flüssigkeit stark violett gefärbt war (etwa 250 ccm). Nach viertelstündigem Stehen wurde der Ueberschuss des Oxydationsmittels durch etwas Alkohol zerstört und das reingelbe Braunsteinfiltrat zur Beseitigung geringer Mengen basischer Stoffe erschöpfend ausgeäthert. In der alkalischen Lösung befand sich kein normales, wohl aber Isodiazotat. Zum Nachweis desselben wurde die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit übersäuert, zur Entfernung von etwa 0.2 g einer gelben, alkalilöslichen Substanz (unverändertes Ausgangsmaterial?) wiederholt mit Aether geschüttelt und dann in eine alkalische Lösung von β -Naphthol eingetragen. Das sich sogleich ausscheidende Phenylazonaphthol wog fast 0.1 g und war, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, chemisch rein.

Auffallender Weise ist das Isodiazotat erst gegen das Ende der Operation nachweisbar; die Oxydationsflüssigkeit erwies sich noch frei davon, nachdem bereits mehr als die Hälfte des Permanganats eingetropft war. Es scheint, als ob zunächst intermediäre Oxydationsproducte erzeugt werden (vgl. obige Formelreihe). Normales Diazotat ist in keiner Phase des Processes nachzuweisen.

Die Hauptmenge des Orthooxyazoxybenzols wird verbrannt; ich habe wenigstens vergeblich nach Nebenproducten gesucht.

Iso-Orthooxyazoxybenzol (Schmp. 108—108.5°) wird auffallend viel schwerer vom Permanganat angegriffen als das Isomere; schon nach Zusatz weniger Tropfen der Oxydationsflüssigkeit blieb die violette Farbe (bei Anwendung einer Messerspitze des β -Orthooxyazoxybenzols) minutenlang bestehen; dass die geringe Menge, welche über-

¹⁾ Vgl. die vorangehende Mittheilung.

haupt verändert war, sich in Isodiazotat verwandelt hatte, liess sich durch Farbreactionen deutlich feststellen.

Die

Oxydation des Paraoxyazoxybenzols¹⁾ zu Isodiazobenzol

erfolgt ebenso leicht, wie diejenige der bei 75.5–76° schmelzenden Orthoverbindung. Auch in diesem Fall wurde das Oxydationsproduct in Form reinen Phenylazo- β -naphthols vom Schmp. 131.5–132° zur Abscheidung gebracht. Normales Diazotat war wiederum nicht nachweisbar.

Die Umwandelbarkeit in Isodiazotat eignet sich vortrefflich zum Nachweis geringer Mengen der Oxyazoxybenzole.

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

308. Eug. Bamberger: Notiz über das Caro'sche Reagens.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Ohne der Frage nach der chemischen Natur des Caro'schen Reagens jemals experimentell näher getreten zu sein, habe ich doch — schon vor Jahresfrist — eine zufällige Beobachtung gemacht, welche bei all' ihrer Geringfügigkeit für die Beurtheilung jenes Körpers nicht ohne Interesse ist. Ich veröffentliche sie — entgegen meiner ursprünglichen Absicht — mit Rücksicht auf die neueren Publicationen von Baeyer und Villiger²⁾ und von Bach³⁾.

Damals wurde beobachtet, dass die (neutrale) Caro'sche Lösung, wenn sie mit Silbernitrat versetzt wird, bei gelindem Erwärmen lebhaft aufschäumt, indem sich ein ozonhaltiges Gas entwickelt⁴⁾; später zeigte sich, dass die gleichartige Erscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verschiedene Katalysatoren — Braun-

¹⁾ Vgl. die vorangehende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 32, 3625; 33, 124, 861, 1569.

³⁾ Diese Berichte 33, 1506.

⁴⁾ Baeyer und Villiger bemerken (diese Berichte 33, 1575), dass sie das Auftreten des Ozongeruchs im Lauf ihrer Untersuchungen nur zweimal bemerkt haben, nämlich bei der freiwilligen Zersetzung des Caro'schen Reagens und bei der Zersetzung des Acetonsuperoxyds mit concentrirter Schwefelsäure von einem gewissen Gehalt an Wasser. Ich habe beim Eintragen des Persulfats in concentrirte Schwefelsäure öfters schwachen Ozongeruch wahrgenommen, ferner auch, wenn die dabei erhaltene Paste mit Eis versetzt wurde.

stein, Silberoxyd, Bleisuperoxyd, Platinschwamm — hervorgerufen wird. Dass dem sich hierbei entwickelnden Sauerstoffgas Ozon beigemischt ist, ist nicht nur am Geruch, welcher besonders beim Erwärmen scharf hervortritt, sondern auch mittels Guajac, Jodkalium, Thallohydroxyd und schwach alkalischem Metaphenylendiamin¹⁾ erkannt worden. Die Caro'sche Lösung erzeugt also unter denselben Umständen ozonhaltigen Sauerstoff, unter welchen Wasserstoffsuperoxyd reines Sauerstoffgas entbindet. Das Reagens war frisch bereitet und, wie die Prüfung mit Chromsäure ergab, frei von Wasserstoffperoxyd. Es enthielt 0.63 pCt. activen Sauerstoff.

Die für die Caro'sche Lösung charakteristische Fähigkeit zur Ozonbildung ist wohl vereinbar mit der Annahme Bach's, nach welcher das Reagens Wasserstofftetroxyd, H_2O_4 , enthält; vielleicht tritt dasselbe gepaart mit Schwefeltrioxyd — etwa als H_2SO_7 — auf:



Versetzt man die Caro'sche Lösung mit einem Kupfersalz und dann mit Natronlauge, so scheidet sich ein tief braunschwarzer, sich bald zu Boden setzender Niederschlag aus — offenbar ein Kupfersuperoxyd —, welcher, ähnlich wie die oben genannten Oxyde, das Reagens unter Gasentwicklung zersetzt. Dieser Niederschlag ist seinem Ansehen nach durchaus verschieden von dem unter gleichen Bedingungen aus Wasserstoffsuperoxyd erzeugten. Caro's Reagens dürfte ein geeignetes Mittel zur Darstellung der höheren Oxydationsstufen der Metalle sein.

Bei dieser Gelegenheit noch einige Worte über die Einwirkung von Kaliumpercarbonat auf concentrirte Schwefelsäure. Man erhält, wenn man 5 g des Ersteren — das benutzte Präparat war 70-procentig — in 30 g mit Eis-Kochsalz gekühlte Schwefelsäure einträgt und dann 50 g Eis hinzufügt, eine Lösung, welche — mit Pottasche neutralisirt — Anilin (0.5 g) zu Nitrosobenzol (0.4 g vom Schmp. 68°) oxydirt. Da Kaliumpercarbonat durch verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd²⁾ zersetzt wird und da dieses nach den Beobachtungen von Baeyer und Villiger mit concentrirter Schwefelsäure anscheinend das Caro'sche Reagens erzeugt³⁾, so ist es wahrscheinlich, dass die aus Percarbonat einerseits und aus Persulfat andererseits erhaltenen Lösungen identisch sind.

Auch die mittels Percarbonat dargestellte Lösung oxydirt Benzaldehyd und Acetaldehyd zu den entsprechenden Hydroxamsäuren und verwandelt Kupfersalze bei Gegenwart von Laugen in das bereits

¹⁾ Erlwein und Weyl, diese Berichte 31, 3158.

²⁾ Constam und Hansen, Zeitschr. für Elektrochemie 3, 137.

³⁾ Diese Berichte 33, 124.

erwähnte, schwere, schwarzbraune Kupfersuperoxyd. Dass sie, mit den genannten Katalysatoren versetzt, nur äusserst schwachen (bisweilen auch gar keinen) Ozongeruch entwickelte, mag daran liegen, dass die benutzte Lösung nur 0.19 g activen Sauerstoff enthielt.

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

309. H. Simonis und G. Wenzel: Ueber Tribromocumarin und einige Derivate desselben.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

Durch die Ueberführung der gebromten Cumarine in Cumarilsäuren lässt sich mit Sicherheit feststellen, ob der Cumalinkern (α -Verbindungen) oder der Benzolkern (β -Verb.) oder beide substituirt sind; aber die Frage nach einer genauen Stellung der Bromatome in den mannigfachen Halogenverbindungen, wie sie von Perkin¹⁾ und später von Ebert²⁾ dargestellt worden sind, ist noch offen geblieben.

Wir haben für das von uns dargestellte Tribromocumarin³⁾ die Constitution festzustellen gesucht, und dieses ist uns auch auf dem Wege der Synthese gelungen. Die Aufklärung lässt wegen der Beziehungen zu den übrigen Verbindungen auch auf deren Constitution sichere Schlüsse ziehen.

Die in der I. Mittheilung³⁾ ausgesprochene Vermuthung, dass im Tribromocumarin eine α -Brom- β -3.5-dibrom-Verbindung vorliege, hat sich bestätigt. Allerdings führt der Abbau nicht zum Ziele: Bei der Kalischmelze tritt erst eine Veränderung bei höherer Temperatur ein und dann unter weitgehender Zersetzung. Bei der Oxydation der Dibromocumarilsäure in Sodalösung mit Permanganat — die zu einer Dibromsalicylsäure führen musste — versagten im Reactionsproduct die für Salicylsäuren charakteristischen Reactionen (mit Eisenchlorid u. s. w.) vollständig.

Die — erfolgreichere — Synthese gründete sich auf Folgendes:

Der Dibromsalicylaldehyd liefert mit Essigsäureanhydrid nach Perkin das β -Dibromocumarin. Dieses musste durch Addition eines Mol. Brom ein Dibromid liefern, welches seinerseits bei der Verseifung mit alkoholischem Kali eine Dibromocumarilsäure giebt.

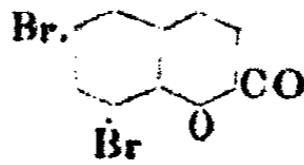
Letztere erwies sich mit der von uns aus Tribromocumarin dargestellten Dibromocumarilsäure identisch.

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1870, 93 und 177.

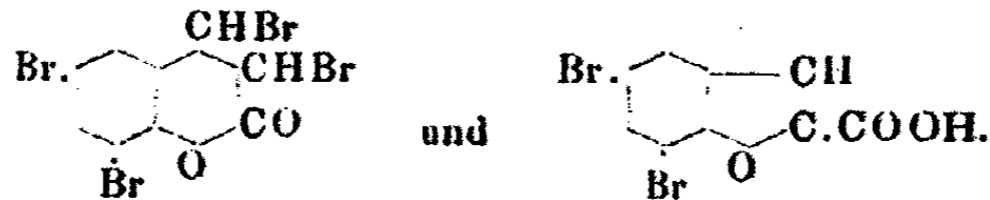
²⁾ Ann. d. Chem. 226, 347.

³⁾ Diese Berichte 33, 421.

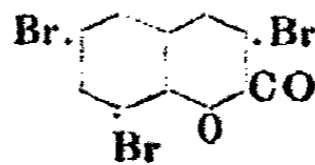
Bekanntlich erhält man nun beim Bromiren des Salicylaldehyds den 3,5-Dibromsalicylaldehyd. Das daraus gewonnene β -Dibromcumarin muss also die Formel



besitzen, das daraus erhaltene Dibromid und die Dibromcumarilsäure die Formeln

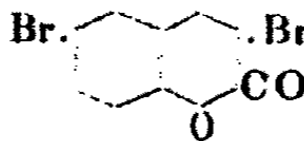


Da dieselbe Verbindung auch aus dem Tribromcumarin erhalten wird, muss diesem die Constitution einer β -Dibromverbindung und zwar

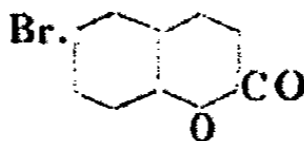


zukommen.

Zweifellos muss also auch das schon von Perkin durch Bromiren des Cumarins dargestellte α -Dibromcumarin die Formel einer $\alpha\beta$ - und zwar 1,5-Verbindung



besitzen, und das β -Monobromcumarin die Formel

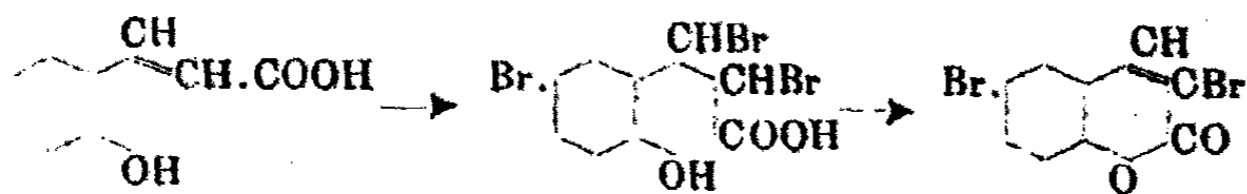


Mithin dürfte die Constitution aller bekannten Bromderivate des Cumarins aufgeklärt sein.

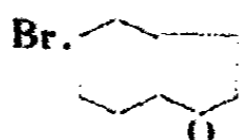
Das β -Dibromcumarin konnten wir aus *o*-Cumarsäure und Brom (1 Mol.) nach den Angaben von Ebert¹⁾ nicht erhalten. Statt dessen erhielten wir mit etwas mehr Brom dicke, prismatische Körner vom Schmp. 180°, die sich als das von Perkin erhaltene α -Dibromcumarin erwiesen. Der Vorgang ist auch leichter erklärlich. Es findet neben der Substitution im Benzolkern Addition in der Seitenkette statt; in Folge der freien Beweglichkeit der Carboxylgruppe schliesst sich unter

¹⁾ Ann. d. Chem. 226, 352.

Wasseraustritt der Camarining, und ein Mol. Bromwasserstoff wird noch abgespalten:



Die Identität beider Verbindungen bewies das Studium ihrer Derivate: Beide liefern beim Verseifen mit alkoholischem Kali dieselbe Monobromcumarilsäure (Schmp. 252°). Aus dieser erhielten wir bei der Destillation ein Monobromcumarin vom Schmp. 8°, das also die Formel

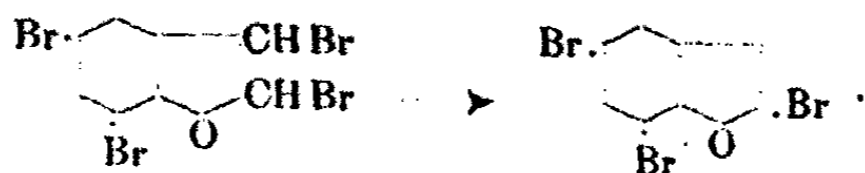


besitzen muss.

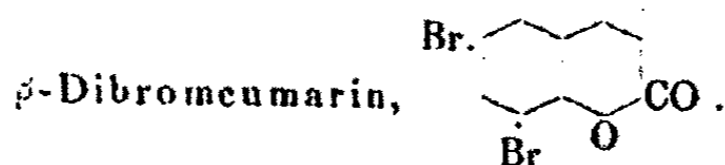
Dasselbe vermag noch ein Molekül Brom aufzunehmen unter Bildung eines Monobromcumarondibromids, welches seinerseits mit Natriumalkoholat unter Bromwasserstoffabspaltung ein α -Dibromcumarin liefert:



Das entsprechende Tribromcumarin erhielten wir aus dem von uns beschriebenen β -Dibromcumarondibromid,



Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch eine prächtige Kristallisationsfähigkeit aus. Die Substitutionsproducte bilden meist lange, seidenglänzende Nadeln, die Additionsproducte wasserklare, dicke Prismen.

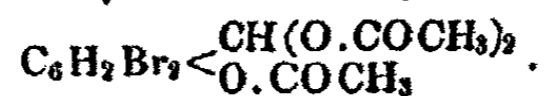


Die Darstellung dieser Verbindung bot einige Schwierigkeiten, da die Angaben Perkin's im Journal of the chem. Soc. (9, 37) ohne jede zahlenmäßige Belege sind.

Der nach der Tiemann-Reimer'schen Synthese dargestellte und über die Bisulfitverbindung gereinigte Salicylaldehyd wurde in wässriger Suspension (Eiskühlung) mit der für 2Br_2 erforderlichen

Menge Brom versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Dibromsalicylaldehyd in hellgelben Flocken ab, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Zur Darstellung der Natriumverbindung wurde er in Alkohol gelöst und die berechnete Menge Natriumalkoholat zugegeben, worauf das Natriumsalz in dunkelgelben Körnern krystallisirte, die an feuchter Luft sich schwärzen. Ein grosser Theil des Aldehyds bleibt jedoch in Lösung und kann durch Ausfällen mit Mineralsäure wiedergewonnen werden. Beim Zusammenbringen der Natriumverbindung mit Acetanhydrid trat unter Erhitzung Entfärben ein. Nach kurzem Kochen wurde die Masse in Wasser gegossen und mit Alkohol gereinigt. Die sich hierbei ausscheidenden farblosen Prismen vom Schmp. 103° waren allerdings nicht das gesuchte Dibromcumarin, sondern — in Analogie der von Perkin¹⁾ beschriebenen bromfreien Verbindung —

Triacetyldibromsalicylaldehyd,



0.1981 g Subst.: 0.1749 g AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_6$. Ber. Br 37.73. Gef. Br 37.57.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich daraus Essigsäure ab und es krystallisiren lange Nadeln vom Schmp. 90° aus, vermuthlich

Dibromacetylsalicylaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{array}{l} \text{CHO} \\ \text{O}.\text{COCH}_3 \end{array}$,

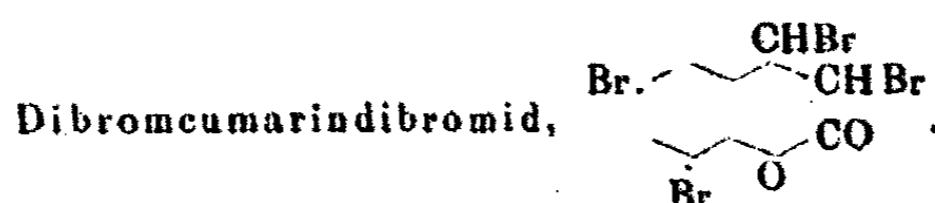
die auch direct durch Einwirkung von weniger Acetanhydrid auf das Natriumsalz erhalten wurden¹⁾. Die nähere Untersuchung dieser Verbindungen wurde vorläufig verschoben.

Wir versuchten nunmehr die Darstellung des β -Dibromcumarins mittels freiem Dibromsalicylaldehyd, Natriumacetat und Acetanhydrid. Nach zahlreichen Versuchen, die theilweise wiederum zu neuen Verbindungen führten, gelangten wir auf folgendem Wege zum Ziel: 20 g Dibromsalicylaldehyd wurden mit 25 g entwässertem Natriumacetat innig vermischt und nach Zusatz von 20 g Essigsäureanhydrid 2—2½ Stunden auf einem Sandbad unter Rückfluss und öfterem Schütteln gekocht. Die noch heisse, flüssige Masse wird alsdann in kaltes Wasser gegossen und das erstarrte Product nach dem Waschen mit heissem Wasser in mässig concentrirter, warmer Natronlauge gelöst. Auf Zusatz von Säuren fallen hellgelbe Flocken aus, die beim Schütteln mit Sodalösung einen geringen Theil an dieselbe abgeben — die als Nebenproduct entstandene Dibromacetylcumarsäure —

¹⁾ Vergl. Beilstein, Handbuch III, 67.

und sich aus Alkohol zu langen, fast farblosen Nadeln — Dibromcumarin — vom Schmp. 177° umkrystallisiren lassen.

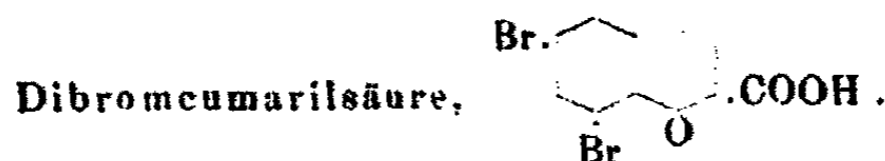
$C_9H_4Br_2O_2$. Ber. Br 52.63. Gef. Br 52.10, 52.60.



Molekulare Mengen von Dibromcumarin und Brom in Schwefelkohlenstofflösung wurden gemischt und bis zur Entfärbung stehen gelassen. Die Addition erfolgt nur sehr langsam — 4 g brauchten 6 Wochen. Es scheiden sich grosse, wasserklare, rhombische Prismen aus, welche in absolutem Alkohol schwer löslich sind und aus diesem in prismatischen Nadeln vom Schmp. 162° krystallisiren.

0.2032 g Subst.: 0.3325 g AgBr.

$C_9H_4Br_4O_2$. Ber. Br 68.95. Gef. Br 68.95.



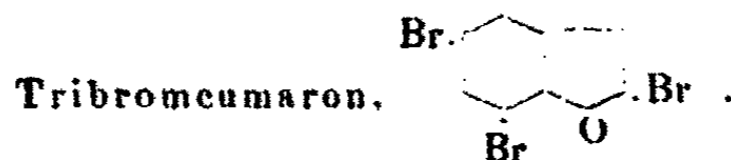
Verseift man das Dibromid mit alkoholischem Kali, so scheidet sich dibromcumarilsaures Kalium in glänzenden Blättchen ab.

$C_9H_3Br_2O_3K + H_2O$. Ber. H_2O 4.8. Gef. H_2O 4.8 durch Trocknen bei 120°.

0.1264 g Subst.: 0.1336 g AgBr.

$C_9H_3Br_2O_3K$. Ber. Br 44.70. Gef. Br 44.98.

Dasselbe liefert beim Behandeln mit Eisessig die schon von uns aus Tribromcumarin erhaltene Dibromcumarilsäure, Schmp. 276°, die in charakteristischen, wasserklaren, prismatischen Nadeln krystallisiert und beim Destilliren das Dibromcumaron vom Schmp. 57.5° liefert. Letzteres addirt noch 1 Mol. Brom unter Bildung des Dibromcumarondibromids vom Schmp. 108°.



Kocht man Dibromcumarondibromid mit Natriumalkoholat kurze Zeit, so geht das Dibromid in Lösung, und beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Brei von Krystallen, welche nach dem Abpressen aus Alkohol in langen, seidenartigen Nadeln vom Schmp. 119° anschliessen.

0.1984 g Subst.: 0.1954 g CO_2 , 0.0185 g H_2O . — 0.2174 g Subst.: 0.3448 g AgBr.

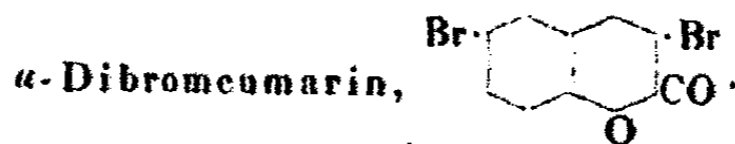
$C_9H_3Br_3O$. Ber. C 27.04, H 0.84, Br 67.60.

Gef. » 26.86, » 1.03, » 67.49.

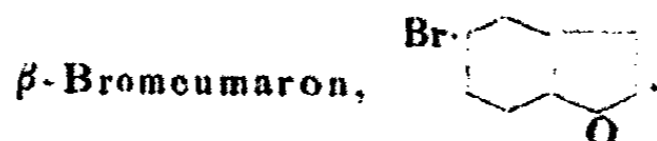
Die Ausbeute ist, wie bei allen diesen Vorgängen, nahezu quantitativ.

Das Tribromcumarin ist in den meisten Solventien — ausser Wasser — löslich.

Bei mehrstündigem Erhitzen auf 160° im Rohr mit alkoholischem Ammoniak blieb es unverändert.



Diese von Perkin aus Cumarin durch Erhitzen mit Brom im Rohre erhaltene Verbindung erhielten wir aus *o*-Cumarinsäure, indem wir dieselbe in Schwefelkohlenstoff lösten und 2 Mol.-Gew. Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff, zufügten. Nach einigem Stehen scheidet sich α -Dibromcumarin in prismatischen Körnern ab, neben Wasser und Bromwasserstoff. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Dibromcumarin mit alkoholischem Kali verseift und das entstehende bromcumarilsaure Kalium mit Eisessig zur Säure umgesetzt.

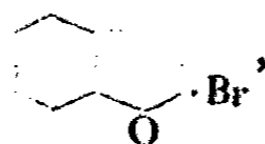


Bromcumarilsäure wurde mit Kalk gemischt und der Destillation unterworfen. Es geht ein farbloses Oel über von charakteristischem Cumarongeruch, das im Kältegemisch erstarrt und bei 8° schmilzt.

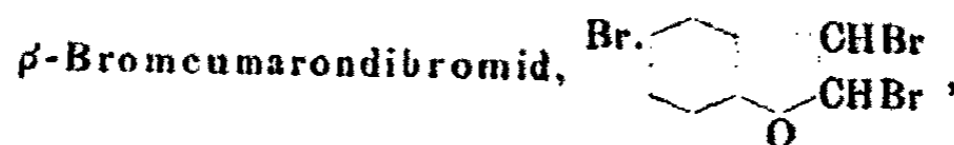
0.2554 g Sbst.: 0.4577 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1826 g Sbst.: 0.1740 g AgBr.

C₈H₅BrO. Ber. C 48.73, H 2.54, Br 40.61.
Gef. » 48.88, » 2.75, » 40.55.

Das von Ebert aus Cumarondibromid dargestellte isomere α -Bromcumarin,



zeigt den Schmp. 39°. Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Isomeren sind die gleichen.

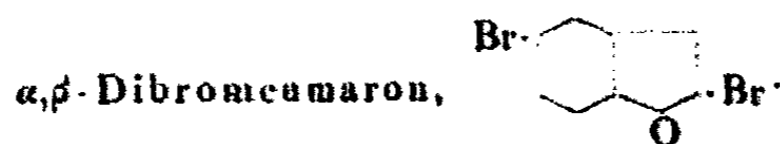


wurde erhalten durch Addition eines Moleküls Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Es zeigt nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmp. 95°.

0.2625 g Sbst.: 0.4150 g AgBr.

$C_8H_5Br_2O$. Ber. Br 67.28. Gef. Br 67.28.

Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe.



Wird β -Bromcumaron-dibromid einige Minuten mit Natriumalkohollösung gekocht, so scheiden sich beim Erkalten auf Wasserzusatz lange Nadeln aus, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 78.5° schmelzen.

0.2302 g Sbst.: 0.3136 g AgBr.

$C_8H_4Br_2O$. Ber. Br 57.97. Gef. Br 57.97.

Die Verbindung ist in den meisten Solventien, ausser Wasser, Säuren und Alkalien, löslich. Von dem von uns dargestellten isomeren $\beta\beta$ -Dibromcumaron vom Schmp. 57.5° unterscheidet es sich dadurch, dass es sich in warmer concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe löst.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.

310. Emil Fischer und Adolf Windaus:
Ueber die Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei
den gebromten Homologen des Anilins.

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.)

(Eingegangen am 25. Juni.)

In der ersten Mittheilung¹⁾ haben wir für die 6 Xylidine den Nachweis geführt, dass die Bildung quaternärer Ammoniumjodide bei erschöpfender Behandlung mit Jodmethyl nur dann ausbleibt, wenn beide der Aminogruppe benachbarte Stellungen durch Methyl ersetzt sind. Da die gleichen Erscheinungen sich bei dem Mesidin und dem pentamethylirten Amidobenzol zeigten, so lag die Vermuthung nahe, dass es sich um eine allgemeinere Regel handle. Trifft dies wirklich zu, so würde man in der Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen ein neues diagnostisches Hilfsmittel für die Stellung der Aminogruppe in aromatischen Basen besitzen, welches leicht anzuwenden ist und deshalb öfters gute Dienste leisten könnte.

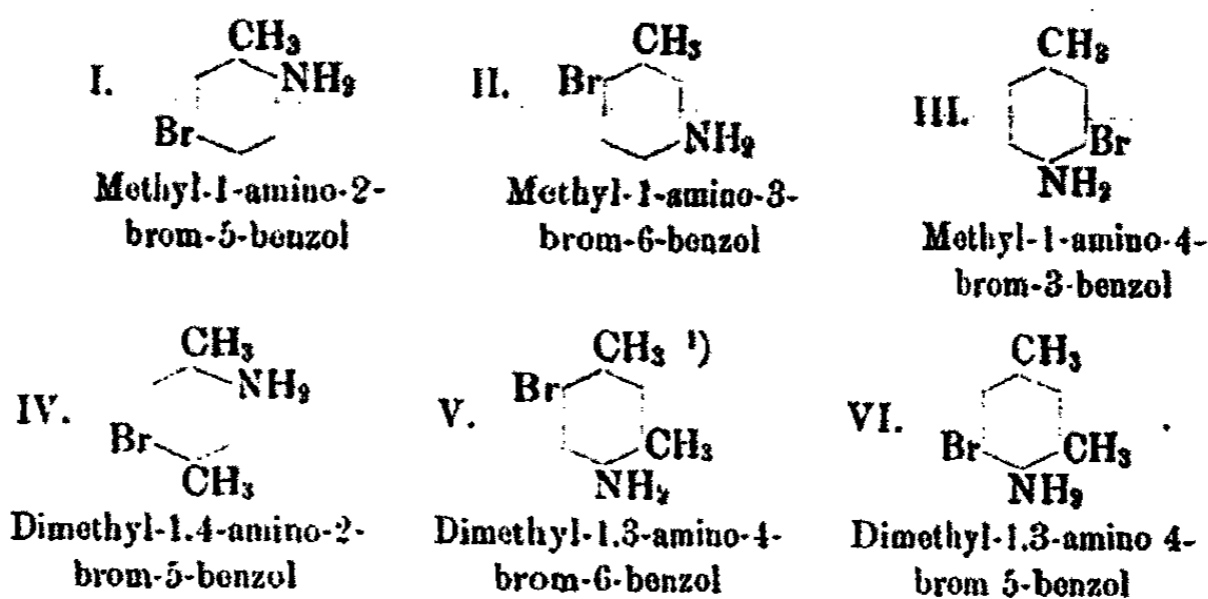
In einem Falle haben wir schon davon Gebrauch gemacht, indem wir für das von Hofmann beschriebene tetramethylirte Amidobenzol

¹⁾ Diese Berichte 33, 345.

den Schluss zogen, dass ebenfalls beide Orthostellungen neben der Amidogruppe besetzt seien, was mit der von Limpach und Nöltig aus anderen Gründen angenommenen Strukturformel der Base vollkommen übereinstimmt.

Um neues Material für die Beleuchtung der Frage zu gewinnen, haben wir die Versuche auf die Halogenderivate der Toluidine und Xylidine ausgedehnt und hierfür die Monobromproducte gewählt, weil die halogenreicheren Amidokörper schon wegen ihrer geringen Basicität schwieriger zu methylieren sind.

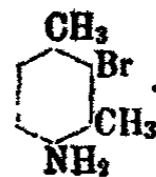
Zur Untersuchung kamen 3 Bromtoluidine und 3 Bromxylidine von folgender Structur:



Von diesen 6 Basen fehlte nur der Letzten, bei welcher beide Orthostellungen zur Amidogruppe besetzt sind, die Fähigkeit, bei erschöpfender Behandlung mit Jodmethyl ein quaternäres Ammoniumjodid zu liefern, wodurch also obige Regel wieder bestätigt wird.

Für die Methylierung haben wir in den Fällen I, III, IV, V, VI folgendes Verfahren angewandt. Zunächst wurde die Base nach der Vorschrift von Nöltig¹⁾ mit $3\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Jodmethyl, $3\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Natriumcarbonat und der 25-fachen Gewichtsmenge Wasser am Rückflusskühler 20 Stunden gekocht. Dabei resultirte ein Basengemisch, welches erhebliche Mengen des tertiären Products enthielt, während sich quaternäres Jodid garnicht oder nur in kleiner Menge beobachten liess. Die Basen wurden dann ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers mit 1.1 Theilen Jodmethyl und 0.3 Theilen Magnesium-

¹⁾ Dieser Körper könnte auch folgende Constitution haben:




Vgl. Vaubel, Journ. für prakt. Chem. 53, 552.

²⁾ Diese Berichte 24, 563.

oxyd im geschlossenen Rohr 20 Stunden auf 100° erhitzt. Der Zusatz des Oxyds, welches frei werdende Säure bindet, hat sich als sehr vorthellhaft erwiesen, weil namentlich freier Jodwasserstoff hier sehr störende Nebenwirkungen haben kann. Wir glauben darum, diesen kleinen Kunstgriff auch für ähnliche Fälle empfehlen zu können. Das teigartige, gelbroth gefärbte Reactionsproduct wurde zunächst mit Aether gewaschen und dann entweder mit Wasser oder mit Alkohol zur Lösung des quaternären Jodids ausgekocht. Zur Reinigung wurde, wenn nöthig, entweder aus wässriger Lösung mit starker Natronlauge gefällt oder aus Chloroform umkrystallisirt, wodurch die Magnesiumsalze leicht entfernt werden.

Dieses Verfahren gab beim Dimethyl-1.3.-amino-4-brom-5-benzol

von der Formel  keine nachweisbare Menge von qua-

ternärem Jodid. Ebenso negativ war das Resultat, als die Base mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Brommethyl 20 Stunden bei 100° oder 6 Stunden bei 130° erhitzt wurde. In beiden Fällen war das Product in Aether klar löslich und beim Schütteln mit Wasser ging kein bromwasserstoffsaurer Salz in Lösung.

Bei dem Methyl-1-amino-3-brom-6-benzol, welches im Gegensatz zu den vorher erwähnten Basen beide Orthostellungen in Bezug auf die Amidogruppe unbesetzt hat, findet die Verwandlung in quaternäres Ammoniumjodid schon beim Kochen mit Soda und Jodmethyl auffallend rasch statt. Da aber nebenher in Folge einer noch nicht aufgeklärten Reaction ein unlösliches, jodhaltiges Oel entsteht, so ist die Ausbeute keineswegs quantitativ. Wegen der abweichenden Erscheinungen halten wir es für nöthig, den Versuch ausführlicher zu beschreiben:

10 g Base wurden mit 250 ccm Wasser, 30 g Jodmethyl und 20 g Natriumcarbonat am Rückflusskühler gekocht. Nach etwa 1 Stunde begann das ölige Gemisch sich dunkelbraun zu färben und klebrig zu werden. Jetzt wurde die wässrige Lösung warm von dem rückständigen Oel, das weder in Wasser noch in verdünnten Säuren löslich war, getrennt und auf 0° abgekühlt. Dabei schied sich das quaternäre Jodid in Blättchen ab. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der Theorie; aus den Mutterlaugen liess sich durch starkes Alkali noch eine geringe Menge (5 pCt.) ausfällen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz völlig rein und farblos.

Wir lassen nun eine kurze Beschreibung der 5 von uns dargestellten quaternären Ammoniumjodide folgen.

Methyl-1-trimethylammoniumjodid-2-brom-5-benzol:
Das Salz krystallisirt aus Wasser, in welchem es in der Kälte ziemlich

schwer löslich ist, in seidenglänzenden Nadeln und zersetzt sich bei raschem Erhitzen im Capillarrohr bei 178° (corr. 180.5°). Die Ausbeute beträgt etwa 40 pCt. der Theorie und kann bedeutend verbessert werden, wenn das nicht angegriffene tertiäre Amin noch einmal mit Jodmethyl behandelt wird.

0.2890 g Sbst.: 0.1913 g AgJ.

$C_{10}H_{15}NBrJ$. Ber. J 35.63. Gef. J 35.76.

Methyl-1-trimethylammoniumjodid-3-brom-6-benzol ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiert in Blättchen; sein Zersetzungspunkt liegt bei $176-177^{\circ}$ (corr. $178-179^{\circ}$).

0.4720 g Sbst.: 0.3106 g AgJ.

$C_{10}H_{15}NBrJ$. Ber. J 35.63. Gef. J 35.55.

Methyl-1-trimethylammoniumjodid-4-brom-3-benzol ist bereits von L. Pesci¹⁾ dargestellt und beschrieben worden; es zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen $189-192^{\circ}$ (corr. $192-195^{\circ}$).

0.2750 g Sbst.: 0.1809 g AgJ.

$C_{10}H_{15}NBrJ$. Ber. J 35.63. Gef. J 35.54.

Dimethyl-1.4-trimethylammoniumjodid-2-brom-5-benzol krystallisiert aus kaltem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, in sehr dünnen Blättchen, die unter dem Mikroskop theils vierseitig, theils achtseitig erscheinen. Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt es sich gegen 188° (corr. 191°).

0.3592 g Sbst.: 0.1532 g H_2O , 0.4670 g CO_2 . — 0.4348 g Sbst.: 0.2761 g AgJ.

$C_{11}H_{17}NBrJ$. Ber. J 34.28, C 35.67, H 4.64.

Gef. » 34.35, » 35.46, » 4.74.

Dimethyl-1.3-trimethylammoniumjodid-4-brom-6-benzol: In kaltem Wasser mässig, in kaltem, absolutem Alkohol sehr schwer löslich, krystallisiert in langen, wohlausgebildeten Nadeln, die sich beim raschen Erhitzen im Capillarrohr bei $200-201^{\circ}$ (corr. $203-204^{\circ}$) zersetzen.

0.4402 g Sbst.: 0.2783 g AgJ.

$C_{11}H_{17}NBrJ$. Ber. J 34.28. Gef. J 34.16.

Dimethyl-1.3-dimethylamino-4-brom-5-benzol liefert kein quaternäres Ammoniumjodid. Die bei erschöpfender Methylierung entstehende tertiäre Base ist ein Oel, das unzersetzt bei $246-247^{\circ}$ (Quecksilberfaden ganz in Dampf, Druck 759 mm) siedet. Sie liefert ein in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig lösliches Chloroplatinat, das in gelbrothen, vielfach verwachsenen Spiessen krystallisiert.

0.1782 g Sbst.: 0.0397 g Pt.

$C_{20}H_{30}Br_2N_2PtCl_6$. Ber. Pt 22.50. Gef. Pt 22.28.

¹⁾ Gazzetta Chimica Italiana 28 [2], 109.

Bei der Darstellung der in den vorhergehenden Versuchen als Ausgangsmaterial benutzten primären Basen haben wir einige Erfahrungen über die Bereitung gebromter Amine gemacht, welche der Mittheilung werth sein dürften.

Handelt es sich um die Bromirung primärer aromatischer Amine, so benutzt man, wie bekannt, gewöhnlich deren Acylderivate oder man schützt die Aminogruppe durch Anwendung concentrirter Säure, wie das von Hafner¹⁾, Michaelis²⁾ u. A. empfohlen worden ist. Wir haben nun gefunden, dass bei dem letzteren Verfahren das Brom zunächst Substitutionsproducte erzeugt, welche das Halogen nicht im Kern, sondern höchst wahrscheinlich am Stickstoff enthalten, welche sich aber nachträglich, besonders beim Erwärmen, in Kernsubstitutionsproducte verwandeln. Genauer verfolgt wurde die Erscheinung bei dem *as-m*-Xylidin, wo das Zwischenproduct besonders beständig ist. Sie erinnert an die Beobachtung von Chattaway und Orton³⁾, dass durch Behandlung der Acylaniline mit Hypochloriten und Hypobromiten auch zunächst Producte entstehen, in denen das Halogen an Stickstoff gebunden ist.

Besonders gute Resultate an Monobromderivat gab die Bromirung in starker Salzsäure bei dem *as-m*-Xylidin, dem *r-m*-Xylidin und dem Mesidin, sodass sie hier als Darstellungsmethode allen anderen vorzuziehen ist. Da zwei der Producte bisher unbekannt und vom dritten die Structur noch zweifelhaft war, wollen wir die Versuche genauer beschreiben.

Dimethyl-1.3-amino-4-brom-5-benzol: 10 g *as-m*-Xylidin werden in 80 g Salzsäure (1.19) unter tüchtigem Umschütteln eingegossen, sodass das schwer lösliche Hydrochlorat sich in der Flüssigkeit möglichst fein vertheilt abscheidet.

In die durch eine Kältemischung gekühlte Masse lässt man dann unter Umrühren die für 1 Mol. berechnete Menge Brom, welche ebenfalls in rauchender Salzsäure gelöst ist, hinzutropfen. Das Halogen wird alsbald von dem salzsauren Salz fixirt, und es entsteht eine gelbrothe, krystallinische Masse. Ganz ähnlich verläuft der Process, wenn das Xylidin nicht in Salzsäure, sondern in Bromwasserstoffsäure (1.49) suspendirt ist. Das Product wurde hier für die Analyse filtrirt, mit starker Bromwasserstoffsäure gewaschen, auf porösen Thon gebracht und im Vacuum über Aetznatron 5 Stdn. getrocknet; längeres Aufbewahren schien nicht rathsam, da schon geringe Zersetzung der Substanz bemerkbar war. Das Product enthielt 54 pCt. Brom, und

¹⁾ Diese Berichte 22, 2524, 2902.

²⁾ Diese Berichte 26, 2190.

³⁾ Diese Berichte 32, 3573.

da es zweifellos ein bromwasserstoffsäures Salz ist, so spricht die Analyse dafür, dass ein Bromatom substituierend eingetreten ist. Denn die Formel $C_8H_{10}NBr$, HBr verlangt 56.9 pCt. Brom, während sich für das Additionsproduct $C_8H_{11}Br_2N$, HBr 66.3 pCt. Brom berechnen. Sowohl das salzsaure wie das bromwasserstoffsäure Salz sind leicht veränderlich, durch Wasser werden sie momentan in schmierige Producte verwandelt, durch Behandeln mit schwefliger Säure wird ihnen alles Brom entzogen und das Ausgangsmaterial zurückerhalten; bei längerem Liegen verlieren sie nach und nach ihre rothe Farbe und verwandeln sich in die Salze des kernsubstituirtten Dimethyl-1,3-amino-4-brom-5-benzols. Rasch findet dieser Uebergang beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Gegenwart von starker Salzsäure statt. Handelt es sich also um die Darstellung des Bromxylidins, so wird das beim Eintragen des Broms in die salzsaure Flüssigkeit entstehende rothe Product nicht erst filtrirt, sondern direct mit der Salzsäure auf dem Wasserbad 10—15 Minuten erwärmt, bis die Masse weiss geworden ist. Nach starkem Abkühlen filtrirt man die Krystalle auf der Pumpe, löst in heissem Wasser und zersetzt das Hydrochlorat durch Ammoniak. Dabei fällt die Base zunächst als Oel aus, das rasch erstarrt. Sie kann durch Umkrystallisiren ans Ligroin oder durch Destillation mit Wasserdampf oder endlich durch directe Destillation bei vermindertem Druck leicht gereinigt werden. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton ist sie sehr leicht löslich und krystallisirt aus Ligroin in Prismen. Sie schmilzt bei 46—47°.

0.2125 g Sbst.: 0.2004 g AgBr.

$C_8H_{10}NBr$. Ber. Br 59.96. Gef. Br 40.13.

Die mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acetverbindung krystallisirt aus Alkohol in Prismen und schmilzt bei 197° (corr. 200°).

Ein Bromxyloidin vom Schmp. 45° hat bereits Vaubel¹⁾ aus dem *as-m*-Xylidin durch Einwirkung von Schwefelsäure, Kaliumbromid und Kaliumbromat erhalten und dafür auch die obige Structurformel aufgestellt, aber die Art, wie er dieselbe ableitet, erscheint uns ungenügend. Auf die theoretischen Vorstellungen, die er hierbei verwerthet, wollen wir nicht näher eingehen; aber seine Interpretation der Versuche von Wroblewsky²⁾ musste doch Zweifel hervorrufen; denn die Annahme, dass Wroblewski ein anderes Bromxyloidin wie Genz unter den Händen gehabt habe, widerspricht unserer Ansicht nach durchaus dem Wortlaut seiner Abhandlung. Wir haben deshalb für die Feststellung der Structur der Base neue Versuche für nöthig gehalten und folgenden Weg eingeschlagen. Die

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 58, 552.

²⁾ Ann. d. Chem. 192, 215.

Base wurde zuerst in Bromxylol und dieses durch Behandeln mit Chlorkohlensäureester in Mesitylensäure verwandelt; damit ist die Stellung des Broms, wie sie in obiger Structurformel angenommen wurde, erwiesen.

Bemerkenswerth ist, dass bei der Bromirung in salzsaurer Lösung das Halogen in eine andere Stellung tritt als bei der Bromirung der Acetverbindung, wie sie Genz (diese Berichte 8, 225) durchgeführt hat, während in den anderen untersuchten Fällen, z. B. beim *o*-Toluidin und *p*-Xylidin, beide Methoden zu demselben Producte führen. Wir haben den Versuch von Genz wiederholt und können die Angabe bezüglich des Schmelzpunktes der Base (97°) bestätigen, müssen aber hinzufügen, dass die Ausbeute hier bei Weitem nicht so gut ist wie bei der Darstellung der isomeren Verbindung.

Für die Umwandlung des Dimethyl-1,3-amino-4-brom-5-benzols in Bromxylol wurde 1 Theil Base mit 1.5 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 0.5 Theilen Natriumnitrit, welches in sehr wenig Wasser gelöst war, versetzt, dann mit 10 Theilen absolutem Alkohol vermischt und gekocht, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand. Beim Eingiessen in viel Wasser schied sich das Bromxylol ölig ab. Es wurde ausgeäthert und durch Destillation gereinigt. Der allergrösste Theil ging bei 204° über, wie das Product von Wroblewski, und die Ausbeute betrug 70 pCt. der Theorie; nur ein kleiner Rest destillirte bei 206—210°.

Zur Ueberführung in Mesitylensäure wurden 10 g Bromxylol mit 5.8 g Chlorkohlensäureester und 50 g absolutem Aether gemischt und 2.5 g Natriumdraht dazugegeben. Anfänglich ging die Reaction so lebhaft vor sich, dass mit Wasser gekühlt werden musste, und es entstand aus dem Natrium eine blaue, pulverige Masse. Nach 24-stündigem Stehen wurde die ätherische Lösung, welche Mesitylensäureester enthielt, filtrirt, verdampft und der Rückstand mit alkoholischem Kali gekocht, dann mit Wasserdampf destillirt, wobei etwas unverändertes Bromxylol überging, und schliesslich die Mesitylensäure nach dem Ansäuern ebenfalls mit Wasserdampf abdestillirt, wobei sie im Kühler erstarrte. Die Ausbeute betrug nur 0.8 g. Die Säure zeigte den Schmp. 166—167° und lieferte ein krystallisirtes, selbst in heissem Wasser schwer lösliches Silbersalz, das Hall und Remsen¹⁾ als charakteristisch für die Mesitylensäure beschreiben.

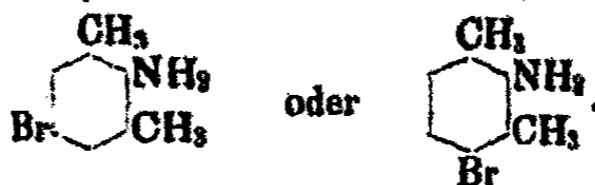
0.2007 g Subst.: 0.5275 g CO₂, 0.1204 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 71.95, H 6.73.

Gef. » 71.68, » 6.67.

¹⁾ Americ. Chemic. Journal 2. 140.

Dimethyl-1.3-amino-2-brombenzol,



Die Bromirung des *v-m*-Xylidins wurde genau in derselben Weise wie beim *as-m*-Xylidin ausgeführt. Die Erscheinungen sind dieselben, und die Ausbeute an Bromderivat ist ebenfalls quantitativ. Die Base lässt sich sowohl durch Destillation im Vacuum wie durch Umkrystallisiren aus Ligroin reinigen. Sie schmilzt bei 49–50° und krystallisirt in Prismen.

0.5490 g Subst.: 0.5092 g AgBr

$C_8H_{10}NBr$. Ber. Br 39.96. Gef. Br 39.47.

Die Acetverbindung, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol ebenfalls in gut ausgebildeten Prismen und schmilzt bei 194° (corr. 197°).

Eine directe Entscheidung zwischen den beiden, oben angeführten Strukturformeln können wir nicht geben; da aber das Halogen in der Regel zur Aminogruppe in Para- oder Ortho-Stellung tritt, so muss man die erste Formel für die wahrscheinlichere halten.

Monobrommesidin: Trimethyl-1,3,5-amino-2-brom-4-benzol. Bei Anwendung des obigen Verfahrens auf das Mesidin betrug die Ausbeute an Rohproduct über 90 pCt. der Theorie. Es wurde durch Krystallisiren aus Ligroin, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, gereinigt und bildete dann durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 39°.

0.8850 g Subst.: 0.3400 g AgBr

$C_9H_{12}NBr$. Ber. Br 37.34. Gef. Br 37.58.

Bei dem Paraxylin, sowie bei den drei Toluidinen verläuft die Bromirung in salzsaurer Lösung nicht so einfach; vielmehr entstehen hierbei höher bromirte Producte, auch wenn nur 1 Mol.-Gew. Brom in Anwendung kommt, gerade so wie es Hafner schon beim Anilin festgestellt hat. So wurden erhalten nach obigem Verfahren aus je 10 g Base

| | |
|--------------------------|----------------------|
| beim Paraxylin . . . | 3 g Monobromderivat, |
| beim Metatoluidin . . . | 6–7 g » |
| beim Orthotoluidin . . . | 11 g » |
| beim Paratoluidin . . . | sehr wenig » |

In allen diesen Fällen ist es vortheilhafter, die Acet- oder Formyl-Verbindung zu bromiren. Wir wollen den Versuch für das Paraxylin, wo er neu ist, ausführlich beschreiben.

Monobrom-*p*-Xylidin. Die Formylverbindung wurde in 12 Theilen Eisessig gelöst und allmählich unter Kühlung mit Eiswasser 1 Mol.-Gew. Brom, das ebenfalls in Eisessig gelöst war, hinzu-

gefügt. Nach zweistündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Soda grösstentheils neutralisirt und der krystallisirte Niederschlag nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet schöne, lange Prismen, die bei 148° (corr. 150°) schmelzen. Zur Abspaltung der Formylgruppe wurden 10 g Base mit 100 g concentrirter Salzsäure (1.19) und 100 g Alkohol 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die Lösung verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Base mit Ammoniak gefällt und aus Ligroin umkrystallisirt; sie schmilzt bei 96° (corr.) und krystallisirt in Nadeln; in Alkohol, Aether, Benzol ist sie leicht löslich.

0.2115 g Sbst.: 0.3738 g CO_2 , 0.0974 g H_2O . — 0.1950 g Sbst.: 11.7 ccm N (18.5° , 761 mm). — 0.3497 g Sbst.: 0.3289 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NBr}$. Ber. C 47.98, H 5.05, N 7.02, Br 39.96.

Gef. » 48.20, » 5.12, » 6.91, » 40.02.

Dasselbe Product entsteht, allerdings wie oben schon erwähnt in unbefriedigender Ausbeute, bei der Bromirung des Paraxylidins in concentrirter Salzsäure. Die Stellung des Broms, für welche drei Möglichkeiten vorliegen, ist bisher nicht ermittelt worden, doch halten wir es für wahrscheinlich, dass sich auch hier das Halogen in Parastellung zur Aminogruppe begiebt.

311. G. Schroeter und M. Peschkes: Ueber einige neue Hydroxylaminabkömmlinge der Ameisensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

Wir haben vor einiger Zeit¹⁾ über die Formhydroxamsäure und Versuche zur Darstellung ihrer Alkyläther Mittheilung gemacht. Diese Säure wird in der Literatur zuerst von K. Hoffmann²⁾ erwähnt; später hat sich Miolati³⁾ mit ihr beschäftigt. Offenbar ist es diesen Autoren jedoch nicht gelungen, die Säure zu isoliren. Eine bequeme und einfache Methode zur Darstellung von Formhydroxamsäure ist zuerst von G. Schroeter gegeben worden im Richter-Anschütz'schen Lehrbuch der organischen Chemie, 8. Auflage I. S. 247 — erschienen im Juli 1897. 6—7 Monate später wurde in einer aus Nef's Laboratorium herrührenden Arbeit von Jones⁴⁾ die Säure auf demselben Wege, aus Hydroxylamin und Ameisensäureester in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, dargestellt und als neu le-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2191. ²⁾ Diese Berichte 22, 2854.

³⁾ Diese Berichte 25, 699. ⁴⁾ Amer. Chem. Journ. 20, 27.

schrieben. Auf unsere oben erwähnte Mitteilung¹⁾ hin hat nun Nef²⁾ die weitere Bearbeitung der Formhydroxamsäure für sich und seine Schüler reclamirt. Er ist der Ansicht, dass Schroeter nur eine unreine Säure unter Händen gehabt hat, da er deren Schmelzpunkt zu niedrig angiebt. Letzteres ist insofern unrichtig, als die Säure, die man beim Eindunsten der methylalkoholischen Lösung von reinem Hydroxylamin und reinem Ameisensäureester erhält, vollkommen analysenrein ist (vgl. l. c.) und ihren Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren aus Aceton nicht ändert. Aber die frühere Schmelzpunktangabe war allerdings zu niedrig; der Schmelzpunkt der Formhydroxamsäure liegt nach unseren jetzigen Beobachtungen bei langsamem Erhitzen (Thermometer — in $\frac{1}{10}$ -Grade eingetheilt — steigt in der Minute um 1°) bei 80° ; Jones giebt $81-82^{\circ}$ an (l. c.).

Ohne damit die Berechtigung der Reclamation Nef's anerkennen zu wollen, haben wir, um Collisionen zu vermeiden, unseren Arbeitsplan bedeutend eingeschränkt. Nur zu den Ansichten, welche Nef und seine Mitarbeiter, Jones und Biddle³⁾, über die Constitution der Formhydroxamsäure entwickelt haben, möchten wir einige Anmerkungen machen. Es handelt sich um die Frage, ob der Formhydroxamsäure die Formel $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{N.OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ oder $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{NH.OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ zu geben ist.

Es fällt dies zusammen mit der Frage nach der Constitution der Hydroxamsäuren überhaupt; denn die Formhydroxamsäure gleicht in ihrem Verhalten: Rothfärbung mit Eisenchlorid, Bildung eines schwer löslichen, grünen Kupfersalzes u. a. m., vollkommen den homologen Hydroxamsäuren. Fast allgemein aber wird wohl heutzutage in Hydroxamsäuren die Gruppe $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N.OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ angenommen. Die Arbeiten Nef's und seiner Schüler dürften jedenfalls keinen Beweis gegen diese Annahme erbracht haben. Nef ist der Ansicht, dass eine Säure der Formel $\text{HO} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{N.OH}$ spontan bei 0° in Knallsäure und Wasser zerfallen müsse, ähnlich wie das Formylchloridoxim leicht unter Bildung von HCl und C:N.OH dissociirt⁴⁾. Folglich bliebe für die

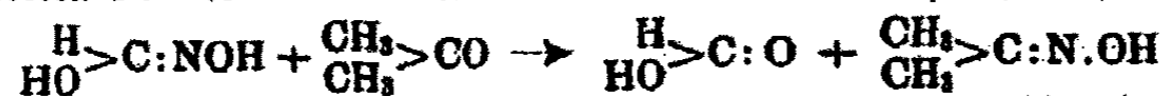
¹⁾ Siehe Note 1, S. 1975.

²⁾ Diese Berichte 31, 2720.

³⁾ Ann. d. Chem. 310, 1.

⁴⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 298, 212; Am. Chem. Journ. 20, 30. Jones hat aus Nitromethan ein basisches Quecksilbersalz erhalten, das er in Knallquecksilber überführen konnte; er nimmt dabei intermediär die Bildung eines Quecksilbersalzes der wahren Formhydroxamsäure, im Nef'schen Sinne, an (l. c. S. 33). Diese Deduction scheint uns zu hypothetisch, um beweiskräftig zu sein.

relativ stabile Formhydroxamsäure nur noch die Formel $\text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{array}$ übrig. Aber dieser Analogieschluss ist nicht zwingend; so wird z. B. gerade in der Arbeit Biddle's¹⁾ der Nachweis erbracht, dass schon die Alkyl- und Acyl-Aether des Formylchloridoxims sich in dieser Beziehung verschieden verhalten: Die Acyläther liefern knallsaure Salze, während die Alkyläther nicht dissociirt werden. Auch die von Biddle beobachtete Umsetzung der Formhydroxamsäure mit Aceton zu Acetoxim ist durch einen einfachen Austausch:



nach mannigfachen Analogien leichter zu erklären, als auf andere Weise. Schliesslich möchten wir noch auf das von uns analysirte Kupfersalz²⁾ der Formhydroxamsäure aufmerksam machen; dasselbe

ergab einen Kupfergehalt, welcher scharf auf die Formel $\text{HC} \begin{array}{l} \text{N.O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{Cu}$ stimmt. Die Formhydroxamsäure würde sich hier also als zwei-basische Säure erweisen, falls man nicht eine verdoppelte Formel: $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH: N.O.Cu} \\ \text{CH: N.O.Cu} \end{array} \text{O}$ annehmen will. Wir sind daher der Ansicht dass derzeit kein Grund vorliegt, die gebräuchliche Formel der Hydroxamsäuren abzuändern, oder aber die Formhydroxamsäure anders zu formuliren als: $\text{HC} \begin{array}{l} \text{N.OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$.

Wir haben in unserer früheren Mittheilung³⁾ über Versuche berichtet, durch Umsetzung von α -Alkylhydroxylaminen mit Ameisensäure-ester die Alkyläther der Formhydroxamsäure darzustellen, von denen der Benzyläther seither von Biddle⁴⁾ durch Erhitzen von α -Benzylhydroxylamin mit freier Ameisensäure erhalten wurde. Beim Erhitzen von α -Benzylhydroxylamin mit Ameisensäureäthylester erhielten wir je nach der eingehaltenen Temperatur 2 verschiedene, unter vermindertem Druck unzersetzt destillirende Oele, von denen das eine niedriger siedende von conc. Salzsäure schon in der Kälte unter Bildung von Benzylhydroxylaminchlorhydrat angegriffen wird, während das höher siedende Oel gegen Salzsäure beständig ist. Unsere auf einige Analysen gestützte Vermuthung, dass das niedriger siedende Oel den Dibenzyläther des Formhydroxamoxims darstellt (vgl. l. c.), hat sich nicht bestätigt. Wir sind nicht in der Lage, über die Natur dieser Substanz derzeit eine einigermaassen gesicherte Ansicht zu äussern; es liegt vielleicht überhaupt kein einheitliches chemisches Individuum vor. Das höher siedende Oel, welches beim Erhitzen des Gemenges von Benzylhydroxylamin mit Ameisenester auf 160° als

¹⁾ Siehe Note 3, S. 1976.

²⁾ Siehe Note 1, S. 1975.

³⁾ Siehe Note 1, S. 1975.

⁴⁾ Siehe Note 3, S. 1976.

Hauptproduct, bei niedrigeren Temperaturen nur in geringerer Menge entsteht, erstarrte nach einiger Zeit grösstentheils krystallinisch. Die von anhängendem Oel befreite und aus Alkohol umkrystallisirte Substanz zeigte den Schmp. 31°. Die Indifferenz gegen Salzsäure, die Molekulargewichtsbestimmung und der analytische Befund liessen uns schliessen, dass eine krystallinische Form des Benzaldoximbenzyläthers vorliege. Werner und Buss¹⁾ haben gezeigt, dass der gewöhnliche flüssige Benzaldoximbenzyläther, welchen man aus Benzaldoxim mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid erhält, beim Erhitzen mit Salzsäure nur zum kleinsten Theil gespalten, grösstentheils in eine krystallinische Form umgelagert wird, für welche die genannten Autoren den Schmp. 29° angeben. Jedenfalls ist die Identität des unsrigen mit dem Werner-Buss'schen Präparat trotz der kleinen Schmelzpunktdifferenz sehr wahrscheinlich. Wir versuchten nun, ob diese Bildung des Benzaldoximbenzyläthers ohne die Anwesenheit von Ameisensäureester beim Erhitzen des α -Benzylhydroxylamins für sich auf 160° ebenfalls einträte, und fanden, dass dabei thatsächlich eine beträchtliche Menge Benzaldoximäther entsteht. Die Bildung des Letzteren verläuft daher wahrscheinlich im Wesentlichen nach folgender Gleichung:

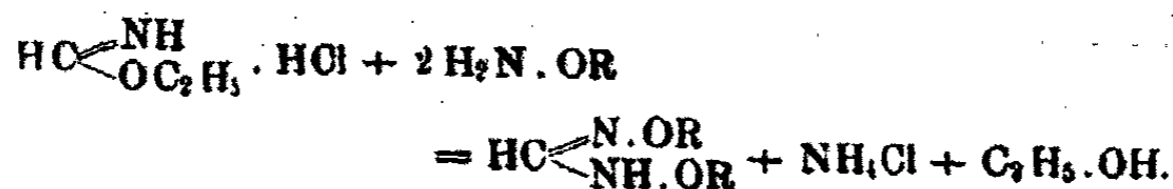


Zur Aufklärung der Reaction zwischen Benzylhydroxylamin und Ameisensäureester haben wir weiterhin kernsubstituirt Benzylhydroxylamine in den Kreis der Versuche gezogen. Derartige Substanzen sind bisher nicht bekannt geworden. Wir haben das *p*-Chlor- und das *p*-Brom-Benzylhydroxylamin dargestellt, welche unzersetzt destilliren und trefflich krystallisiren. Die Darstellung des *p*-Nitrobenzylhydroxylamins gelang nicht. Lässt man auf Natriumacetoxim in alkoholischer Lösung *p*-Nitrobenzylchlorid einwirken, so entsteht *p*-Dinitrostilben. Ersetzt man das Acetoxim durch Benzaldoxim, so entsteht zwar neben wenig *p*-Dinitrostilben der gewünschte *p*-Nitrobenzylbenzaldoximäther; dieser erweist sich aber Spaltungsversuchen gegenüber als noch beständiger wie der nicht substituirte Aether. Dieselbe Beobachtung haben wir auch bei dem *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzyl-*p*-chlor- und -*p*-brombenzaldoximäthern gemacht, Substanzen, welche wir als Nebenproducte bei den Operationen zur Darstellung des *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzylhydroxylamins in reichlicher Menge erhielten. Diese abnorme Beständigkeit von Substanzen, welche die Atomgruppierung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ enthalten, ist auffallend, steht aber in Uebereinstimmung mit der von uns beobachteten Leichtigkeit der Bildung dieser Körper bei den verschiedensten Reactionen. Nachdem wir am *p*-Brombenzylhydroxylamin die Beobachtung gemacht

¹⁾ Diese Berichte 28, 1278.

hatten, dass diese Substanz beim Erhitzen mit Ameisensäureester, sobald sie überhaupt reagiert, eben nur den *p*-Brombenzyl-*p*-brombenzaldoximäther liefert, gaben wir weitere Versuche nach dieser Richtung auf.

Da wir, wie erwähnt, anfänglich vermuthet hatten, dass das beim Erhitzen von Benzylhydroxylamin mit Ameisensäureester entstehende, niedriger siedende Oel der Dibenzyläther des Formhydroxamoxims sei, suchten wir nach einem anderen Wege, um solche Aether darzustellen. Als sehr geeignet erwies sich hierfür das Pinner'sche Formimidoätherchlorhydrat, die Substanz, welche man durch Einwirkung von HCl auf alkoholisch-ätherische Blausäurelösung erhält. Wenn man diese Substanz mit alkoholischen Lösungen der α -alkylieren Hydroxylamine schüttelt, bilden sich in glatter Reaction die entsprechenden Formhydroxamoximidialkyläther nach der Gleichung:



Dieses Resultat war nicht ohne Weiteres vorauszusehen, da nach den vorliegenden Angaben¹⁾ das Hydroxylamin selber bei der Einwirkung auf die Imidoäther theils Alkylhydroxamsäuren, $\text{RC} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{OR}' \end{array}$, theils Amidoxime, $\text{RC} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$, liefert²⁾. Die von uns erhaltenen Aether deriviren von der Stammsubstanz einer neuen Gruppe von Carbonsäureabkömmlingen der Formel $\text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{array}$, die wir als Hydroxamoxime bezeichnen, während Ley³⁾, der vom Benzhydroximsäurechlorid aus den entsprechenden Benzoësäureabkömmling $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{OH} \end{array}$ erhielt, sie Oxyamidoxime nennt. Wir möchten vorerst bei unserer Nomenclatur bleiben, da wir dieselbe für prägnanter halten.

Die untersuchten Formhydroxamoximidialkyläther sind gut krystallisirende Substanzen schwach basischer Natur, indem aus ihren ätherischen Lösungen durch Salzsäure Chlorhydrate gefällt werden, welche durch Wasser sofort dissociirt werden. Beim Erwärmen der Chlorhydrate mit Alkohol tritt partielle Spaltung unter Bildung der Alkyl-

¹⁾ Pinner, Imidoäther, S. 203.

²⁾ Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Ameisensäureester selber haben wir in der Literatur keine Angaben finden können: es sind daher Versuche nach dieser Richtung von uns aufgenommen worden.

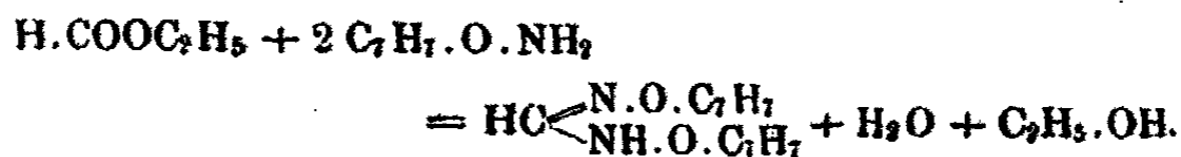
³⁾ Diese Berichte 31, 2126.

hydroxylaminchlorhydrate ein. Das an dem einen Stickstoffatom der Dialkyläther noch verbleibende freie Wasserstoffatom lässt sich durch Acylreste ersetzen.

Experimenteller Theil.

I. Einwirkung von Ameisensäureäthylester auf α -Benzylhydroxylamin.

12 g α -Benzylhydroxylamin (1 Mol.) wurden mit 8 g Ameisensäureester (1 Mol.) gemischt und 5 Stunden im Einschmelzrohr auf eine 150° nicht übersteigende Temperatur erhitzt. Bei der Destillation des Reactionsproductes unter vermindertem Druck schien zunächst Alkohol überzugehen, dann etwas unverändertes Benzylhydroxylamin und bei 175° unter 18 mm Druck destillirte constant ein schwach gelb gefärbtes Oel. Die Vermuthung, dass diese Substanz der gesuchte Formhydroxamsäurebenzyläther, $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{N.O.C}_7\text{H}_7 \end{smallmatrix}$, sei, bestätigte sich nicht. Die Elementaranalysen ergaben einen Kohlenstoffgehalt von rund 70 pCt., während der Benzyläther der Formhydroxamsäure 63.59 pCt. erfordert. Der gefundene Kohlenstoffgehalt entsprach einer Substanz, welche aus 2 Mol. Benzylhydroxylamin und 1 Mol. Ameisensäureester entstanden sein konnte, nach der Gleichung:



Es wurden daher 31 g Benzylhydroxylamin (2 Mol.) mit 9.3 g Ameisensäureester (1 Mol.) 5 Stunden im Druckrohr auf 160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres war Ammoniakgeruch bemerkbar; das Reactionsproduct bildete zwei Schichten, die nach der Trennung der Destillation unterworfen wurden. Die obere Schicht bestand zum grössten Theil aus Wasser und etwas unverändertem Benzylhydroxylamin. Die untere Schicht ergab Ameisensäureester, Benzylhydroxylamin, und gegen 183° ging bei 13 mm ein farbloses Oel über, welches ausser durch den Siedepunkt auch in seinem Verhalten gegen concentrirte Salzsäure verschieden war von dem beim ersten Versuch erhaltenen Product. Letzteres wird beim Schütteln mit concentrirter Salzsäure fest unter Bildung von Benzylhydroxylaminchlorhydrat, Ersteres bleibt unverändert. Bei erneuerten Versuchen wurde wiederum das höher siedende Oel erhalten. Es wurde daher das Gemisch der Reagenten nur auf 130° erhitzt, die fractionirte Destillation ergab dann Folgendes:

1. unveränderten Ameisensäureester und andere niedrig siedende Producte,

2. bei 100° unter 18 mm: Benzylhydroxylamin,

3. > 175—182° unter 18 mm: Oel, wird mit Salzsäure fest,

4. > 182—186° > > > : Oel, wird mit Salzsäure nicht fest.

In diesem Fall überwog die dritte Fraction. Die höher siedende Substanz entsteht also hauptsächlich erst beim Erhitzen über 150°. Ob das niedriger siedende Oel überhaupt ein annähernd einheitlicher Körper oder nur ein zufällig constant siedendes Gemenge ist, bleibt dahingestellt; die Analysenzahlen gaben namentlich im Stickstoffgehalt keine gut übereinstimmenden Werthe. Dagegen konnte die Constitution des höher siedenden Productes aufgeklärt werden. Die von verschiedenen Versuchen herrührenden Fractionen zwischen 180° und 190° (18 mm) wurden vereinigt und nochmals fractionirt. Die so gewonnene Hauptfraction erstarrte nach einiger Zeit grösstentheils krystallinisch. Die Krystalle, aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen bei 30—31°. Die Substanz verbrennt schwer, wird daher am besten mit Kaliumbichromat gemischt:

0.2074 g Subst.: 0.6068 g CO₂, 0.1151 g H₂O. — 0.2991 g Subst.: 17.2 ccm N (18.5°, 751 mm).

C₁₄H₁₃NO. Ber. C 79.62, H 6.16, N 6.64.

Gef. > 79.79, > 6.17, > 6.57.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab folgende Werthe:

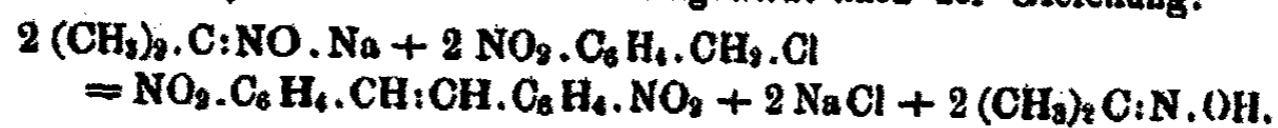
Ber. M 211. Gef. M 191, 203, 199.

Die Substanz ist hiernach Benzaldoxim-*O*-benzyläther, C₆H₅.CH:N.O.CH₂.C₆H₅ (s. oben theoretischer Theil). Der Aether entsteht auch beim Erhitzen des α -Benzylhydroxylamins für sich im Druckrohr auf 160°. Aus 7 g des Letzteren wurden nach 2-stündigem Erhitzen gegen 2 g zwischen 182—190° (19 mm) siedendes Oel erhalten, das nach dem Erstarren im Kältegemisch, Abpressen und Umkrystallisiren Krystalle vom Schmp. 29—31° ergab.

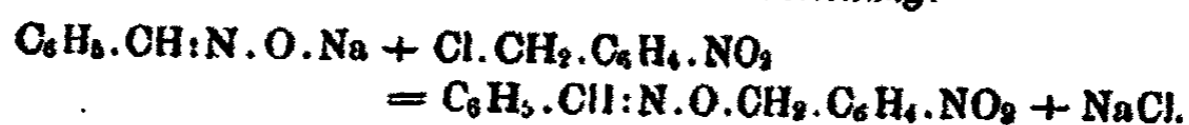
2. Versuche zur Darstellung des *p*-Nitrobenzylhydroxylamins.

Es wurde eine Lösung äquimolekularer Mengen von Natriumacetoxim und *p*-Nitrobenzylchlorid in absolutem Alkohol hergestellt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel, besonders beim Erwärmen, und es bildet sich ein gelber Niederschlag, der, als er sich nicht mehr vermehrte, abgesogen und durch Waschen mit Wasser vom Chlornatrium getrennt wurde. Er ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich; aus Nitrobenzol wurde er in Krystallen vom Schmp. 285° erhalten, die sich ihrem gesammten Verhalten nach als *p*-Di-

nitrostilben zu erkennen gaben. Letzteres entsteht bekanntlich aus Nitrobenzylchlorid durch Einwirkung von alkoholischem Kali. Offenbar hatte das Natriumacetoxim auf die alkoholische Lösung des *p*-Nitrobenzylchlorids wie Alkali eingewirkt nach der Gleichung:



Wir ersetzen nunmehr das Acetoxim in dem Reagentengemisch durch Benzaldoxim. Hierbei schied sich nach vierstündigem Kochen neben dem Chlornatrium nur wenig Dinitrostilben aus. Aus dem neutralen alkoholischen Filtrat wurde nach Entfernen des Alkohols und Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf ein Product erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 60–61° erscheint. Es ist dies der Benzaldoxim-*p*-nitrobenzyläther, entstanden nach der Gleichung:



Aus 25 g *p*-Nitrobenzylchlorid wurden 15 g Aether erhalten.

0.1397 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.3235 g Sbst.: 30.4 ccm N (16°, 755 mm).

C₁₄H₁₂N₂O₂. Ber. C 65.62, H 4.68, N 10.93.
Gef. » 65.59, » 4.70, » 10.88.

Zahlreiche Versuche zur Spaltung dieses Aethers in Benzaldehyd und *p*-Nitrobenzylhydroxylamin blieben erfolglos. Bei lange fortgesetztem Erhitzen mit Salzsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure, selbst im Druckrohr, wurde, ebenso wie beim Erwärmen mit Phenylhydrazin, stets der grösste Theil des Benzaldoximäthers unverändert zurückgewonnen, ein Beweis für die bereits oben erwähnte Beständigkeit dieser Atomgruppierung.

3. Darstellung des *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzylhydroxylamins.

Bei der Bereitung des *p*-Chlorbenzylchlorids sowie des *p*-Brombenzylbromids wurde auf die Reindarstellung dieser Ausgangsmaterialien besonderer Werth gelegt, da die Beobachtung gemacht wurde, dass selbst scheinbar geringe Verunreinigungen dieser Substanzen den Erfolg der weiteren Operationen in Folge Auftretens von Nebenproducten stark beeinflussten. Die Reinigung wurde durch mehrmaliges Fractioniren und Krystallisiren der Producte erreicht. Beim Mischen absolut alkoholischer Lösungen von äquimolekularen Mengen Natriumacetoxim und *p*-Chlorbenzylchlorid tritt sofort Trübung durch Ausscheidung von Chlornatrium ein; die Reaction ist jedoch erst nach etwa 15-stündigem Kochen beendet. Nach Abfiltriren des

Kochsalzes und Verjagen des Alkohols wird der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Das ölige Destillat von *p*-Chlorbenzylacetoxim, $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{O.N:C}(\text{CH}_3)_2$, wurde ohne weitere Reinigung der Spaltung mit Salzsäure unterworfen, wobei wir uns mit einigen Modificationen der von Behrend und Leuchs ¹⁾ für die Gewinnung von Benzylhydroxylamin aus Benzylacetoxim angegebenen Methode bedienten. Die Ausbeute an *p*-Chlorbenzylhydroxylaminchlorhydrat, $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{O.NH}_2.\text{HCl}$, betrug etwas weniger als 50 pCt. der Theorie. Es ist dem Benzylhydroxylaminchlorhydrat sehr ähnlich. Seine Löslichkeit in kaltem Wasser ist gering, in heissem Wasser und Alkohol löst es sich leicht auf. Aus Alkohol wird es in silberglänzenden, dünnen Blättchen erhalten, welche, ohne zu schmelzen, sublimieren.

0.2180 g Sbst.: 0.8145 g AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NOCl}_2$. Ber. Cl 36.59. Gef. N 36.48.

Beim Vermischen wässriger Lösungen des Chlorhydrats mit Kaliumcyanat krystallisiert der *p*-Chlorbenzylharnstoff, $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{O.NH.CO.NH}_2$, in weissen Blättchen vom Schmp. 155–156° aus.

Das freie *p*-Chlorbenzylhydroxylamin, $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{O.NH}_2$, aus dem Chlorhydrat mit Kalilauge gewonnen, siedet im luftverdünnten Raum (17 mm) bei 127.4–128.2°, jedoch unter Hinterlassung eines geringen Rückstandes von *p*-Chlorbenzaloxim-*p*-chlorbenzyläther (s. w. unten). Das Destillat erstarrt zu harten, glashellen Krystallen, welche bei 38° schmelzen.

0.2118 g Sbst.: 0.4159 g CO_2 , 0.1024 g H_2O . — 0.2918 g Sbst.: 21.8 ccm N (13°, 746.5 mm).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NOCl}$. Ber. C 53.33, H 5.09, N 8.88.

Gef. » 53.55, » 5.37, » 8.66.

Die Operationen zur Darstellung des *p*-Brombenzylhydroxylamins verliefen entsprechend den Gleichungen:

1. $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{Br} + (\text{CH}_3)_2\text{N.O.Na}$
 $= \text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{O.N:C}(\text{CH}_3)_2 + \text{NaBr}$
2. $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{O.N:C}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$
 $= \text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{O.NH}_2.\text{HCl} + (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

ganz analog wie beim *p*-Chlorbenzylhydroxylamin.

p-Brombenzylhydroxylaminchlorhydrat ist dem Chlorsubstitutionsproduct durchaus ähnlich:

0.2230 g Sbst.: 0.1360 AgCl.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NOClBr}$. Ber. Cl 14.88. Gef. Cl 15.06.

¹⁾ Ann. d. Chem. 257, 206.

Der *p*-Brombenzyloxyharnstoff, $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{O.NH.CO.NH}_2$, schmilzt bei $157-158^\circ$. Die freie Base, das *p*-Brombenzylhydroxylamin, $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{O.NH}_2$, wird ebenfalls am besten durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt; es siedet bei 133.5° unter 10 mm Druck und hat ein starkes Krystallisationsvermögen. Aus Petroläther wird es in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. $36-37^\circ$ erhalten. Auch bei der Destillation des *p*-Brombenzylhydroxylamins verblieb ein Rückstand von *p*-Brombenzaloxim-*p*-brombenzyläther (s. u.).

0.2276 g Sbst.: 0.2117 g AgBr. — 0.1772 g Sbst.: 0.2712 g CO_2 , 0.0665 g H_2O .
— 0.2437 g Sbst.: 15.1 ccm N (11.5° , 760 mm).

$\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{O.NH}_2$. Ber. C 41.58, H 3.96, N 6.93, Br 39.60.
Gef. » 41.74, » 4.17, » 7.25, » 39.59.

Bei der Wasserdampfdestillation der ursprünglich gewonnenen Rohproducte von *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzylacetoxim hinterbleiben stets Rückstände, deren Menge zuweilen, besonders falls nicht ganz reines *p*-Chlorbenzylchlorid oder *p*-Brombenzylbromid zur Reaction verwendet wird, sehr beträchtlich ist. Diese Rückstände bilden braune, schnell krystallinisch erstarrende Oele; sie können durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht gereinigt und in farblosen Nadeln erhalten werden. Es hat sich gezeigt, dass diese Körper als 1. *p*-Chlorbenzyl-*p*-chlorbenzaloximäther und 2. *p*-Brombenzyl-*p*-brombenzaloximäther, $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{CH:N.O.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Cl}$ und $\text{Br.C}_6\text{H}_4.\text{CH:N.O.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Br}$, zu betrachten sind. Sie schmelzen bei 114° bzw. 130° und sind in kaltem Alkohol schwer löslich.

1. 0.2282 g Sbst.: 0.5007 g CO_2 , 0.0882 g H_2O . — 0.2442 g Sbst.: 10.3 ccm N (13° , 751 mm). — 0.1737 g Sbst.: 0.1760 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NOCl}_2$. Ber. C 60.00, H 3.93, N 5.00, Cl 25.36.
Gef. » 59.84, » 4.28, » 4.85, » 25.39.

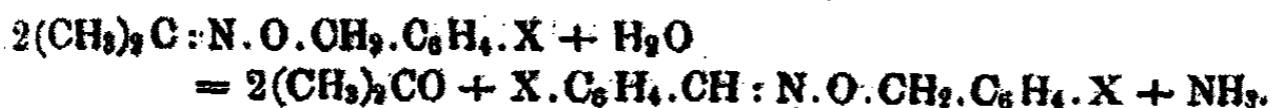
2. 0.2015 g Sbst.: 0.2045 g AgBr. — 0.1852 g Sbst.: 0.3110 g CO_2 , 0.0529 g H_2O . — 0.2382 g Sbst.: 7.8 ccm N (12.5° , 750.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NOBr}_2$. Ber. C 45.53, H 2.98, N 3.79, Br 43.36.
Gef. » 45.79, » 3.17, » 3.83, » 43.18.

Das Auftreten dieser Substanzen ist insofern auffallend, als bei der Darstellung des nicht substituirten Benzylacetoxims nicht der entsprechende Benzylbenzaloximäther, sondern das β -Dibenzylhydroxylamin¹⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2)_2\text{N.OH}$, als Nebenproduct entsteht. Der *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzyläther des *p*-Chlor- und *p*-Brom-Benzaloxims sind vollkommen neutrale Substanzen und trotz ihrer complicirten Zusammensetzung äusserst beständig; eine Spaltung in die entsprechenden

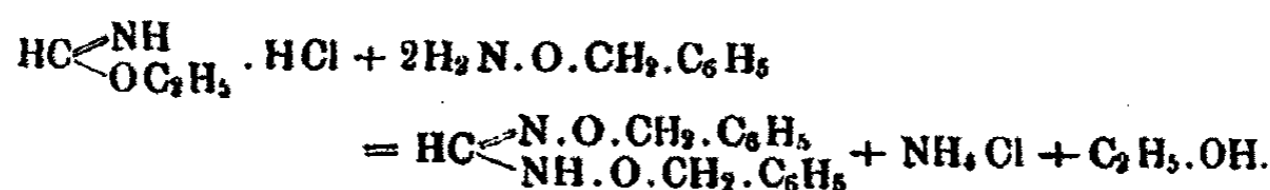
¹⁾ Diese Berichte 29, 2667.

Aldoxime und Hydroxylamine war auf keine Weise durchzuführen¹⁾. Ihre Bildung dürfte folgender Gleichung entsprechen:



4. Formhydroxamoximidibenzyläther, $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{N}.\text{O}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}.\text{O}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

Formimidoätherchlorhydrat wurde nach der Pinner'schen Vorschrift²⁾ bereitet. Wir haben hierbei ähnliche Beobachtungen gemacht wie Claisen²⁾. Versetzt man 10 g α -Benzylhydroxylamin (2 Mol.), in 30 ccm wasserfreiem Alkohol gelöst, unter guter Kühlung portionenweise mit 5 g dieses Formimidoätherchlorhydrats (etwas mehr als 1 Mol.) und digerirt darauf das Gemenge einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im Schüttelapparat, so ist die Umsetzung vollendet. Das abgeschiedene Chlorammonium wurde abgesaugt und das alkoholische Filtrat zunächst mit Wasser versetzt, es scheidet sich dann ein gelblich gefärbtes Oel ab, das beim Abkühlen schnell erstarrt. Zweckmässiger jedoch ist es, den Alkohol unter vermindertem Druck abzudestilliren und den öligen Rückstand mit eiskaltem Petroläther zur Entfernung von Verunreinigungen zu waschen. Beim Umkrystallisiren aus warmem, niedrig siedendem Petroläther erhält man dann das Product in büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 42°. Der so gewonnene Formhydroxamoximidibenzyläther bildet sich nach der Gleichung:



Die Ausbeute beträgt 5–6 g.

0.1666 g Subst.: 0.4297 g CO_2 , 0.0076 g H_2O . — 0.2195 g Subst.: 21.4 ccm N (17°, 756.5 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 70.31, H 6.25, N 10.94.

Gef. » 70.34, » 6.50, » 11.25.

Der reine Formhydroxamoximidibenzyläther färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelb; ebenso nehmen die Lösungen bald eine intensivgelbe Farbe an. Er ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in kaltem Petroläther und unlöslich in Wasser. Leitet man in die absolut ätherische Lösung Salzsäure-

¹⁾ Wir constatirten unter Anderem z. B., dass der Chlorbenzaldoximchlorbenzyläther beim Erhitzen mit wasserfreier Blausäure im Druckrohr sich zwar auflöst, beim Erkalten aber unverändert in schönen Krystallen zurückerhalten wird; vgl. hierzu Miller und Plöchl, diese Berichte 26, 1545; 27, 1281.

²⁾ Diese Berichte 81, 1011.

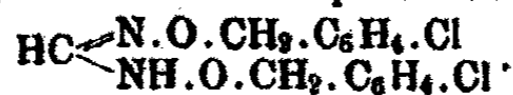
gas ein, so scheidet sich an den Gefässwandungen ein Chlorhydrat als zähes Oel ab, das beim Stehen oder Abkühlen erstarrt. Das Chlorhydrat hat die Formel $\text{HC} \begin{matrix} \text{N.O.C}_7\text{H}_7 \\ \text{NH.O.C}_7\text{H}_7 \end{matrix} \cdot \text{HCl}$ und bildet ein weisses, mikrokristallinisches Pulver, das beim vorsichtigen Erhitzen zunächst zu einem zähen Syrup schmilzt und dann sich unter Ausstossung von Dämpfen zersetzt. Beim Zusammenbringen mit Wasser wird es sofort in Salzsäure und freie Base dissociirt.

0.1013 g Sbst.: 0.0511 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 12.48. Gef. Cl 12.48.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Formhydroxamoxim-dibenzyläther scheint sich ebenso wie bei den substituirten Aethern (s. w. u.) ein acetylrtes Product zu bilden, dessen Reindarstellung jedoch Schwierigkeiten macht.

5. Formhydroxamoximdi-*p*-chlorbenzyläther,



Die Darstellung dieser Substanz gelingt in der nämlichen Weise wie die des nicht substituirten Aethers. 5 g *p*-Chlorbenzylhydroxylamin (2 Mol.), in 40 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 2 g salzsaurem Formimidoäther 2—3 Stunden geschüttelt. Neben dem Chlorammonium scheidet sich dabei schon theilweise der in Alkohol relativ schwer lösliche Formhydroxamoximdi-*p*-chlorbenzyläther in Nadeln ab, die nach dem Absaugen durch Waschen mit Wasser vom Chlorammonium getrennt und mit dem Rückstand des alkoholischen Filtrats vereinigt werden. Man erhält das Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein in haltbaren, glänzenden, weissen Nadelchen vom Schmp. 92.5—93.4°. Die Ausbeute beträgt 90 pCt. der Theorie.

0.2080 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.8586 g Sbst.: 26 ccm N (17°, 767 mm). — 0.3180 g Sbst.: 0.2799 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 55.38, H 4.31, N 8.62, Cl 21.85.

Gef. » 55.25, » 4.46, » 8.50, » 21.69.

Das Chlorhydrat, $\text{CH} \begin{matrix} \text{N.O.C}_7\text{H}_6\text{Cl} \\ \text{NH.O.C}_7\text{H}_6\text{Cl} \end{matrix} \cdot \text{HCl}$, scheidet sich beim

Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Formhydroxamoximäthers als krystallinisches Pulver ab, das ebenso wie das oben beschriebene Chlorhydrat durch Wasser sogleich in Chlorwasserstoff und Base zerlegt wird.

0.1946 g Sbst.: 0.2287 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 29.46. Gef. Cl 29.09.

Lässt man Acetylchlorid (1 Mol.) auf die ätherische Lösung des Formhydroxamoximäthers (2 Mol.) einwirken, so scheidet sich ebenfalls das Chlorhydrat aus, jedoch ist es zweckmässig, zur Vollendung der Reaction einige Zeit zu erwärmen. Die von dem Chlorhydrat ab-

filtrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten Krystalle, welche, aus Petroläther umkrystallisirt, bei 102—103.4° schmelzen und sich als

Acetylformhydroxamoximdi-*p*-chlorbenzyläther,



erweisen. Von der nicht acetylrten Base ist dieser Körper leicht zu unterscheiden, indem seine ätherische Lösung durch Salzsäure zunächst nicht mehr gefällt wird.

0.1708 g Sbst.: 0.3477 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.2190 g Sbst.: 14.5 ccm N (13°, 749 mm). — 0.1723 g Sbst.: 0.1318 g AgCl.

C₁₇H₁₆N₂O₃Cl₂. Ber. C 55.58, H 4.36, N 7.63, Cl 19.35.
Gef. » 55.52, » 4.37, » 7.70, » 19.33.

6. Formhydroxamoximdi-*p*-brombenzyläther,



Diese Substanz gleicht völlig dem entsprechenden Chlorsubstitutionsproduct; sie ist in kaltem Alkohol ebenfalls ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadelchen vom Schmp. 100°. Die Ausbeute ist auch bei diesem Product befriedigend.

0.1904 g Sbst.: 0.1740 g AgBr. — 0.2388 g Sbst.: 0.3792 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.2478 g Sbst.: 15.1 ccm N (20°, 749.5 mm).

C₁₅H₁₄N₂O₂Br₂. Ber. C 43.48, H 3.38, N 6.76, Br 38.65.
Gef. » 43.30, » 3.49, » 6.88, » 38.90.

Die Analyse des Chlorhydrats, HC $\begin{array}{l} \text{N.O.C}_7\text{H}_6\text{Br} \\ \text{NH.O.C}_7\text{H}_6\text{Br} \end{array}$ · HCl,

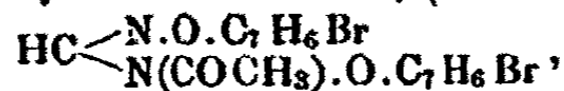
wurde in der Weise ausgeführt, dass der Substanz die Salzsäure durch Behandlung mit warmem Wasser entzogen und nach dem Abfiltriren der freien Base in der wässrigen Lösung bestimmt wurde:

0.2918 g Sbst.: 0.0976 g AgCl.

C₁₅H₁₄N₂O₂Br₂·HCl. Ber. Cl 7.88. Gef. Cl 8.26.

Mit Acetylchlorid erhält man in glatter Weise wie oben bei dem gechlorten Körper den

Acetylformhydroxamoximdi-*p*-brombenzyläther,



der aus Petroläther in verfilzten Nadelchen vom Schmp. 94—95° krystallisirt und aus ätherischer Lösung durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird.

0.2748 g Sbst.: 0.4486 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1042 g Sbst.: 0.0858 g AgBr. — 0.1880 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 758.5 mm).

C₁₇H₁₆N₂O₃Br₂. Ber. C 44.74, H 3.51, N 6.14, Br 35.09.
Gef. » 44.52, » 3.70, » 6.24, » 34.99.

812. J. Czajkowski, St. v. Kostanecki und J. Tambor:
Synthese des 1.3.4'-Trioxyflavons (Apigenins).

(Eingegangen am 23. Juni.)

Das Apigenin ist zum ersten Male von Lindenborn¹⁾ durch Kochen des in der Petersilie sich vorfindenden Glykosids, des Apins, mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden.

Vongerichten²⁾ hat es dann einer Untersuchung unterworfen. Die Resultate dieser Arbeit waren die folgenden:

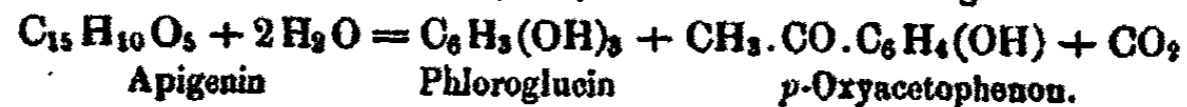
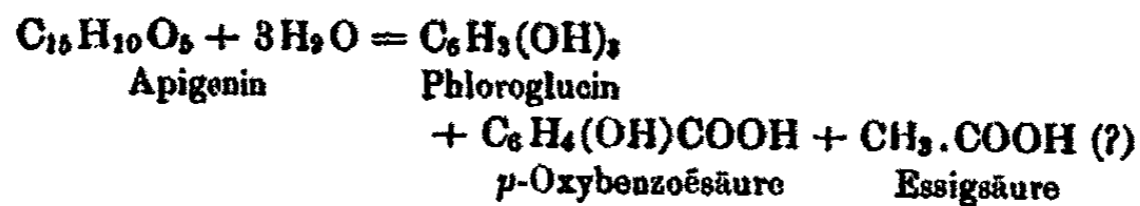
1. Das Apigenin besitzt die Formel $C_{16}H_{10}O_5$.
2. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin, Protocatechusäure, *p*-Oxybenzoësäure, Ameisensäure und Oxalsäure.

In neuerer Zeit hat A. G. Perkin³⁾ das Studium des Apigenins wieder aufgenommen. Die hauptsächlichsten Ergebnisse seiner Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Das Apigenin liefert eine Tribenzoylverbindung.
2. Durch Alkylierung des Apigenins erhält man Dialkylverbindungen, die gelblich gefärbt sind und intensiv gelbe, schwer lösliche, durch Wasser zersetzliche Natriumsalze geben. Beim Acetylieren der Dialkylverbindungen resultieren weisse Acetylproducte.
3. Bei mässiger Einwirkung von Kalihydrat liefert das Apigenin *p*-Oxyacetophenon, neben den von Vongerichten gefundenen Spaltungsproducten.

Auf Grund dieser Ermittlungen schloss Perkin, dass das Apigenin ein Oxychrysin, das 1.3.4'-Trioxyflavon, sei.

Er nahm offenbar an, dass die Spaltung des Apigenins ganz analog derjenigen des Chrysin nach folgenden Gleichungen stattfinde:



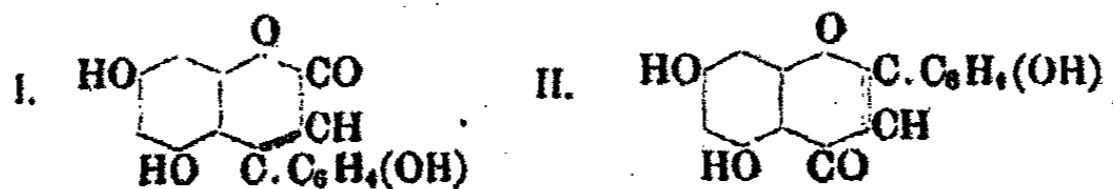
Wenn nun das Apigenin neben Phloroglucin
einerseits: $C_6H_4(OH)COOH + CH_3.COOH$,
andererseits: $C_6H_4(OH).CO.CH_3 + CO_2$
ergiebt, so spricht das für die Präexistenz einer Kohlenstoffkette im Apigenin, wie sie in der Benzoylessigsäure vorhanden ist. Dieser

¹⁾ Inauguraldissertation, Würzburg 1867.

²⁾ Diese Berichte 9, 1121.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 805.

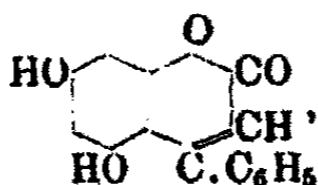
Anschauung tragen genau so, wie es beim Chrysin der Fall war, zwei Formeln für das Apigenin Rechnung, zu denen man in ungewohnter Weise gelangt, wenn man die Formeln des Phloroglucins und der *p*-Oxybenzoylessigsäure unter Austritt der Elemente zweier Wassermoleküle mit einander combinirt:



Beide Formeln enthalten 3 Hydroxylgruppen, erklären also die Existenz einer Tribenzoylverbindung.

Bei der Aufstellung der Constitutionsformel für das Chrysin wurde das entsprechende α -Pyronderivat aus Phloroglucin und Benzoylessigester dargestellt¹⁾, und der directe Vergleich des erhaltenen *m*-Dioxy- β -Phenylcumarins führte zu dem Schluss, dass im Chrysin ein γ -Pyronring vorhanden ist.

Die nach der Formel I constituirte Verbindung ist bisher nicht bekannt. Man konnte aber die Formel I als unwahrscheinlich aus der Betrachtung ausschalten, indem sie das sub 2 erwähnte Verhalten des Apigenins beim Alkyliren nicht erklärt. Wie nämlich Weber²⁾ gefunden hat, lassen sich in dem *m*-Dioxy- β -Phenylcumarin,



beide Hydroxylgruppen auf dem üblichen Wege alkyliren; man ist also berechtigt anzunehmen, dass die nach der Formel I constituirte Verbindung beim Aethyliren einen Triäthyläther liefern würde.

Es bliebe somit für das Apigenin die Formel II übrig, die in Analogie zu den Oxyxanthonen und Oxyflavonen, welche eine Hydroxylgruppe in Orthostellung zu dem Carbonyl enthalten, die Entstehung von Dialkyläthern auf's Beste erklären würde.

Wie man sieht, basirt die ganze Entwicklung der Constitutionsformel für das Apigenin auf der Annahme, dass die Spaltung dieses Farbstoffs durch schmelzendes Kali im Sinne der oben aufgestellten Gleichungen verläuft. In Wirklichkeit wurde aber unter den Producten der Kalischmelze noch die Protocatechusäure aufgefunden. Diese Thatsache, an deren Richtigkeit wegen der präzisen Angaben Vongerichten's — »(Eisenchlorid, Silbersalpeter, Schmp. 198°, beim Erhitzen Sublimation = Brenzcatechin [Schmp. 102°, Eisen-

¹⁾ Kostanecki und Weber, diese Berichte 26, 2906.

²⁾ Inauguraldissertation, Bern 1894.

chlorid, Silbersalpeter, Krystallform))^c — nicht zu zweifeln war, stand mit der Auffassung des Apigenins als 1.3.4'-Trioxylavon in sichtlichem Widerspruch. Um das Auftreten der Protocatechusäure in der Kalischmelze mit der angenommenen Formel für das Apigenin in Einklang zu bringen, stellte Perkin eine Hypothese auf, wonach der Phenolrest des Apigenins durch die Einwirkung von Kali bei höherer Temperatur theilweise zu Brenzcatechin oxydirt werden sollte. Da jedoch stichhaltige Belege für diese Erklärung von Perkin bisher nicht erbracht worden sind, so gingen wir gleich nach der Synthese des Chrysin¹⁾ mit um so grösserer Spannung an die Synthese des 1.3.4'-Trioxylavons in der Erwartung, uns durch dieselbe über die wahre Natur des Apigenins Aufklärung zu verschaffen.

2.4.6.4'-Tetramethoxy-Benzoylacetophenon,



Während der Benzoësäureäthylester bei Gegenwart von metallischem Natrium schon in der Kälte auf den Phloracetophenontrimethyläther, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, unter Bildung eines β -Diketons (des 2.4.6-Trimethoxy-Benzoylacetophenons)²⁾, reagirt, wirkt der Anissäure-

¹⁾ Behufs sicherer Identificirung des synthetischen Chrysin mit dem natürlichen hatten wir die aus Benzol erhaltenen Krystalle seines Monomethyläthers (des Tectochrysin) Hrn. Fock-Berlin mit der Bitte um krystallographische Daten zugesandt. Hr. Fock hatte die Güte, dieselben zu messen und uns darüber Folgendes mitzutheilen:

An der Identität der übersandten Krystalle mit den von Piccard beschriebenen möchte ich nicht zweifeln, indessen ist die Uebereinstimmung in den Winkeln nicht besonders und andere wie optische etc. Angaben liegen nicht vor.

| | Präparat Piccard Kostanecki | | |
|---|-----------------------------|----------------|----------------|
| | künstlich | natürl. | künstlich |
| $0 : 0 = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1) =$ | $56^\circ 38'$ | $56^\circ 36'$ | $57^\circ 40'$ |
| $0 : c = (\bar{1}11) : (001) =$ | $86^\circ 45'$ | $86^\circ 50'$ | $87^\circ 30'$ |

Es ist hier aber zu beachten, dass die Flächen $0 \{ \bar{1}11 \}$, wie auch schon Piccard hervorhebt, schlecht spiegeln, und andere Formen als $0 \{ \bar{1}11 \}$ und $c \{ 001 \}$ konnten an den von mir untersuchten Krystallen nicht aufgefunden werden.

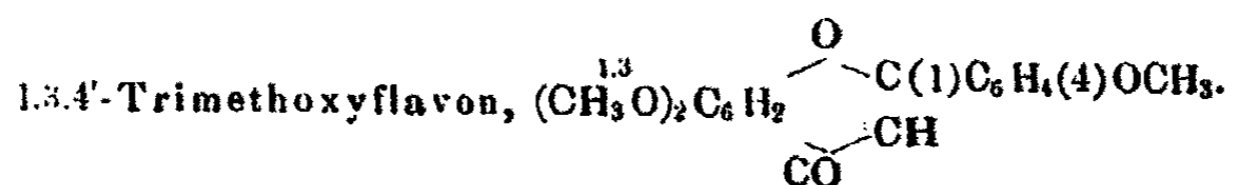
²⁾ Bei der Beschreibung des 2.4.6-Trimethoxy-Benzoylacetophenons (diese Berichte 32, 2448) hat sich ein bedauerlicher Rechenfehler eingeschlichen. Wir gaben an, dass durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom auf dieses β -Diketon ein Monobromproduct entsteht. Die damalige Angabe ergab jedoch nicht 54.99 pCt., sondern 50.49 pCt., indem das Bromproduct offenbar nicht rein war, wofür auch der viel zu niedrig angegebene Schmelzpunkt spricht. Die genauere Untersuchung dieses Bromproductes ergab, dass

ester unter diesen Bedingungen auf den Phloracetophenontrimethyläther garnicht ein.

Wir erhielten erst das gewünschte β -Diketon, als wir folgendermaassen verfahren:

7.2 g Anissäureäthylester, 4.2 g Phloracetophenontrimethyläther und 0.5 g granulirtes Natrium werden mit 30 g Xylol übergossen und das Gemisch etwa 12 Stunden im Oelbade auf 120° erhitzt. Nach dieser Zeit ist sämmtliches Natrium verschwunden. Man giesst nun Alles in Wasser, säuert mit Essigsäure schwach an und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Das entstandene β -Diketon wird alsdann der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge entzogen und durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird in Alkohol gelöst und die Lösung einige Zeit stehen gelassen. Es setzt sich an den Wänden des Gefässes ein rothgefärbtes Harz fest ab, von dem die hell gewordene Lösung abgegossen wird. Nach dem Einengen derselben erhält man das 2.4.6.4'-Tetramethoxy-Benzoylacetophenon in farblosen Tafeln oder Nadeln, die bei 91° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt wird.

$C_{19}H_{20}O_6$. Ber. C 66.28, H 5.82.
Gef. » 65.94, » 5.69.



Trägt man das eben beschriebene, fein pulverisirte β -Diketon in warme Jodwasserstoffsäure (1.7) ein, so entsteht eine schwarzgraue, breiige Masse, die sich nach kurzem Erwärmen in einen gelben Niederschlag verwandelt. Wir haben nun die Reaction unterbrochen, das Ganze in Natriumsulfatlösung eingetragen und nach der völligen Entfernung des Jods den abfiltrirten Niederschlag mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Es ging hierbei nur wenig eines Körpers in Lösung, den wir nicht genauer untersucht haben. Das in Alkali unlösliche Product krystallisirte aus Alkohol in langen, weissen

ein Dibrom-Trimethoxy-Benzoylacetophenon vorliegt, das sich leicht durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Brom auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Trimethoxy-Benzoylacetophenon und Umkrystallisiren des Reactionproductes aus Chloroform-Aether rein erhalten lässt.

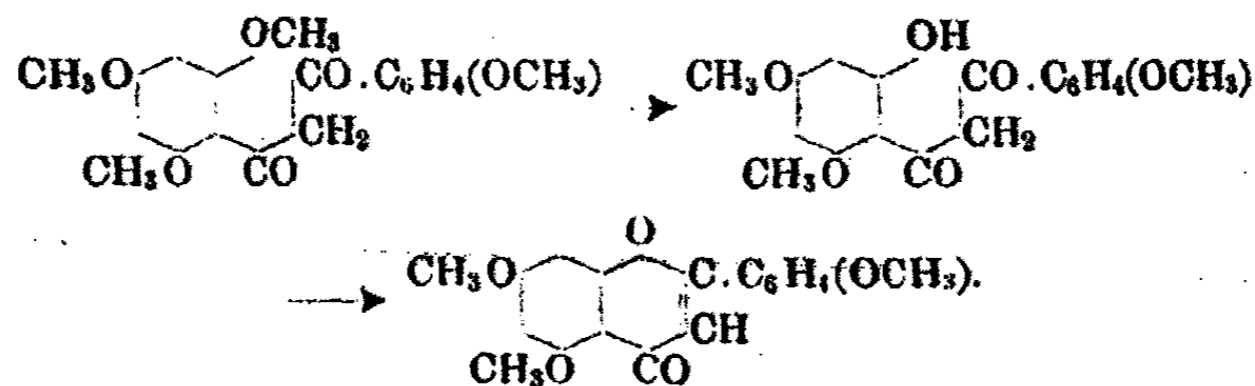
Dicke, zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 132° .

$C_{16}H_{16}Br_2O_5$. Ber. C 45.81, H 3.39, Br 33.82.
Gef. » 45.76, 45.79, » 3.57, 3.60, » 33.69.

Nadeln, die zu prachtvollen Rosetten zusammengruppiert waren.
Schmp. 156°.

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 69.23, H 5.12.
Gef. » 69.32, » 5.34.

Die Analyse, die Bildungsweise und das Verhalten des Körpers lassen keinen Zweifel darüber übrig, dass das 1.3.4'-Trimethoxyflavon vorlag, welches aus dem 2.4.6.4'-Tetramethoxy-Benzoylacetophenon durch Ringschliessung entstanden war:



In Benzol ist das 1.3.4'-Trimethoxyflavon leicht löslich und krystallisiert aus concentrirter Lösung in Warzen aus. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es als bläulich durchscheinende Gallerte. In concentrirte Schwefelsäure eingetragen, färben sich die Krystalle rein gelb, die Lösung ist schwach gelb gefärbt und zeigt grünliche Fluorescenz.

1.3.4'-Trioxyflavon, $C_{15}H_{10}O_5(OH)_3$.

Das 1.3.4'-Trimethoxyflavon lässt sich durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure entmethylieren und liefert das 1.3.4'-Trioxyflavon, welches am bequemsten direct aus dem β -Diketon durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure der Dichte 1.96 dargestellt werden kann.

Das 1.3.4'-Trioxyflavon geht beim Kochen mit Alkohol schwer in Lösung und scheidet sich erst nach dem Einengen der Lösung in kleinen, gelblich-weissen Blättchen aus, die zu Drusen oder Häutchen zusammengruppiert sind. Schmp. 347°. In Natronlauge löst es sich leicht mit hellgelber Farbe auf. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb, die Lösung erscheint schwach gelb gefärbt und zeigt sehr schwache, grünliche Fluorescenz, die nach einigem Stehen bläulich wird. Das 1.3.4'-Trioxyflavon färbt ebenso wie das Chrysin, gebeizte Baumwolle nicht an.

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.66, H 3.70.
Gef. » 66.32, » 3.77.

Vergleicht man die Eigenschaften des 1.3.4'-Trioxyflavons mit denjenigen des Apigenins, so konnten beide Substanzen schon wegen der bedeutenden Schmelzpunktdifferenz nicht identisch sein. Während

nach unserem Befunde das 1.3.4'-Trioxyflavon scharf bei 347° schmilzt, giebt Vongerichten an, dass das Apigenin bei 292–295° unter theilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen, sublimirt. Perkin giebt keinen Schmelzpunkt seines Apigenins an, trotzdem er das Präparat anders als Lindenborn und Vongerichten (als Nadeln und nicht als Blättchen) beschrieben hat.

Für die Nichtidentität des 1.3.4'-Trioxyflavons mit dem Apigenin sprach auch die Angabe von Perkin über das Verhalten des Apigenins beim Acetylliren.

1.3.4'-Triacetoxyflavon, $C_{15}H_7O_5(O.COCH_3)_3$.

In seiner Arbeit über Apigenin sagt Vongerichten: »Bei Behandlung des Apigenins mit Acetylchlorid konnte kein analysirbares Product erhalten werden.« Aus diesem negativen Resultate darf man jedoch nicht schliessen, dass das Apigenin sich nicht acetylliren lasse, denn es ist Thatsache, dass die Acetylverbindungen der Oxyflavone erst seit der Entdeckung des heute üblichen Acetyllirungsverfahrens¹⁾ (Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat) erhalten wurden.

In Perkin's Arbeit findet sich folgender Passus, der sich auf die Acetyllirung des Apigenins bezieht: »As experiments on the acetylation of apigenin in the ordinary way yielded, as previously noticed by von Gerichten, a viscous product difficult to purify, attempts were made to prepare a benzoylcompound.«

Das 1.3.4'-Trioxyflavon lässt sich aber nach dem üblichen Verfahren sehr leicht acetylliren und liefert eine Triacetylverbindung, die aus Alkohol in prachtvollen, seideglänzenden, rein weissen Nadeln vom Schmp. 181–182° krystallisirt.

$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.04.

Gef. » 63.90, » 4.20.

In diesem Stadium unserer Arbeit erschien es uns vor Allem wichtig, sicher festzustellen, dass der von uns erhaltene Farbstoff wirklich das 1.3.4'-Trioxyflavon sei, aus welchem Grunde wir die Alkylderivate desselben darstellten.

3.4'-Dimethoxy-1-Oxyflavon, $C_{15}H_7O_5(OCH_3)_2OH$.

Eine methylalkoholische Lösung von 1 g 1.3.4'-Trioxyflavon, 0.6 g Kalihydrat und 2 g Methyljodid wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nach 3–4 Stdn. war die Methylierung beendet, und es befand sich im Kolben ein tiefgelb gefärbter Niederschlag, der aus dem schwer löslichen Kaliumsalze des Dimethyläthers bestand. Der Alkohol wurde alsdann abgedampft, der Rückstand mit

¹⁾ Liebermann und Hörmann, diese Berichte 11, 1619.

verdünnter Natronlauge übergossen, der unlösliche Theil abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Es blieb auf dem Filter der freie Dimethyläther zurück, da seine Alkalisalze schon durch Wasser zersetzt werden. Nach dem Uebergiessen des Dimethyläthers mit verdünnter Salzsäure wurde derselbe aus Alkohol umkrystallisirt. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 170—171°. Beim Eintragen der Krystalle in concentrirte Schwefelsäure färben sie sich rein gelb, die Lösung erscheint schwach gelb gefärbt und zeigt grünlliche Fluorescenz.

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.45, H 4.69.
Gef. » 68.12, » 4.84.

3,4'-Dimethoxy-1-Acetoxyflavon, $C_{15}H_{10}O_2(OCH_3)_2(O.COCH_3)$.

Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 193—194°.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.70.
Gef. » 67.10, » 4.82.

3,4'-Diäthoxy-1-Oxyflavon, $C_{17}H_{14}O_2(O.C_2H_5)_2(OH)$.

Darstellung analog derjenigen des 3,4'-Dimethoxy-1-Oxyflavons. Krystallisirt aus ziemlich viel Alkohol in langen, glänzenden Nadeln, die zu prachtvollen Rosetten vereinigt sind. Schmp. 163—164°.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 69.93, H 5.52.
Gef. » 70.05, » 5.59.

3,4'-Diäthoxy-1-Acetoxyflavon, $C_{15}H_{10}O_2(OC_2H_5)_2(O.COCH_3)$.

Krystallisirt aus Aceton in sehr charakteristischen, weissen Täfelchen vom Schmp. 148—149.5°.

$C_{21}H_{20}O_6$. Ber. C 68.47, H 5.43.
Gef. » 68.14, » 5.27.

Das Studium der eben beschriebenen Alkyläther des 1,3,4'-Trioxyflavons ergab die wichtige Thatsache, dass diese Aether identisch sind mit den von Perkin erhaltenen Apigeninäthern.

Den Schmelzpunkt des Apigenindimethyläthers giebt Perkin bei 171—172°, denjenigen seiner Acetylverbindung bei 195—196° an. Auch der Schmelzpunkt des Diäthyläthers des 1,3,4'-Trioxyflavons stimmt mit dem von Perkin für den Apigenindiäthyläther angegebenen (161—162°) gut überein. Einen Unterschied constatirten wir nur bei der Acetylverbindung des Diäthyläthers; wir fanden den Schmelzpunkt bei 148—149.5°, während Perkin den Schmp. 181—182° für diese Verbindung angab.

Es erschien uns nun unwahrscheinlich, dass die Uebereinstimmung in den Schmelzpunkten bei drei Derivaten auf einem Zufall beruhe, um so mehr, als bei dem Dimethyläther des 1,3,4'-Trioxyflavons der ziemlich seltene Fall eintrat, dass er einen niedrigeren Schmelzpunkt als seine Acetylverbindung besass. Im Allgemeinen schmelzen die

Acetylverbindungen in der Flavongruppe niedriger als die nicht acetylierten Producte.

Wenn nun das 1.3.4'-Trioxyflavon verschieden von dem beschriebenen Apigenin war und seine Derivate mit denjenigen des Apigenins identisch waren, so lag der Schluss nahe, dass das Apigenin keine einheitliche Substanz gewesen sei.

Auch über die Natur der zweiten Substanz konnte sofort eine Vermuthung aufgestellt werden. Perkin giebt nämlich an, dass bei der Spaltung der Apigeninalkyläther mittels Kalihydrat Protocatechusäure, wie sie bei der Spaltung des Apigenins auftritt, nicht gebildet wird. Es erschien also sehr wohl möglich, dass in dem verarbeiteten Apigenin ein Flavonkörper mit einem Protocatechusäurereste vorhanden war, den Perkin bei der Darstellung der Apigeninäther beseitigt hat¹⁾.

In dieser Ansicht bestärkte uns ein Versuch mit einem Apigenin, das wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Vongerichten verdanken. Da uns Hr. Vongerichten angab, dass er dieses Präparat durch kurzes Kochen eines neuerdings dargestellten Apiins mit verdünnter Salzsäure erhalten hatte, während Perkin für die völlige Spaltung des Glycosids längeres Kochen empfiehlt, so haben wir behufs Zersetzung des eventuell vorhandenen Apiins dieses Apigenin noch 1–2 Stunden mit Jodwasserstoffsäure gekocht. Das resultirende Product war in Alkohol merkwürdiger Weise leicht löslich, krystallisirte aus verdünntem Alkohol in gelben Nadelchen und färbte geheizte Baumwolle sehr stark an, indem auf Thonerdebeize ein sehr schönes Gelb entstand.

Dieser Versuch deutet darauf hin, dass in der Petersilie ausser dem Glycosid, welches bei der Spaltung 1.3.4'-Trioxyflavon liefert, noch ein anderes vorkommt, das den Protocatechusäurerest enthält, weil der ihm zu Grunde liegende Farbstoff Beizen anfärbt.

Es erschien uns jetzt geboten, das 1.3.4'-Trioxyflavon aus dem Apiin-Merck, aus dem Perkin sein Apigenin gewonnen hat, in reinem Zustande darzustellen.

1.3.4'-Trioxyflavon aus Apiin-Merck.

Wenn Perkin angiebt, dass er nach zahlreichen Versuchen das Darstellungsverfahren des Apigenins aus dem Apiin von Vongerichten verbessert habe, so können wir dem nicht beistimmen, denn nach unseren Erfahrungen ist gerade das von ihm empfohlene lange

¹⁾ An einer Stelle seiner Arbeit hatte Perkin unseres Erachtens reines 1.3.4'-Trioxyflavon in Händen, als er nämlich das Apigenin aus seinem Diäthyläther durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure regenerirte. Er unterliess jedoch den Schmelzpunkt dieses Apigenins zu nehmen

Erhitzen (20 Stunden) mit verdünnter Salzsäure für die Reingewinnung des 1.3.4'-Trioxyflavons aus dem Apiin nachtheilig und muss vermieden werden.

Folgendes Verfahren hat uns gute Dienste geleistet:

Man giebt 10 g Apiin in einen Liter kochenden Wassers und setzt dann starke Salzsäure (1.19) langsam hinzu, bis eine ganz klare Lösung eintritt. Alsdann fügt man noch soviel Salzsäure hinzu, dass die Gesamtmenge derselben 216 g beträgt. Schon nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung von gelben Flocken, deren Menge rasch zunimmt. Ein weiteres Kochen bis zu etwa 3 Stunden ist für die Gewinnung des 1.3.4'-Trioxyflavons ohne Nachtheil. Kocht man jedoch länger, so wird der schön gelb gefärbte Niederschlag durch Abscheidung unerquicklich aussehender Producte bräunlich-gelb und verschmiert immer mehr. Ausserdem tritt ein sehr unangenehmes Stossen des Kolbeninhalts auf.

Das richtig dargestellte Apigenin muss nach dem Abfiltriren rein gelb gefärbt sein und muss sich in Alkohol mit lichtgelber Farbe lösen.

Die alkoholische Lösung wird alsdann, falls sie nicht ganz klar ist, mit einigen Tropfen Bleiacetat geklärt, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und bis zur Krystallisation eingedampft.

Wir erhielten so ein Product, das genau wie das synthetische 1.3.4'-Trioxyflavon krystallisirte und sofort bei 343° (statt bei 347°) schmolz. Es liess sich auch glatt acetyliren.

Um das 1.3.4'-Trioxyflavon zu reinigen, haben wir es — im Hinblick auf den oben erwähnten Versuch mit dem uns von Hrn. Vongerichten zugesandten Apigenin — mit Jodwasserstoffsäure (1.96) 2 Stunden lang gekocht und das erhaltene Product zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Die erste alkoholische Mutterlauge enthielt einen die gebeizten Streifen intensiv anfärbenden Farbstoff, indessen war die Menge desselben unserer Schätzung nach gering.

Das uns von der Fabrik Merck zugesandte Apiin eignet sich demnach für die Isolirung dieser zweiten Substanz nicht. Wie wir aber einer Mittheilung des Hrn. Vongerichten entnehmen, erlaubten ihm die Erfahrungen, die er seiner Zeit bei der Darstellung des Apiins aus der Peteralilie gesammelt hat, ein geeignetes Material hierfür herauszufinden. Er ist bereits damit beschäftigt, die Natur des zweiten Bestandtheils des Apigenins aufzuklären.

Dass wir nun, nach der vorgenommenen Reinigung, das 1.3.4'-Trioxyflavon rein aus dem Apiin-Merck erhalten haben, bewies sein richtiger Schmelzpunkt (347°) und die Darstellung seiner Acetyl-

verbindung, die aus Alkohol in weissen, zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmp. 181–182° krystallisirte.

$C_{21}H_{16}O_6$. Ber. C 63.63, H 4.04.
Gef. » 63.81, » 4.29.

Zur weiteren Identificirung haben wir das natürliche 1.3.4'-Trioxyflavon äthylirt. Der erhaltene Diäthyläther krystallisirte genau so wie das oben beschriebene 3.4'-Diäthoxy-1-Oxyflavon und schmolz wie dieses bei 163–164°.

Die Acetylverbindung des Diäthyläthers:

$C_{21}H_{20}O_6$. Ber. C 68.47, H 5.43.
Gef. » 68.69, » 5.73,

war identisch mit dem 3.4'-Diäthoxy-1-Acetoxyflavon und besass den von uns gefundenen Schmp. 148–149 $\frac{1}{2}$ °, nicht den von Perkin angegebenen (181–182°).

Wir glauben damit die Identität des synthetischen 1.3.4'-Trioxyflavons mit dem natürlichen 1.3.4'-Trioxyflavon (Apigenin) sicher festgestellt zu haben.

Zum Schluss möchten wir noch darauf aufmerksam machen, dass nun auch die Neuuntersuchung des Vitexins und des Homovitexins, der Farbstoffe des Puriri (*Vitex littoralis*) geboten erscheint. Das Vitexin ($C_{21}H_{20}O_{10}$, Schmp. ?) soll nämlich nach Perkin¹⁾ gebeizten Kattun anfärben und soll nach Perkin's Annahme ein Glykosid des Apigenins (1.3.4'-Trioxyflavons) sein. Als Begründung für diese Ansicht führt Perkin unter Anderem an, dass das Puriri-Holz ähnlich dem Apigenin färbt. Lindenborn hat aber bereits gegenüber Perkin geltend gemacht, dass das Apigenin kein beizenziehender²⁾ gelber Farbstoff ist.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Journ. Chem Soc. 73, 1019 und 77, 422.

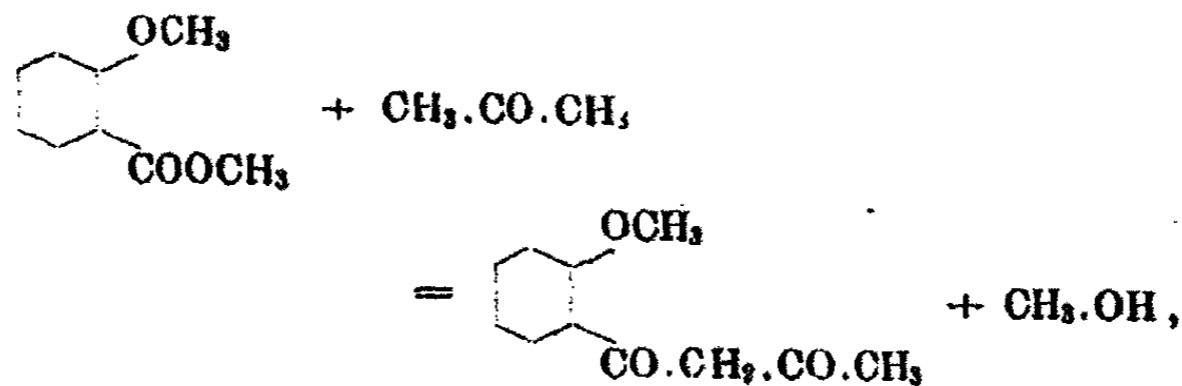
²⁾ In diesem Sinne glauben wir, die Stelle aus Lindenborn's brieflicher Mittheilung an die Redaction des Chemischen Centralblattes (Chem. Centralblatt 1897, I, 928) richtig zu verstehen. Wörtlich lautet dieselbe: »Ein gelber Farbstoff ist Apigenin nicht.«

313. M. Bloch und St. von Kostanecki:
Ueber das β -Methylchromon.

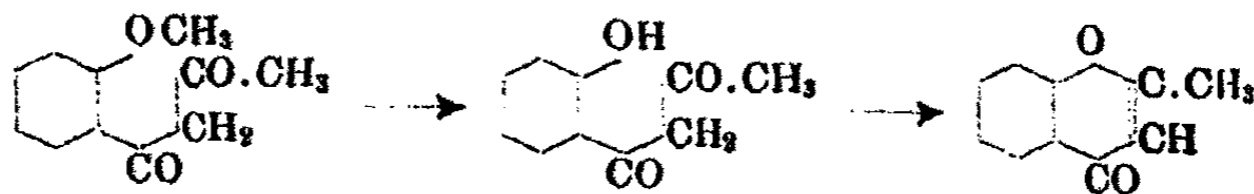
(Eingegangen am 22. Juni.)

Im Anschluss an die von uns vor Kurzem mitgetheilte Synthese des 3-Oxy- β -Methylchromons¹⁾ haben wir seine Muttersubstanz, das β -Methylchromon, dargestellt.

Methylsalicylsäuremethylester wurde bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Aceton zu einem β -Diketon gepaart:



welches beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure unter Ringschliessung in das β -Methylchromon überging:



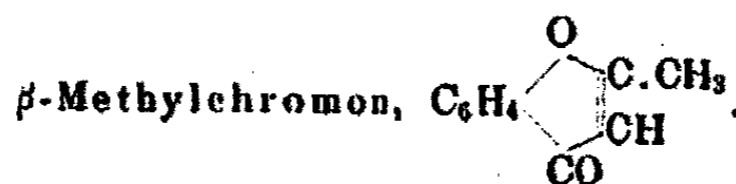
2-Methoxy-Acetylacetophenon,
 $\text{CH}_3\text{O} (2) \text{C}_6\text{H}_4 (1) \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

6 g Methylsalicylsäuremethylester, 2 g Aceton und 0.7 g granulirtes Natrium werden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr geschüttelt. Es tritt bald Selbsterwärmung ein, die sich zu einer stürmischen Reaction steigert, sodass es zweckmässig ist, den Kolben durch Einstellen in kaltes Wasser zu kühlen. Man lässt nun die fest gewordene Masse 12 Stunden stehen, übergiesst alsdann mit Eiswasser, 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 verdünnteratronlauge und fällt es aus der alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure aus.

Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sehr lange, breite, gestreifte Prismen, die bei 36–37° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 68.75, H 6.25.
Gef. » 68.86, » 6.21.

¹⁾ Diese Berichte 33, 571.



Das 2-Methoxy-Acetylacetophenon lässt sich schon durch kurzes Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (1.7) in das β -Methylchromon überführen. Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Natriumbisulfatlösung scheidet sich ein Oel aus, das ziemlich stark nach *o*-Oxyacetophenon riecht. Das Oel erstarrt nur langsam zu feinen, weissen Nadeln, indem das *o*-Oxyacetophenon die Krystallisation des β -Methylchromons verzögert. Es erwies sich zweckmässig, das Oel mit Aether aufzunehmen und die ätherische Schicht behufs Entfernung des *o*-Oxyacetophenons mit verdünnter Natronlauge durchzuschütteln. Die nach dem Abdampfen des Aethers zurückgebliebene Krystallmasse krystallisirte aus Petroleumäther in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 70 - 71°.

$C_{10}H_8O_2$. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. „ 75.10, „ 5.16.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das β -Methylchromon farblos auf. Die Schwefelsäurelösung zeigt in dicken Schichten eine schwach violet-blaue Fluorescenz.

Bern, Universitätslaboratorium.

314. C. Harries: Ueber Oxydation von Oximen ungesättigter Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In Folge der Veröffentlichung des Hrn. E. Bamberger im letzten Heft der Berichte »über die Oxydation des Benzaldoxims«, die er als »erste Mittheilung über Oxydation von Oximen« betitelt, sehe ich mich genöthigt, das Beobachtungsmaterial, welches ich bereits über die Oxydation von Oximen ungesättigter Verbindungen, speciell des Mesityloxyds, gesammelt habe, kurz mitzutheilen. Gemeinschaftlich mit R. Gley¹⁾ habe ich gezeigt, dass das α -Mesityloxydoxim mit salpetriger Säure leicht unter Bildung eines sogenannten Nitrimins reagirt, dem wir zunächst, nach dem Vorgang von R. Scholl beim

Pinakolinnitrimin, die Formel $(CH_3)_2C:CH.C.CH_3$ zuertheilen.
N.NO₂

¹⁾ Diese Berichte 32, 1336.

Ich untersuchte nunmehr auch die Einwirkung anderer oxydirender Agentien auf α -Mesityloxydoxim, besonders der Salpetersäure. Hierbei habe ich gefunden, dass α -Mesityloxim beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure unter heftiger Reaction in einen prachtvoll krystallisirenden, goldgelben Körper der empirischen Formel $C_6H_9N_3O_4$ übergeführt wird. Noch leichter wird derselbe erhalten, wenn man vom Mesitylnitrimin selbst ausgeht und dasselbe mit verdünnter Salpetersäure schwach erwärmt. Es scheidet sich dann beinahe quantitativ die oben genannte Verbindung ab. Aus Aceton umkrystallisirt, schmilzt dieselbe bei $127-128^\circ$.

0.1598 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.2260 g CO_2 , 0.0713 g H_2O .

0.1769 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 35.4 ccm N (25° , 761 mm).

$C_6H_9N_3O_4$. Ber. C 38.50, H 4.81, N 22.46.

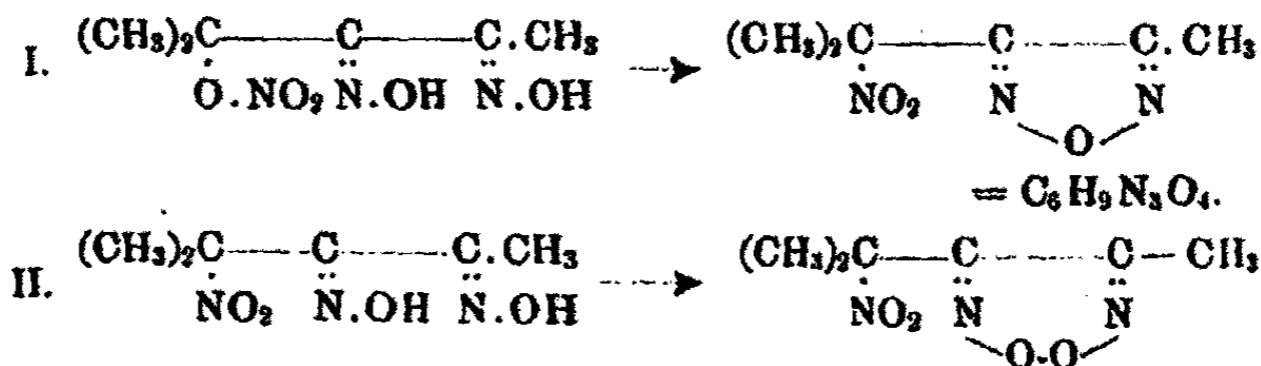
Gef. » 38.57, » 4.96, » 22.38.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann in Eisessig: $\Delta 0.178$ g; Eisessig 24.08 g; $g = 0.2173$. Mol.-Gew. ber. 187, gef. 198.

Will man sich ein Bild über die Reaction machen, so muss man jedenfalls zunächst eine Anlagerung der Salpetersäure an die doppelte Bindung annehmen:



Darauf wird das mittelständige Kohlenstoffatom weiteroxydirt unter Bildung einer Isonitrosogruppe, wobei in Formel I Wasserabspaltung unter Bildung eines Furazanringes, nach Formel II Oxydation der Wasserstoffatome unter Bildung eines Peroxydes stattfindet.



Auch noch andere Erklärungen der Reaction sind vorläufig zulässig. Zur Zeit neige ich der Ansicht zu, dass ein Körper der ersten Constitution vorliegt. Er wäre als ein Derivat des Einwirkungsproductes von salpetriger Säure auf Aceton, dem Sandmeyer¹⁾ die Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \text{CH}_3$ zuertheilt, zu betrachten. In seiner Reaktionsfähigkeit erinnert er an die von Guthrie²⁾ entdeckten und von

¹⁾ Diese Berichte 20, 639.

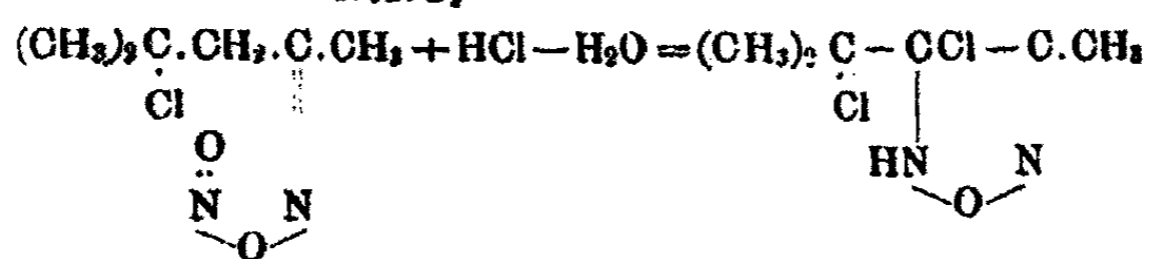
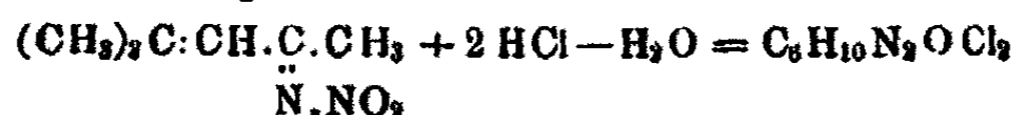
²⁾ Ann. d. Chem. 116, 248; 119, 84.

O. Wallach ausführlicher untersuchten Nitrosate¹⁾, z. B. das Amylenitrosat. So reagiert er mit Basen, z. B. mit 2 Molekülen Anilin in Eisessig-Lösung, sehr leicht unter Bildung einer prächtig krystallisierenden Verbindung vom Schmp. 86—88° (aus Ligroin), wahrscheinlich entstanden durch Austausch der Salpetersäuregruppe gegen Anilin und gleichzeitige Acetylierung.

Bei dieser Reaction tritt starke Gasentwicklung ein.

Ich erinnere daran, dass Mesitylnitrimin, wie ich mit R. Gley gezeigt habe, beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure einen 2 Atome Chlor enthaltenden Körper liefert, von dem wir, in Berücksichtigung seiner Beständigkeit, annehmen, dass er ringförmige Constitution besitzen müsse.

Die geschilderte Einwirkung von Salpetersäure auf das Nitrimin wirft einiges Licht auf die Entstehung dieses Körpers, die vielleicht in folgenden Gleichungen veranschaulicht wird:



(Zwischenproduct.)

Man würde dann allerdings zu einer Auffassung des Mesitylnitrimins als Salpetrigsäureester gelangen, die aber mit der leichten Bildung des beschriebenen Salpetersäurederivates aus demselben sehr gut zu vereinigen wäre.

Schliesslich bemerke ich noch, dass diese von mir neu gefundene Reaction auch andere ungesättigte Oxime zeigen, z. B. liefert das Benzylidenacetoxim mit Eisessig und überschüssigem Amylnitrit einen sehr schwer löslichen Körper vom Schmp. 210° und der wahrscheinlichen elementaren Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3$, mit verdünnter Salpetersäure dagegen eine leicht lösliche Verbindung vom Schmp. 159°. Erstere wird durch Lösen in Salpetersäure in Letztere übergeführt. Auch einige cyclische Oxime reagiren in derselben Weise.

Hrn. Dr. R. Gley bin ich für seine eifrige und erfolgreiche Unterstützung bei dieser Untersuchung zu bestem Danke verpflichtet.

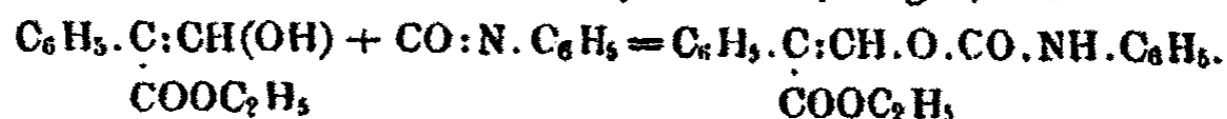
¹⁾ Ann. d. Chem. 241, 288; 248, 161; 262, 324.

315. W. Dieckmann: Ueber das Verhalten von Phenyl-*i*-cyanat gegen Acetessigester.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der K. Acad. d. Wissensch. in München.)

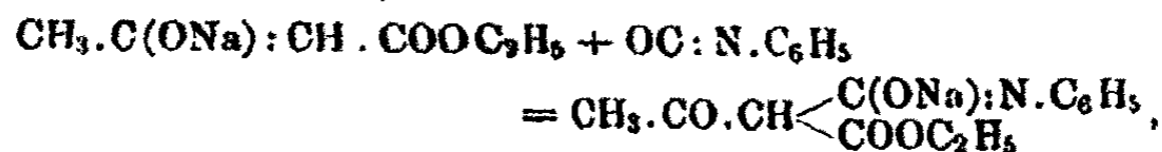
(Eingegangen am 19. Juni.)

Die Untersuchungen über das Verhalten von Phenylcyanat gegen desmotrop-isomere Verbindungen¹⁾ haben zu der Annahme geführt, dass das Phenylcyanat in Uebereinstimmung mit den Ueberlegungen, die H. Goldschmidt²⁾ zu seiner Anwendung bei der Untersuchung tautomerer Verbindungen führten, ein für die Enol-Form charakteristisches Reagens ist, derart, dass es mit der Enolform tautomerer Verbindungen — und nur mit dieser — ebenso wie mit hydroxylhaltigen Verbindungen von Alkohol- oder Phenol-Charakter unter Bildung von Carbanilsäureestern (Phenylurethanen) reagirt, z. B.:



Bei Versuchen über die Constitution cyclischer β -Ketoncarbonsäureester war es mir erwünscht, weiteren Einblick in die Wirkungsweise des Phenylcyanats zu gewinnen. Dabei fiel es mir auf, dass trotz der langjährigen Discussion über die Constitution des Acetessigesters sein Verhalten gegen Phenylcyanat einer eingehenden Prüfung nicht unterzogen war. Die meines Wissens einzige darauf bezügliche Angabe rührt von Michael³⁾ her und lautet: »Ich habe früher (Journ. f. pr. Chemie 42, 22) darauf hingewiesen, dass Phenylcyanat in der Hitze auf Ketonderivate wie Acetessigester einwirken könnte, indem es zunächst die Umlagerung desselben in Enolform veranlasst. Durch Erhitzen von Phenyl-*i*-cyanat mit Acetessigester auf 140°, mit Formylpropionsäureester auf 100° entstehen in der That hochsiedende Flüssigkeiten, die wahrscheinlich *O*-Derivate darstellen«.

Michael's Untersuchungen⁴⁾ verdanken wir andererseits den Nachweis, dass sich Acetessigester, Formylessigester, Malonester u. s. w. in Form ihrer Natriumverbindungen an Phenylcyanat unter Bildung von *C*-Derivaten addiren, z. B.



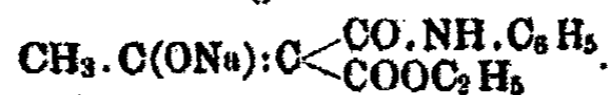
¹⁾ Vergl. u. a. W. Wislicenus: Vortrag über Tautomerie, Sammlg. chem. u. chem.-technischer Vorträge, herausgeg. von Abrens, II. Bd., 6. u. 7. Heft, S. 238. Ann. d. Chem. 291, 154; 198 ff. Knorr, Ann. d. Chem. 303, 141.

²⁾ H. Goldschmidt u. Meissler, diese Berichte 23, 253.

³⁾ Diese Berichte 29, 1795, Anmerkung.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 451; 60, 316. Diese Berichte 29, 1794.

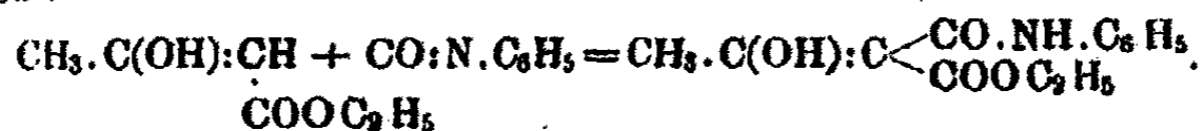
eine Verbindung, die wohl übergangen wird in



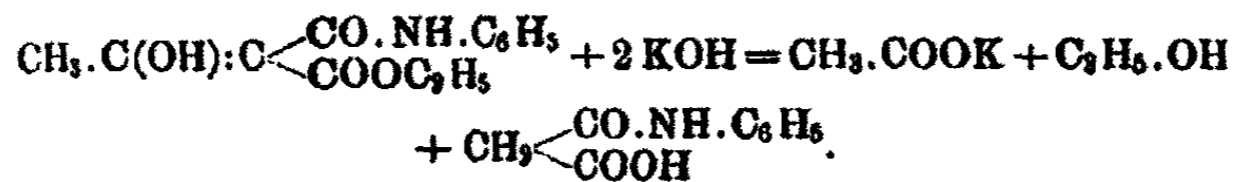
Ich habe nun gefunden, dass sich auch der freie Acetessigester mit Phenylecyanat schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Addition vereinigt, dass diese Addition aber nicht, wie nach den bisherigen Ansichten über die Phenylecyanatreaction erwartet werden musste, zu einem Carbonsäureester, sondern zu dem unter Kohlenstoff-Bindung entstehenden Acetylmalonanilidsäureester — identisch mit dem von Michael aus Natrium-Acetessigester und Phenylecyanat erhaltenen Product — führt:



oder



Dass dem Additionsproduct diese Constitution zukommt, geht unzweifelhaft daraus hervor, dass seine Verseifung zu Malonanilidsäure führt, die weiter in Acetanilid überführbar ist.



Nach einem vorläufigen Versuch verläuft auch die Addition von Malonsäureester an Phenylecyanat unter Bildung eines C-Derivates, das identisch zu sein scheint mit dem von Michael¹⁾ aus Na-Malonsäureester und Phenylecyanat erhaltenen Methenyltricarbonanilidsäureester vom Schmp. 123—124°.

Weitere Versuche, die bereits in Angriff genommen sind, werden zeigen, ob analoger Reaktionsverlauf, wie beim Acetessigester und Malonester, auch bei ähnlichen Verbindungen eintritt. Der bei der Einwirkung von Phenylecyanat auf Acetessigester nachgewiesene Reaktionsverlauf lässt es nicht ausgeschlossen erscheinen, dass die eine oder andere der bisher als Carbonsäureester angesprochenen Verbindungen ebenfalls als C-Derivate aufzufassen ist. Sollte die Untersuchung, mit der ich zur Zeit beschäftigt bin, diese Annahme bestätigen, so wird die Beweiskraft und Zuverlässigkeit der Phenylecyanatreaction als Characteristicum der Enolform einer erneuten Prüfung zu unterwerfen sein. Zu einer solchen Prüfung werden sich vor Allem die von Hagemann²⁾ aufgefundenen, von Callenbach³⁾

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 451.

²⁾ Diese Berichte 26, 876.

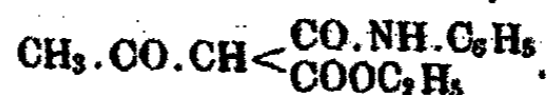
³⁾ Diese Berichte 30, 639.

als Enol- und Keto-Form erkannten isomeren Formen des Methylcyclohexenoncarbonsäureesters eignen, bei denen die in anderen Fällen (z. B. Formylphenylessigester) durch die Schwerlöslichkeit der Ketoform bewirkte Complication in Wegfall kommt.

Erst auf Grund solcher Versuche wird die Entscheidung möglich sein, ob aus dem Verlauf der Phenylcyanatreaction ein Schluss auf die Constitution des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen gezogen werden darf.

Experimentelles.

Acetylmalonanilidsäureäthylester,



Acetessigester¹⁾ wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge (1 Mol.-Gew.) Phenylcyanat gemischt, wobei Erwärmung nicht wahrnehmbar war. Aus dem Gemisch, das in gut verschlossenem, am besten zugeschmolzenem Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen blieb, schieden sich erst nach längerer Zeit, deren Dauer je nach den angewandten Mengenverhältnissen zwischen etwa 24 Stunden und mehreren Tagen schwankte, grosse, glasglänzende, rhomboëderähnliche Krystalle ab, neben denen nach 8—14 Tagen nur noch geringe Mengen flüssiger Mutterlauge vorhanden waren. Aus dieser Mutterlauge scheiden sich beim Abkühlen noch weitere Mengen der gleichen Krystalle aus, die sich besser durch Ueberführung des überschüssigen Phenylcyanats in Diphenylbarnstoff (durch Wasser oder Stehen an feuchter Luft) und Extraction mit wenig Aether gewinnen lassen. Die Gesamtmenge des so erhaltenen Additionsproductes (Acetylmalonanilidsäureester) entspricht bei genügender Reaktionsdauer annähernd der berechneten.

Der durch Aufnehmen in wenig Aether von Diphenylbarnstoff getrennte Acetylmalonanilidsäureester wurde durch Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol völlig rein in glasglänzenden, farblosen Prismen oder dicken Tafeln vom Schmp. 57—58° erhalten.

0.1900 g Sbst.: 0.4370 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.1777 g Sbst.: 0.4085 g CO₂, 0.1007 g H₂O. — 0.2120 g Sbst.: 11.1 ccm N (18.5°, 720 mm).

C₁₃H₁₆O₄N. Ber. C 62.65, H 6.08, N 5.62.
Gef. » 62.73, 62.69, » 6.36, 6.29, » 5.95.

¹⁾ Im Vacuum und unter gewöhnlichem Druck destillirter Ester, frisch destillirter und solcher, der nach der Destillation längere Zeit gestanden hatte, und schliesslich auch mit Piperidin behandelter Ester zeigten gegen Phenylcyanat ganz das gleiche Verhalten.

Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und heissem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, kaum in Wasser.

Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer, aber unzersetzt flüchtig, erleidet der Ester beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck Zersetzung. Während ein Theil unter Zerfall in die Componenten (Phenylcyanat und Acetessigester) überdestillirt, hinterbleibt ein beträchtlicher Theil in Form eines nicht destillirbaren, in allen Lösungsmitteln schwer löslichen Rückstandes.

Der Acetylmalonanilidsäureester besitzt stark ausgeprägte saure Eigenschaften und ist nicht nur in freiem Alkali und Barytwasser, sondern leicht auch in Soda löslich. Aus diesen frisch bereiteten Lösungen wird er durch Mineralsäuren und schon durch Einleiten von Kohlensäure unverändert wieder abgeschieden. Eisenchlorid erzeugt in seinen Lösungen intensiv braunrothe Färbung, Kupferacetat scheidet ein sehr schwer lösliches, schwach grün gefärbtes Kupfersalz ab, das bei Zerlegung mit Mineralsäuren den Ester unverändert zurückliefert.

Alkali wirkt schon in der Kälte unter Abspaltung der Acetylgruppe auf den Acetylmalonanilidsäureester ein. Quantitativ konnte die Spaltung in Essigsäure und Malonanilidsäure durch etwa $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen des Esters mit der 2 Mol.-Gew. Kalilauge entsprechenden Menge etwa 30-proc. wässrig-alkoholischer Kalilauge im Wasserbad bewirkt werden. Die durch Ansäuern mit Salzsäure als krystallinischer Niederschlag ausgeschiedene Malonanilidsäure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Schmp. (132°) und Eigenschaften, wie sie von Freund¹⁾, Rügheimer²⁾ und Seifert³⁾ angegeben werden, besonders auch die charakteristische Abspaltung von Kohlensäure beim Schmelzen unter Bildung des bei 112° schmelzenden Acetanilids.

0.1832 g Sbst.: 0.4046 g CO_2 , 0.0894 g H_2O . — 0.1720 g Sbst.: 12.6 ccm N (17° , 721 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3$. Ber. C 60.83, H 5.03, N 7.83.
Gef. » 60.28, » 5.42, » 8.06.

¹⁾ Diese Berichte 17, 135. ²⁾ Diese Berichte 17, 235 und 786.
³⁾ Diese Berichte 18, 1860.

816. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Einwirkung von Benzylcyanid auf Zimmtsäureester.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Im Jahre 1889 habe ich durch Condensation von Benzylcyanid und Oxalester den Phenylcyanbrenztraubensäureester erhalten¹⁾ und damit gezeigt, dass sich auch Ester mit Cyaniden condensiren können. Etwas später habe ich, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Früstück, auch andere Ester mit dem Benzylcyanid in Reaction gebracht, während Fleischhauer²⁾ in dem Laboratorium von E. v. Meyer die Reactionsfähigkeit anderer Cyanide mit Estern untersuchte. Durch den Weggang des Einen von uns blieb diese Arbeit jedoch liegen. Vor drei Jahren ist nun eine Abhandlung von Walther und Schickler³⁾ erschienen, in der die Condensation des Benzylcyanids mit einer Reihe von Estern beschrieben wird. Unter diesen befindet sich auch der Zimmtsäureester, auf den ich seiner Zeit mein Hauptaugenmerk gerichtet hatte, da er bisher noch nicht in Condensationsreactionen hereingezogen worden war.

Die genannten Autoren erhielten durch Condensation des Zimmtsäureesters mit Benzylcyanid ein Product vom Schmp. 162–163°, dessen Analyse auf die Formel:



stimmende Werthe ergab. Das Wasser liess sich bei längerem Erhitzen auf 150° nicht verjagen.

Die thatsächlichen Angaben der Autoren sind nicht unrichtig, wohl aber ist die Auffassung des erhaltenen Condensationsproductes unzutreffend. Besonders ist darauf hinzuweisen, dass dasselbe nicht das primäre Reactionsproduct vorstellt, wie sich aus dem Folgenden ergibt.

Zur Vereinigung von Zimmtsäureester und Benzylcyanid brachte ich 6 g des Ersteren und 4 g des Letzteren zusammen und trug in die Mischung allmählich 2.3 g trocknes, fein gepulvertes Natriumalkoholat ein. Es findet eine lebhafte Reaction unter ziemlich bedeutender Wärmeentwicklung statt, und es ist daher zweckmässig, von Anfang an mit Eis zu kühlen. Das so zu erhaltende, gelb gefärbte Reactionsproduct wurde unter Luftabschluss 48 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit erschien die Masse noch dunkler gefärbt. In Wasser ist dieselbe nur sehr wenig löslich; auf Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet sich ein Oel ab, welches jedoch bald krystallinisch wird. Nach 12 Stunden wird der Krystallkuchen zer-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1483.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 44, 571; 47, 375.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 55, 347.

drückt und abgesaugt, sodann zuerst mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Alkohol von 50 pCt. gedeckt. Die so erhaltene Masse wurde öfters aus 90-proc. Alkohol krystallisirt. Aus demselben erhält man die Verbindung in schönen, farblosen Nadelchen, die bei 99–100° schmelzen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen, welche auf die Formel $C_{19}H_{19}O_2N$ stimmen, gefunden:

$C_{19}H_{19}O_2N$. Ber. C 77.81, H 6.48, N 4.77.
Gef. » 77.80, 78.11, » 6.75, 6.78, » 4.79, 4.92, 4.88.

Derselbe Körper wird auch erhalten, wenn man die Reaction in absolutem Aether vor sich gehen lässt, nach der Reaction direct verdünnte Salzsäure zusetzt und den sich abscheidenden Körper in Aether aufnimmt.

Anders dagegen verläuft die Reaction, wenn man den Versuch nicht mit den nöthigen Vorsichtsmaassregeln ausführt.

Setzt man das Natriumäthylat auf einmal zu der Mischung von Benzylcyanid und Zimmtsäureester hinzu und tritt der Wärmeentwicklung nicht entgegen, sondern erwärmt im Gegentheil noch auf dem Wasserbad, so erhält man nach dem Erkalten eine braune, hornartige Masse, die in Wasser unlöslich ist und durch verdünnte Salzsäure kaum verändert wird. Uebergiesst man dieselbe mit conc. Salzsäure, so erhält man nach 24 Stunden ein gelbes Product von syrupartiger Beschaffenheit, das jedoch im Verlauf weiterer Stunden vollständig fest wird. Dasselbe wurde zerkleinert, abgesaugt, zuerst mit Wasser und dann mit 50-proc. Alkohol gewaschen und endlich mit 96-proc. Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt. Ein Theil des Productes geht dabei ziemlich leicht in Lösung, während ein schwer löslicher Theil zurückbleibt. Der Letztere wurde wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und so in schönen, farblosen Nadeln erhalten, welche bei 206–207° schmelzen. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid, besonders in der Wärme, eine braunrothe Färbung, die beim Stehen dunkler wird und mehr in Roth übergeht. Die beobachteten Farbenercheinungen machen den Eindruck, dass der Körper in Lösung leicht aus der Keton- in die Enol-Form übergeht. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aether, leichter löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

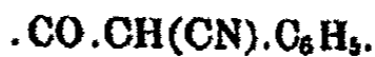
Bei der Verbrennung wurden Zahlen erhalten, welche auf die Formel $C_{28}H_{28}O_3N$ stimmen:

$C_{28}H_{28}O_3N$. Ber. C 79.43, H 5.91, N 3.31.
Gef. » 79.38, 79.59, » 6.24, 6.19, » 3.43, 3.51.

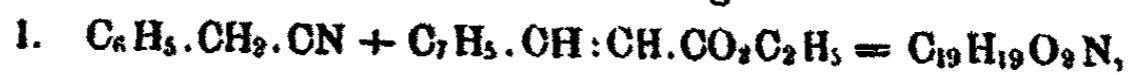
Die erste alkoholische Lösung enthält eine ziemliche Menge der Substanz vom Schmp. 99–100°, welche sich durch wiederholtes Lösen in Alkohol in den Mutterlaugen anreichern lässt, während daneben ein schwerer lösliches Product erhalten wird, welches je nach Umständen einen zwischen 175–185° wechselnden Schmelzpunkt zeigt. Dasselbe giebt mit Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung. Die Krystalle sind jedoch nicht einheitlich. Offenbar liegt hier ein Gemisch vor, und ich werde versuchen, dasselbe weiter zu trennen.

Aus den bisherigen Versuchen ergibt sich, dass bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Benzylcyanid und Zimmtsäureester zum mindesten 2 Producte entstehen, die jedoch auf Grund der Analysen und ihrer Eigenschaften verschieden sind von dem von Walther und Schickler beschriebenen Product.

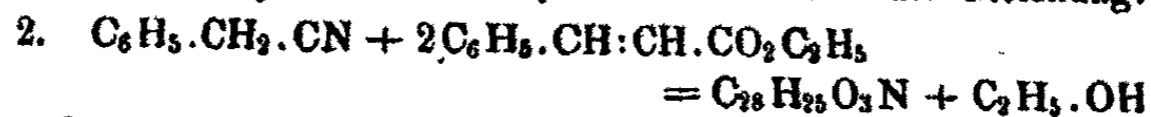
Von den Condensationsproducten anderer Ester mit Benzylcyanid unterscheiden sich die hier vorliegenden principiell dadurch, dass sie beim Erwärmen mit Alkalien keine Abspaltung von Benzylcyanid erleiden. Dieser Unterschied brachte mich gleich bei der ersten Untersuchung auf den Gedanken, dass es sich hier nicht um Condensationsproducte handeln könne mit der Gruppe:



Durch die Analyse ist festgestellt, dass die Bildung des Körpers vom Schmp. 99–100° durch die Gleichung:



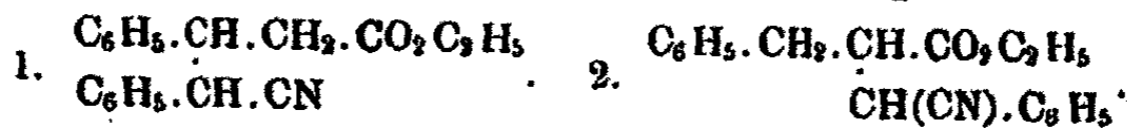
und die des Körpers vom Schmp. 206–207° durch die Gleichung:



auszudrücken ist.

Die Gleichung 1 zeigt, dass der niedrig schmelzende Körper entstanden ist durch Addition von einem Molekül Benzylcyanid an ein Molekül Zimmtsäureester.

Da der Körper kein Brom addirt, so muss die Addition des Benzylcyanids an der $.CH:CH$ -Gruppe des Zimmtsäureesters stattgefunden haben, und es ergeben sich somit die beiden folgenden Formeln:



Mit diesen Formeln steht im Einklang die Unfähigkeit, bei der Behandlung mit Natronlauge Benzylcyanid abzuspalten und der Mangel einer Eisenchloridreaction. Entsprechend diesen Formeln lässt sich der Körper sehr leicht durch alkoholisches Natron verseifen. Bei kurzem Erwärmen desselben mit alkoholischem Natron auf dem Wasserbad entsteht eine Lösung, die auf Zusatz von Wasser nichts abscheidet. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure aber erhält man – erst ölig, aber bald

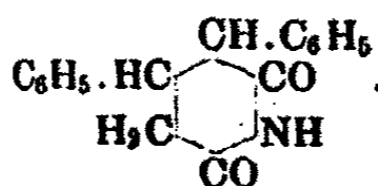
erstarrend — eine aus Benzol in weichen, verfilzten Nadelchen krystallisierende Säure vom Schmp. 162—163°, welche den Stickstoff noch enthält und durch die Formel $C_{17}H_{15}O_2N$ ausgedrückt werden muss. Auf Grund des Schmelzpunktes und der Löslichkeit, besonders aber auf Grund der Analyse dürfte diese Säure identisch mit dem von Walther und Schickler als Cinnamylbenzylcyanid beschriebenen Körper sein.

Analyse von Walther und Schickler:

$C_{17}H_{15}NO_2$. Ber. C 76.98, H 5.66, N 5.20.
Gef. » 76.92, 76.62, » 6.00, 5.81, » 5.42.

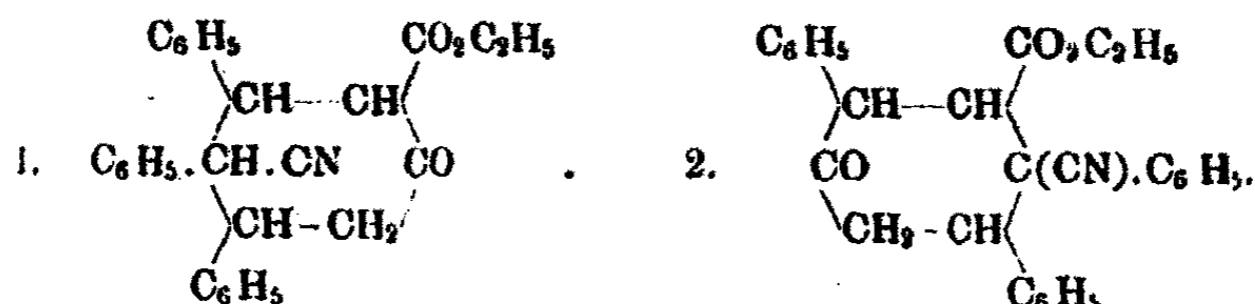
Bei der Analyse des Silbersalzes fand ich 29 statt 29.19 pCt. Silber. Daraus ergibt sich, dass bei den von Walther und Schickler angewandten Reactionsbedingungen der primär entstandene Ester verseift worden ist.

Da die Substanz nur eine sehr schwache Säure ist, so halte ich es für nicht unwahrscheinlich, dass sie nicht die dem Ester zu Grunde liegende Carbonsäure, sondern vielmehr das Imid der Diphenylglutarsäure,



vorstellt.

Der hochschmelzende Körper ist auf Grund der Gleichung 2 entstanden durch Addition von einem Molekül Benzylcyanid an zwei Moleküle Zimmtsäureester und darauffolgenden Austritt von einem Molekül Alkohol. Die für diesen Körper in Betracht kommenden Formeln sind die folgenden:

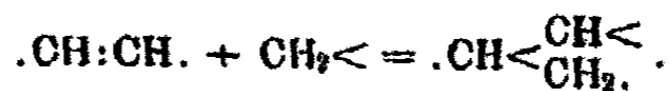


Beide Formeln tragen den beobachteten Reactionsweisen des Körpers Rechnung; eine sichere Entscheidung hoffe ich durch ein weitergehendes Studium der beschriebenen Körper und ihrer Umwandlungsproducte erzielen zu können. Die bisherigen Erfahrungen bei der Addition an Zimmtsäure sprechen bei beiden Körpern für die jedesmal zuerst angeführte Formel.

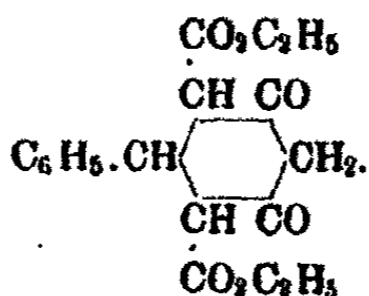
Diese Reaction zeigt also, dass ein Körper mit einer reactionsfähigen CH_2 -Gruppe an die Doppelbindung des Esters einer unge-

sättigten Säure angelagert werden kann. Fälle dieser Art sind aber bereits in beträchtlicher Zahl vorhanden.

Alle hierher gehörigen Reactionen lassen sich durch das allgemeine Schema ausdrücken:



Die erste Reaction dieser Art beobachtete Komnenos¹⁾, ein Schüler Claisen's, im Jahre 1883, nämlich die Addition von Malonsäureester an Aethylidenmalonsäureester. Im Jahre 1887 studirte A. Michael²⁾ die Addition von Natriumacetessigester und Natriummalonsäureester an Zimmtsäureester. 1891 gewann Auwers³⁾ durch Addition nach dem obigen Schema eine Reihe von Substanzen und im selben Jahre constatirte Bredt⁴⁾ die Addition von Natriumacetessigester an Benzalmalonsäureester. Neben der Addition findet auch hier in zweiter Linie ein Austritt von Alkohol statt und der von Bredt beschriebene Körper dürfte wohl durch die Formel:



auszudrücken sein. In den Jahren 1893 und 1894 wurde von Knoevenagel und Weissgerber⁵⁾ die Addition von Desoxybenzoïn an Benzylidendesoxybenzoïn studirt; dieselben konnten auch an den letzteren Körper Benzylcyanid anlagern.

Im Jahre 1894 endlich gelang Vorländer⁶⁾ die Addition von Natriummalonsäureester an Benzalaceton, wobei ähnlich wie bei der Reaction von Bredt und bei der Bildung des weiter oben beschriebenen Körpers $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ in zweiter Linie eine Abspaltung von Alkohol unter Bildung eines Hexahydrobenzolderivates erfolgt. Neuerdings hat Henze⁷⁾ einige Versuche mitgetheilt, welche ebenfalls das Additionsvermögen von Benzylcyanid an ungesättigte Verbindungen darthun.

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 161; cf. auch Claisen, Journ. für prakt. Chem. 35, 413.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 35, 349.

³⁾ Diese Berichte 24, 307.

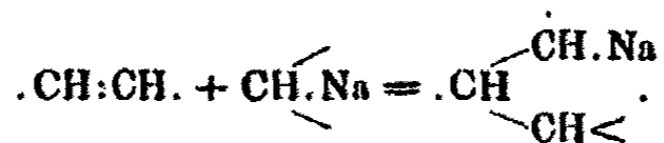
⁴⁾ Diese Berichte 24, 603.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 436.

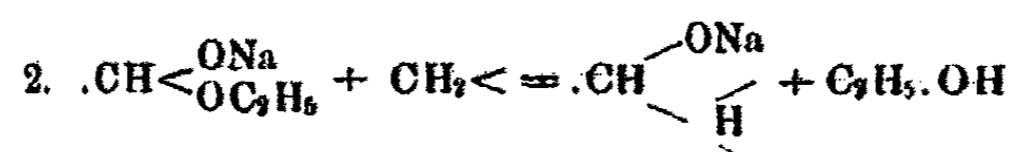
⁶⁾ Diese Berichte 27, 2053.

⁷⁾ Diese Berichte 33, 966.

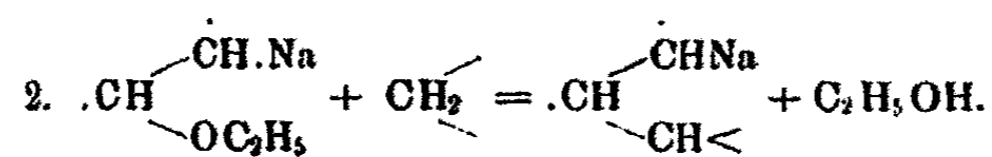
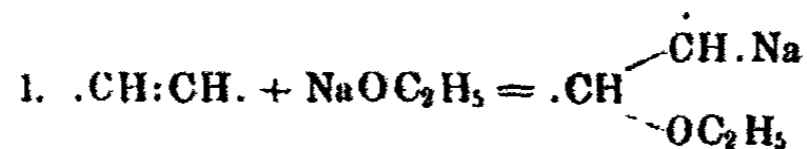
Knoevenagel spricht sich über den Vorgang der Addition aus und nimmt an, dass dieselbe in der folgenden Weise erfolge:



Da aber bei der Reaction Natriumäthylat oder secundäre Basen als Condensationsmittel dienen, so kann man den Process sich auch ähnlich vorstellen, wie den der Condensation von Aldehyden mit Körpern, welche eine reaktionsfähige CH_2 -Gruppe enthalten:



analog dazu:



Welcher der beiden Reaktionsweisen der Vorzug zu geben ist, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass je nach dem reagirenden Material bald die eine, bald die andere Reaktionsweise stattfindet.

Sitzung vom 9. Juli 1900.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das auswärtige Mitglied, Hr. Prof. Zelinsky aus Moskau.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Dreyfus, C., Basel;
Schindler, H., München;
Prause, H., München;
Herzog, J., Göttingen;
Schroeter, I., Charlottenburg;
Noltering, Dr. P., Utrecht.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Winzheimer, Dr. Erich, Marburg (durch P. Fritsch und J. Gadamer);
Grobmann, Dr. Alfred, Lodz (durch G. Nass und O. Kühling);
Tietz, Heinrich, Tieckstr. 10, } Berlin
Stühler, Arthur, Novalisstr. 9, } (durch C. Harries
Ferrari, Ugo, Bellealliancestr. 17, } und F. Kaiser).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1007. Hjelt, Edvard. Aus Jac. Berzelius' und Gustav Magnus' Briefwechsel in den Jahren 1828--1847. Braunschweig 1900.
1008. Mendelejeff, D. Uralische Eisenindustrie 1899. St. Petersburg 1900. (Russisch.)
1009. Biehringer, Joachim. Einführung in die Stöchiometrie oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper und ihrer mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften. Braunschweig 1900.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

317. F. J. Moore: Ueber Abspaltung einer Sulfogruppe durch reducirende Agentien.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juni.)

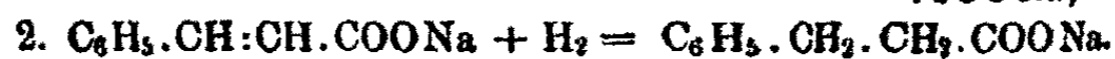
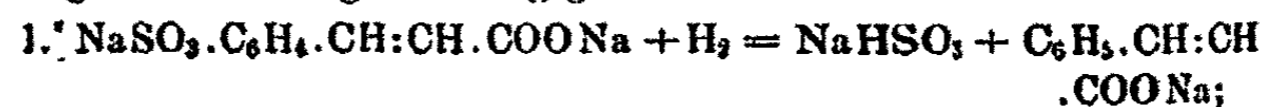
Vor einiger Zeit war ich im Besitz beträchtlicher Mengen von *p*-Sulfozimmtsäure, und machte den Versuch, durch Behandlung mit Natriumamalgam aus derselben die bisher noch unbekannte *p*-Sulfohydrozimmtsäure darzustellen. An Stelle der Letzteren erhielt ich jedoch nur Hydrozimmtsäure. Die gleiche Reaction liess sich noch bequemer mit amalgamirtem Aluminium durchführen.

Die Sulfozimmtsäure (oder ihr Natriumsalz) wird in ihrem 20-fachen Volumen Wasser gelöst; dann werden Aluminiumspähne, welche vorher durch Eintauchen in Sublimatlösung amalgamirt wurden, im Ueberschuss hinzugegeben. Die mit Natriumhydroxyd deutlich alkalisch gemachte Lösung bleibt über Nacht an einem warmen Ort stehen, wird dann am nächsten Tage mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt (hierbei findet eine starke Entwicklung von Schwefeldioxyd statt) und zwei- oder drei-mal mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt eine weisse, schwefelfreie Masse; dieselbe krystallisirte aus heissem Wasser in langen, seiden-glänzenden Nadeln und erwies sich durch den Schmelzpunkt (48°), sowie ihr allgemeines Verhalten als Hydrozimmtsäure. Die Ausbeute betrug etwa 25 pCt. der Theorie.

Es war mir nicht möglich, in der wässrigen Lösung Sulfohydrozimmtsäure auch nur in Spuren aufzufinden; der folgende Versuch macht es auch sehr unwahrscheinlich, dass sie mit Hilfe dieser Reaction überhaupt erhältlich ist.

Wird der Versuch früher als oben angegeben, z. B. nach 2 oder 3 Stunden, unterbrochen, so ist wenig oder gar keine Hydrozimmtsäure nachweisbar; dagegen findet man an deren Stelle nahezu reine Zimmtsäure, die bei etwa 130° schmilzt.

Die Reaction vollzieht sich also in den beiden Phasen, die durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden:



Die Herausspaltung der Sulfogruppe aus dem Benzolkern geht also der Hydrirung der Seitenkette voran.

Qualitative Experimente, bei welchen Benzolsulfosäure und andere, leicht zugängliche Sulfosäuren mit Aluminium-Amalgam in alkalischer Lösung behandelt wurden, ergaben bisher lediglich negative Resultate, die Versuche sollen jedoch noch fortgesetzt werden.

Es ist mir gelungen, mehrere bislang noch unbekannte Derivate der Sulfozimmtsäure darzustellen; über das interessante chemische Verhalten derselben hoffe ich, schon in nächster Zeit berichten zu können.

Boston, Mai 1900.

318. C. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg:
Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

In einer früheren Mittheilung ¹⁾ haben wir gezeigt, dass Furfural und Wasserstoffhyperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen leicht auf einander einwirken. Zunächst scheint hierbei das Hyperoxyd mit dem Furfuranring unter Bildung eines Monooxyfurfurals zu reagiren, während gleichzeitig kleine Antheile der entsprechenden Säure entstehen; im weiteren Verlauf der Oxydation tritt dann eine gänzliche Zerstörung des Productes ein, die zur Bildung von Ameisensäure und Essigsäure führt.

Bei der weiteren Ausdehnung unserer Beobachtungen auf einige typische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wandten wir uns dem Acetylen und Benzol zu. Auch bei diesen Versuchen fanden wir, dass die Wirksamkeit des Hyperoxyds an die Gegenwart von Eisensalzen gebunden ist ²⁾.

Unsere Arbeitsmethode war die folgende: Das Acetylen wurde, durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gereinigt, in ein Gefäss geleitet, welches verdünnte Wasserstoffhyperoxydlösung (50 ccm) enthielt, der eine kleine Quantität (0.125 g) Eisensulfat zugesetzt war. Die Temperatur wurde bei 50—70° erhalten. Das Gefäss stand mit einem gewöhnlichen Kühler in Verbindung, welcher in einen leeren Kolben einmündete; aus Letzterem wurde der Ueberschuss des Gases in einen Ballon geleitet, der verdünntes Ammoniak enthielt.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1899, 747.

²⁾ Vgl. Fenton, Journ. Chem. Soc. 65, 899; 67, 48; 69, 546.

Als die letzten Spuren des Hyperoxyds verschwunden waren, wurden die Reactionsproducte wie folgt identificirt: Der Inhalt des Reactionsgefässes zeigt in Folge der entstandenen Essigsäure stark saure Reaction. Diese Säure ist das Hauptproduct der Reaction; andere Säuren liessen sich nicht nachweisen. Aldehydartige Körper waren in der Lösung nicht aufzufinden, dagegen gab dieselbe eine starke Jodoformreaction — ein Zeichen, dass Alkohol vorhanden war —, und ebenso zeigte das Wasser, mit welchem der Kühler, sowie das Condensationsgefäss ausgespült wurden, schwache Jodoformreaction. Die verdünnte Ammoniaklösung des letzten Kolbens wurde mit Säure übersättigt und destillirt. Das Destillat enthielt Acetaldehyd. Die Mengen des entstandenen Aldehyds und Alkohols waren sehr gering und konnten nur annähernd mittels Jodoformreaction und Wägen des Jods als Jodsilber in üblicher Weise bestimmt werden.

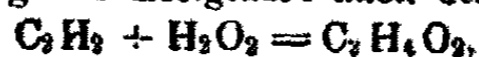
In der folgenden Tabelle sind die Resultate von quantitativen Bestimmungen der Reactionsproducte zusammengestellt.

Zu jedem Versuch wurden 50 ccu Wasserstoffhyperoxydlösung verwendet, der 0.125 g Ferrosulfat, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, zugefügt waren.

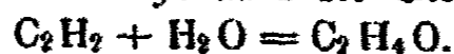
| Versuch: | Proc. H_2O_2 : | Reactionsproducte in Grammen: | | |
|----------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| | | CH_3COOH : | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: | CH_3CHO : |
| 1 | 0.50 | 0.24 | 0.0009 | 0.0025 |
| 2 | 1.57 | 0.60 | 0.0014 | 0.0011 |
| 3 | 2.81 | 1.10 | 0.0015 | 0.0045 |
| 4 | 4.38 | 1.26 | 0.0049 | 0.0093 |
| 5 | 6.59 | 1.71 | 0.0016 | 0.0118 |
| 6 | 8.72 | 2.01 | 0.0010 | 0.0109 |
| 7 | 11.54 | 2.28 | 0.0004 | 0.0123 |

Bei der Interpretation der Resultate könnte zunächst angenommen werden, dass zwei Reactionen stattfinden, nämlich

a) directe Bildung von Essigsäure nach der Gleichung:



b) Bildung von Acetaldehyd nach der Gleichung:



In der That ist eine derartige Vereinigung des Kohlenwasserstoffs mit den Elementen des Wassers im Sinne der Gleichung b schon unter verschiedenen Bedingungen beobachtet worden: 1. bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.35) bei gewöhnlicher Temperatur¹⁾, 2. bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen, ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur²⁾, und 3. durch directe Vereinigung bei hohen Temperaturen³⁾. Mit Rücksicht auf diese

¹⁾ Lagormarek und Eltekoff, diese Berichte 10, 637.

²⁾ Kutscheroff, diese Berichte 14, 1540; 17, 13.

³⁾ A. Desgrez, diese Berichte 28, Ref. 173.

wohlbekanntes Thatsachen könnte die Entstehung der Essigsäure dann als derjenigen des Aldehyds folgend angesehen werden, wobei das Wasserstoffhyperoxyd lediglich als Oxydationsmittel zu wirken hätte. Mit Rücksicht auf die Hauptreaction wäre deshalb die Frage zu beantworten, ob das Wasserstoffhyperoxyd als H_2O, O , — d. h. wie oben angedeutet — oder als H_2, O_2 , reagirt. Für letztere Ansicht sprechen jedoch alle Thatsachen, die über die Bildung und Constitution dieses Peroxydes zur Zeit sicher bekannt sind. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass sich gleichzeitig Alkohol, wenn auch nur in geringer Menge, bildet. Unter den Bedingungen der Reaction scheint diese Bildung von Alkohol sich am einfachsten als Resultat einer directen Wirkung der Wasserstoffatome des Peroxyds auffassen zu lassen.

Wasserstoffhyperoxyd und Benzol.

Die Angaben der älteren Beobachter über die Reaction zwischen Benzol und Wasserstoffhyperoxyd sind etwas unbestimmt. Hoppe-Seyler¹⁾ hat im Laufe seiner Versuche mit Palladiumwasserstoffschwamm, welcher bei Luftzutritt mit Wasser und Benzol in Berührung gebracht wurde, zur Identificirung genügende Mengen Phenol erhalten. Leeds²⁾, der höchst verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd längere Zeit einwirken liess, beobachtete ebenfalls eine directe Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in Phenol. Nencki³⁾ erhielt das gleiche Resultat bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Kohlenwasserstoff bei Gegenwart von Natriumhydroxyd. Es scheint aber bisher kein Versuch gemacht worden zu sein, die Reaction mit anderen als minimalen Mengen der reagirenden Substanzen durchzuführen. Als wir jedoch unsere Experimente unter Bedingungen anstellten, welche nach unseren Beobachtungen die Wirksamkeit des Wasserstoffhyperoxyds erhöhen mussten, fanden wir es leicht, auch grössere Mengen Benzol mit Wasserstoffhyperoxyd zu hydroxyliren.

Die Versuchsbedingungen waren die folgenden: 10 g Benzol wurden in einen Kolben gebracht, der das nach dem Verhältniss $2H_2O_2:C_6H_6$ berechnete und auf 500 ccm verdünnte Wasserstoffhyperoxyd enthielt. Nach Zugabe von 1.5 g $FeSO_4 + 7H_2O$ wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und auf 45° erhitzt, bei welcher Temperatur eine heftige Reaction ablief. Nach mehrstündigem Stehen wurde das unveränderte Benzol, dessen Menge 2.3 g betrug, abdestillirt. Die Flüssigkeit wurde dann der Destillation mit

¹⁾ Diese Berichte 12, 1552.

²⁾ Diese Berichte 14, 975.

³⁾ Diese Berichte 14, 1144.

Dampf unterworfen. Aus dem Destillat wurde das Phenol als Tribromderivat abgeschieden, gesammelt und gewogen. Die erhaltene Menge entsprach 1.5 g $C_6H_5.OH$. Die restierende Flüssigkeit wurde von einem braunen, amorphen Product (1.75 g) durch Filtriren befreit und mit Bleiacetat behandelt. Wie die Bleibestimmung zeigte, entsprach die Zusammensetzung des erhaltenen starken Niederschlages annähernd der Formel $C_6H_4O_2Pb$. Der Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit liess sich reines Brenzcatechin in einer Menge von 3.5 g isoliren.

Das Filtrat von dem eben erwähnten Bleiniederschlag wurde weiter untersucht und ergab zur Identificirung genügende Mengen Hydrochinon.

Nach diesen Ergebnissen scheint es, als ob die ganze Menge des in Reaction tretenden Benzols zur Bildung von Hydroxyderivaten verbraucht wird. Das Brenzcatechin, welches das Hauptproduct der Reaction ist, entsteht durch weiteres Hydroxyliren des zunächst gebildeten Phenols. Dieser Vorgang stellt ein neues Beispiel mehrerer, in neuerer Zeit gemachter Beobachtungen dar, deren Ergebnisse sich allgemein dahin zusammenfassen lassen, dass das Peroxyd seine oxydirende Wirkung vorwiegend auf solche Kohlenstoffatome ausübt, die neben den höchst oxydirten Kohlenstoffatomen des Moleküls stehen.

Das weiter oben beschriebene, amorphe Product, welches sich während der Reaction ausscheidet, lässt sich leicht in ein krystallisirtes Bromderivat umwandeln. Nach unseren bisherigen Beobachtungen scheint es sich um eine hydroxylirte Verbindung mit 12 Kohlenstoffatomen zu handeln, die leicht 3 Bromatome aufnimmt. Wird der ursprüngliche Körper mit Kaliumhydroxyd auf 200° erhitzt, so liefert er Brenzcatechin als Hauptproduct.

Da die genauere Feststellung des Typus, nach welchem sich die hier vorliegende Condensation vollzogen hat, einiges Interesse bietet, so sind wir mit der weiteren Untersuchung des Productes in dieser Richtung beschäftigt.

319. C. Graebe: Ueber die technische Dichlorphtalsäure.

(Eingegangen am 5. Juli.)

Die zur Darstellung einiger Eosine benutzte Dichlorphtalsäure wurde vor vierzehn Jahren in meinem Laboratorium von A. Le Royer¹⁾ untersucht. Derselbe war zu dem Resultat gelangt, dass sie sich von dem Orthodichlorbenzol herleite. Da nun später Claus und Groneweg aus dem Dichlorxylof die 4.5-Dichlorphtalsäure erhielten, welche von der in der technischen Säure enthaltenen Dichlorphtalsäure verschieden ist, so blieb nur die Annahme übrig, dass in Letzterer die Chloratome die Stellung 3—4 einnehmen. Hiermit würde auch die Beobachtung von Le Royer übereinstimmen, dass die von ihm untersuchte Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff nur einen sauren Ester liefert. Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu kontrolliren, hatte ich, wie schon vor einem Jahre mitgetheilt wurde²⁾, die technische Dichlorphtalsäure in Dichlorbenzoylbenzoesäure und in Dichloranthrachinon übergeführt. Das so erhaltene Dichloranthrachinon gab nun beim Schmelzen mit Aetznatron in der That Alizarin, und ich hatte daher die technische Dichlorphtalsäure als die 3.4-Säure bezeichnet. In derselben Weise wurde sie auch kürzlich von E. C. Severin³⁾ aufgefasst und zwar gleichfalls in Folge der Arbeit von Le Royer.

Immerhin blieben mir Zweifel, ob diese Ansicht richtig sei. Aus dem Vergleich des aus der Dichlorphtalsäure erhaltenen Dichloranthrachinons, welches bei 185° schmilzt, mit dem früher von Kircher aus Tetrachloranthrachinon dargestellten, welches beim Verschmelzen mit Aetznatron gleichfalls Alizarin liefert, ergab sich vollständige Verschiedenheit. Die Ueberführung in Alizarin konnte daher nicht mehr als Beweis gelten. Auch von dem von Liebermann und mir dargestellten Dichloranthrachinon scheint es verschieden zu sein, doch soll dies noch bestimmter ermittelt werden.

Bisher waren die Arbeiten mit der technischen Dichlorphtalsäure wesentlich dadurch erschwert worden, dass es nicht möglich war, sie frei von beigemengter Trichlorphtalsäure zu erhalten. Es erschien mir daher nothwendig, zuerst eine gute Reinigungsmethode aufzufinden. Eine grössere Zahl von Versuchen, durch Destillation, Krystallisation der Säure wie der Salze ein Product von vollkommen richtigem Chlorgehalt zu gewinnen, gaben kein befriedigendes Resultat. Endlich gelang es durch Ueberführen in den sauren Aethylester verhältnissmässig leicht, eine ganz reine Dichlorphtalsäure zu isoliren.

Alle im Handel vorkommenden Proben von Dichlorphtalsäure enthalten reichliche Menge von Trichlorphtalsäure, in einigen Sorten

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 350.²⁾ Diese Berichte 32, 1994.³⁾ Bull. soc. chim. 23, 375.

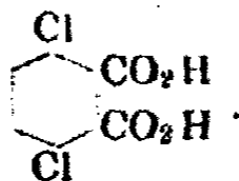
waren auch Nitroproducte vorhanden, doch meist nur in sehr geringer Menge. Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde die käufliche Säure bis zur vollständigen Umwandlung in Anhydrid auf 180—200° erhitzt und dann analysirt. Vier verschiedene Proben gaben 33.5, 34, 34.9 und 36.9 pCt. Chlor. Dem Dichlorphtalsäureanhydrid entsprechen 32.6 pCt. Chlor und dem Anhydrid der Trichlorphtalsäure 42.3 pCt. Demnach enthält die chlorreichste Probe 44 pCt. Trichlorphtalsäure. Tetrachlorphtalsäure war nicht in nachweisbarer Menge vorhanden. Die Schmelzpunkte der käuflichen Säure schwankten zwischen 110° und 130° und diejenigen der Anhydride von 150—170°, und zwar sind sie um so niedriger, je mehr Trichlorphtalsäure sie enthalten. Aus all diesen Proben wurde dieselbe Säure und zwar die 3.6-Dichlorphtalsäure erhalten.

Zur Reindarstellung der 3.6-Dichlorphtalsäure wird die käufliche Säure so lange auf 180—200° erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht. Die so gebildeten Anhydride werden mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols ungefähr eine Stunde am aufsteigenden Kühler erhitzt und dann Wasser zugesetzt, so lange noch Trübung entsteht. Die anfangs flüssigen Ester werden je nach dem Grade der Reinheit mehr oder weniger rasch fest. Nach dem Auswaschen mit Wasser werden sie im lufttrocknen Zustand durch Krystallisation gereinigt, wozu sich am besten Tetrachlorkohlenstoff eignet, doch kann man auch ein Gemenge von Chloroform und Ligroin benutzen. Chloroform allein löst die Ester zu reichlich. Zum Auflösen des rohen Esters braucht man für einen Theil angewandten Anhydrids 8—12 Theile Tetrachlorkohlenstoff. Nach zweimaligem Krystallisiren erhält man einen Ester, der ein Anhydrid liefert, welches bei 185° schmilzt und dessen Chlorgehalt fast dem Anhydrid der Dichlorphtalsäure entspricht. Um dieses ganz rein zu erhalten, muss man je nach der Art des Rohmaterials noch ein- oder zwei-mal krystallisiren. Bei den letzten Krystallisationen kann man zweckmässig ein Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff benutzen, da dann weniger Lösungsmittel erforderlich ist. Da der Ester unter Zersetzung schmilzt und sein Schmelzpunkt von der Art des Erhitzens abhängt, so controllirt man die Reinheit desselben durch Ueberführen in das Anhydrid, was man mit einer kleinen Probe im Schmelzpunktröhrchen ausführen kann. Man erhitzt auf 200—220°, bis keine Zersetzung mehr zu beobachten ist, und bestimmt nach dem Erstarren den Schmelzpunkt.

Eine technische Dichlorphtalsäure, welche bei ungefähr 120° schmolz und ein Anhydrid vom Schmp. 165° und von 34 pCt. Chlor lieferte, gab folgende Resultate. 20 g Anhydrid lieferten reichlich 20 g sauren Ester; nach der ersten Krystallisation wurden 17.5 g (Anhydridschmelzpunkt 181—182°), nach der zweiten 13.5 g (185°), nach der dritten 12 g Ester erhalten. Letzterer lieferte ein Anhydrid,

welches bei 189—190° schmolz und 32.62 pCt. Chlor enthielt, war also ganz rein. Im Durchschnitt wurden 60 pCt. ganz reiner Ester aus der käuflichen Säure erhalten.

Die Constitution der in dieser Weise aus der technischen Säure isolirten Dichlorphtalsäure habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. S. Gourevitz festgestellt. Wie in der folgenden Arbeit nachgewiesen wird, stehen die beiden Chloratome nicht in Ortho- sondern in Para-Stellung. Das Hauptproduct aller Proben der technischen Dichlorphtalsäure, welche ich mir verschaffen konnte, besteht also aus der 3.6-Dichlorphtalsäure.



Nach dem Schmelzpunkt des Anhydrids ist dieselbe identisch mit der von Faust aus dem Chlorid $C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$, von Atterberg aus 1.4-Dichlornaphthalin und von Claus und Philipson aus 5.8-Dichlor-2-naphtylamin erhaltenen Säure.

Leider ist von der früher von Le Royer untersuchten Säure nichts mehr vorhanden, doch machen seine Schmelzpunktsangaben, für die Säure: 118° und für das Anhydrid: 149—151°, es wahrscheinlich, dass das Hauptproduct der von ihm damals untersuchten Säure eine andere Constitution hatte.

Aus der Mutterlauge des sauren Esters der 3.6-Dichlorphtalsäure wurde durch Verdampfen und Erhitzen auf 200° ein Product erhalten, welches 37—38 pCt. Chlor enthält, also etwa zur Hälfte aus Trichlorphtalsäureanhydrid besteht. Ob in demselben ausser der 3.6-Dichlorphtalsäure noch eine isomere Säure vorhanden ist, habe ich bisher noch nicht entscheiden können; es muss hierzu erst eine geeignete Trennungsmethode gefunden werden. Bisher konnte ich aus den in den Mutterlauge enthaltenen Säuren noch ungefähr 15 pCt. reinen 3.6-Dichlorphtalsäureester isoliren; also 5—6 pCt. von der ursprünglichen Menge der technischen Säure.

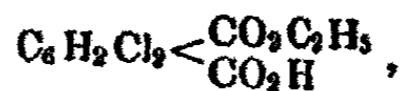
Die 3.6-Dichlorphtalsäure erhält man aus dem nach obigen Angaben gereinigten sauren Aethylester, indem man diesen auf 200° erwärmt und nachher das gebildete Anhydrid in heissem Wasser löst. Sie ist in Wasser ausserordentlich reichlich löslich und bildet leicht übersättigte Lösungen. Sie krystallisirt ohne Krystallwasser und ist nur bei gut gewählter Concentration in gut ausgebildeten Krystallen, und zwar in Tafeln, zu erhalten. Die vollkommen lufttrockne Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_8H_4O_4Cl_2$. Ber. C 40.81, H 1.72.
Gef. „ 40.65, „ 1.80.

Ein bestimmter Schmelzpunkt der ganz reinen Säure ist nicht zu beobachten, da schon unter 100° die Anhydridbildung beginnt. Nur wenn man sehr rasch erhitzt oder das Schmelzpunktröhrchen in das erhitzte Bad hineinwirft, beobachtet man bei 160° ein theilweises Schmelzen. Sonst erhält man den Schmelzpunkt des Anhydrids. Bei längerem Erwärmen auf $90-95^{\circ}$ kann man die Dichlorphtalsäure vollständig in Anhydrid verwandeln; freilich sind dazu 12-15 Stunden erforderlich. Beim Erhitzen auf $130-140^{\circ}$ ist nach einer halben Stunde die Anhydridbildung vollendet.

Das vollkommen reine 3.6-Dichlorphtalsäureanhydrid schmilzt corrigirt bei 191° , Faust hatte den Schmelzpunkt zu 187° angegeben.

Der zur Reinigung benutzte saure Aethylester,



wird am besten durch Erwärmen des Anhydrids mit absolutem Alkohol dargestellt. Er bildet sich aber auch aus dem Anhydrid und Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ferner entsteht er auch aus der Säure, Alkohol und Chlorwasserstoff. Da hier also eine Ausnahme von der V. Meyer'schen Regel vorliegt, so habe ich noch constatirt, dass diese Esterification auch bei Vermeiden von Erwärmung eintritt. An der Luft getrocknete 3.6-Dichlorphtalsäure wurde mit 10 Theilen Alkohol übergossen und dann unter Eiskühlung die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war die Säure fast quantitativ in den sauren Ester verwandelt. Aus dem Diäthylester, welcher aus dem Silbersalz erhalten wird und in der folgenden Arbeit beschrieben ist, entsteht er beim Verseifen mit einem Mol.-Gew. Kalihydrat. Ehe die Constitution der Dichlorphtalsäure durch Gourevitz und mich festgestellt war, hatte ich diesen Versuch ausgeführt, da sich bei Annahme der 3-4-Stellung der Chloratome ein isomerer saurer Ester, entsprechend dem bei der Hemipinsäure von Wegscheider erhaltenen Resultate, hätte bilden sollen. Dass dies nicht eintrat, hatte mich veranlasst, die früher angenommene Constitutionsformel in Zweifel zu ziehen und die Dichlorphtalsäure von Neuem auf die Stellung der Chloratome zu untersuchen.

Der saure Aethylester schmilzt bei $128-130^{\circ}$ unter beginnender Zersetzung. Wasser löst ihn kaum, Alkohol sehr reichlich, Chloroform reichlich und Tetrachlorkohlenstoff weniger gut. Bei 12° lösen 100 Theile Chloroform 13 Theile Ester, dagegen 100 Theile Chloroform nur 0.2. Vollkommen reiner Ester bedarf zum Lösen 25 Theile siedenden Tetrachlorkohlenstoff; so lange ihm noch Trichlorphtalsäureester beigemischt ist, löst er sich reichlicher.

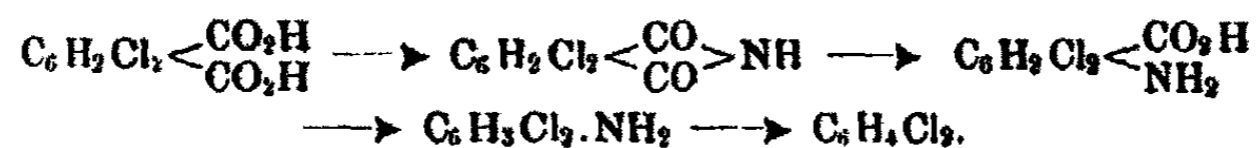
Einige Salze dieses sauren Esters sowie die neutralen Ester der Dichlorphtalsäure sind in der folgenden Abhandlung beschrieben.

Der Dichlorphtalsäuremonoäthylester geht durch Alkohol, welcher mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, auch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht in den neutralen Ester über. Erwärmt man ihn mit Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoffgas zum Sieden, so wird ein geringer Theil desselben in den neutralen Ester verwandelt. Bei Anwendung der 15-fachen Menge Alkohol und bei 7-stündigem Erwärmen waren 16 pCt. Diäthylester entstanden.

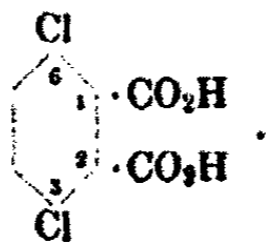
320. C. Graebe und S. Gourevitz:
Ueber die 3.6-Dichlorphtalsäure.

(Eingegangen am 5. Juli.)

Unsere gemeinschaftliche Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die Constitution des Hauptbestandtheils der technischen Dichlorphtalsäure endgültig festzustellen. Zu diesem Zweck haben wir ein Verfahren eingeschlagen, welches schon früher im hiesigen Laboratorium zu demselben Zweck benutzt wurde, aber zu keinem entscheidenden Resultat führte, da es damals noch nicht gelungen war, von einem einheitlichen Product auszugehen. Gestützt auf die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilte Reinigungsmethode, ist es uns nun gelungen, nachzuweisen, dass die Dichlorphtalsäure, deren Anhydrid bei 191° schmilzt, die beiden Chloratome in Parastellung enthält. Entsprechend folgenden Formeln haben wir sie in Dichloranthranilsäure, Dichloranilin und schliesslich in *p*-Dichlorbenzol verwandelt.



Hieraus ergibt sich nun als einzig zulässige Formel für die Dichlorphtalsäure die folgende:



Nicht nur die Entstehung des bei 53° schmelzenden Dichlorbenzols, sondern auch die Eigenschaften des Dichloranilins, welches zweifellos als 2.5-Dichloranilin anzusehen ist, und diejenigen der aus

der Dichloranthranilsäure durch Elimination der Amidogruppe gebildeten 2.5-Dichlorbenzoesäure stehen hiermit in vollkommenem Einklang.

Ausser diesen Derivaten der 3.6-Dichlorphtalsäure beschreiben wir noch Salze des sauren Aethylesters und zwei neutrale Ester.

Ester der Dichlorphtalsäure.

Das Ammoniumsalz, $C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} < CO_2C_2H_5 \\ < CO_2NH_4 \end{matrix}$, erhält man krystallisirt durch Zufügen von Ammoniak und dann von Aether zu der alkoholischen Lösung des sauren Esters. Es ist in Wasser leicht, weniger in Alkohol und kaum in Aether löslich.

$C_{10}H_{11}O_4NCl_2$. Ber. Cl 5.00. Gef. Cl 5.19.

Silbernitrat fällt die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes und man erhält das entsprechende Silbersalz.

$C_{10}H_7O_4Cl_2Ag$. Ber. Ag 29.20. Gef. Ag 29.06.

Der neutrale Ester, $C_6H_2Cl_2(CO_2C_2H_5)_2$, wird sowohl aus dem Silbersalz der Dichlorphtalsäure als aus dem Silbersalz des sauren Esters durch Erwärmen mit Jodäthyl erhalten. Er lässt sich am besten aus 50-procentigem Alkohol krystallisiren und schmilzt bei 60° .

$C_{12}H_{12}O_4Cl_2$. Ber. C 49.48, H 4.12, Cl 24.39.
Gef. » 49.35, » 4.32, » 24.17.

Das Dichlorphtalanilid wurde durch Erhitzen des Anhydrids mit Anilin dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es farblose, bei 191° schmelzende Nadeln.

$C_{14}H_8O_2Cl_2N$. Ber. N 4.79. Gef. N 5.00.

3.6-Dichlorphtalimid, $C_6H_2Cl_2 \begin{matrix} < CO \\ < CO \end{matrix} > NH$,

kann durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Dichlorphtalsäureanhydrid dargestellt werden; bequemer benutzt man aber direct den sauren Aethylester, den man in Ammoniak löst. Man dampft zur Trockne und erhitzt im Oelbad auf $240-250^\circ$, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Hat man den Ester in vollkommen reinem Zustand angewandt, so erhält man ein vollkommen farbloses Product. Ist der Ester etwas stickstoffhaltig, so nimmt das Imid eine intensiv gelbe Farbe an, welche auch durch Krystallisation nicht zu entfernen ist. Das Dichlorphtalimid schmilzt bei 242° . Aus Alkohol, in welchem es heiss reichlich und kalt weniger löslich ist, lässt es sich gut krystallisiren und wird in Nadeln erhalten.

$C_8H_3O_2NCl_2$. Ber. Cl 32.87, N 6.50.
Gef. » 32.66, » 6.80.



1 Theil Dichlorphtalimid, 2 Theile Aetznatron und 7–8 Theile Wasser werden auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich das Imid gelöst hat. Nach dem Erkalten fügt man die berechnete Menge unterbromigsaures Natrium hinzu und erwärmt dann während 15–20 Minuten auf 75–85°, wobei sich die Lösung braun färbt. Man filtrirt und fällt mittels Salzsäure. Die Dichloranthranilsäure scheidet sich aus; geringe Mengen können noch durch Eindampfen der Mutterlauge erhalten werden.

Die Dichloranthranilsäure schmilzt bei 142°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in farblosen Nadeln, ist in heissem Wasser und den organischen Lösungsmitteln reichlich und wenig in kaltem Wasser löslich. Beim Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab und es entsteht Dichloranilin.

$C_7H_5O_2NCl_2$. Ber. C 40.77, H 2.42, N 6.79, Cl 34.47.
Gef. » 40.66, » 2.66, » 7.03, » 34.58.

Man erhält ein Chlorhydrat durch Füllen der in Benzol gelösten Dichloranthranilsäure mit Chlorwasserstoff, doch verliert es schon im Exsiccator Salzsäure und wird durch Wasser zersetzt.

Ester der Dichloranthranilsäure. Weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen wurde die Dichloranthranilsäure durch Aethylalkohol oder Methylalkohol unter dem Einfluss von Chlorwasserstoff esterificirt. Es entspricht dies der V. Meyer'schen Regel. Aus dem Silbersalz und Jodäthyl sowie Jodmethyl entstanden flüssige Ester.

2.5-Dichloranilin.

Beim Erwärmen auf 230–240° zerfällt die Dichloranthranilsäure unter Kohlensäureentwicklung. Es wurde ungefähr während zwei Stunden auf diese Temperatur erhitzt, das dunkelgefärbte Product zum Entfernen von etwas unveränderter Säure mit Natriumcarbonat erwärmt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Man erhält eine farblose Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 50° liegt. Nach dem Krystallisiren hatte sich der Schmelzpunkt nicht geändert. Bei dieser Temperatur schmilzt sowohl das 2.5- wie das 3.5-Dichloranilin. Da es aber ein bei 132° schmelzendes Acetylderivat liefert, so entspricht es dem 2.5-Dichloranilin; 3.5-Dichloracetanilin schmilzt bei 186°.

Das Acetylderivat wurde durch Auflösen des Dichloranilins in Eisessig und tropfenweises Zufügen von Chloracetyl dargestellt. Nachdem die heftige Reaction vorbei war, wurde auf 100° erhitzt, dann das Product mit Wasser gefällt und aus 50-procentigem Alkohol

krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 132°, in vollkommener Uebereinstimmung mit der Angabe von Beilstein und Kurbatow für 2.5-Dichloracetanilid.

$C_6H_7ONCl_2$. Ber. Cl 34.80. Gef. Cl 34.66.

Zur Ueberführung in Dichlorbenzol wurde das Dichloranilin in 4 Theilen Alkohol gelöst, 2 Theile concentrirte Salzsäure zugegeben und dann die berechnete Menge Natriumnitrit, welches mit etwas Alkohol fein zerrieben war, eingetragen. Nach 4–5-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit Wasserdampf destillirt und ein Product erhalten, welches bei 53–54° schmolz und in allen Eigenschaften mit dem *p*-Dichlorbenzol übereinstimmte.

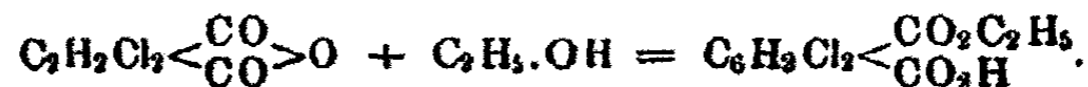
$C_6H_4Cl_2$. Ber. Cl 48.30. Gef. Cl 48.10.

Dichlorbenzoesäure aus Dichloranthranilsäure. Gleiche Moleküle Dichloranthranilsäure und gut gepulvertes Natriumnitrit wurden mit absolutem Alkohol während einer Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, wobei Stickstoff entwich. Der grösste Theil des Alkohols wurde verjagt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es schied sich eine braungefärbte, harzige Substanz aus. Mit Wasser ausgekocht, krystallisirten beim Erkalten Nadeln aus, welche bei 151–153° schmolzen. Nach Lellmann und Klotz schmilzt die 2.5-Dichlorbenzoesäure bei 153.5°.

321. C. Graebe: Ueber Esterbildung in der Phtalsäuregruppe.

(Eingegangen am 5. Juli).

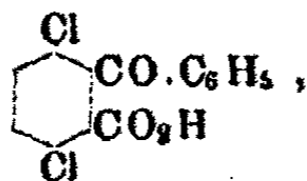
Als Ausnahme der V. Meyer'schen Regel über Esterbildung aromatischer Säuren sind bisher nur die Tetrachlor-, Tetrabrom- und Tetrajod-Phtalsäuren anzuführen. Wie oben gezeigt, verhält sich die 3.6-Dichlorphtalsäure genau wie die vierfach gechlorte Säure und liefert schon leicht in der Kälte einen sauren Ester. Wie zuerst V. Meyer und dann auch Wegscheider hervorhob, sind diese Ausnahmen wohl darauf zurückzuführen, dass unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff diese Säuren intermediär Anhydride bilden, welche dann durch Alkohol aufgespalten werden:



Diese sauren Ester lassen sich dann, wie oben gezeigt wurde, entsprechend der V. Meyer'schen Regel nur schwierig und nur theilweise durch directes Esterificiren in die neutralen Ester überführen.

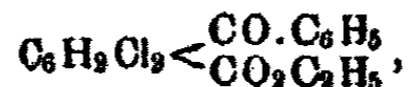
Das Studium der gechlorten Benzoylbenzoesäuren, welches ich in Gemeinschaft mit Hrn. W. Thévenaz unternommen habe, hat neue

Ausnahmen von der V. Meyer'schen Esterificierungsregel ergeben. Die schon oben erwähnte 3.6-Dichlorbenzoylbenzoesäure,



sowie die früher von Kircher beschriebene Tetrachlorbenzoylbenzoesäure werden schon in der Kälte fast quantitativ esterificirt.

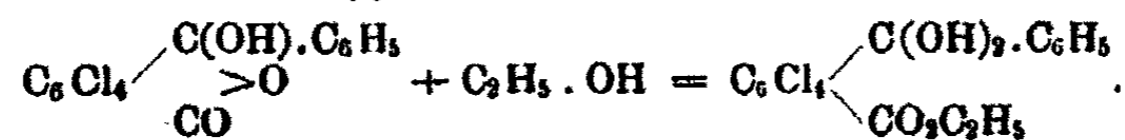
Aus der 3.6-Dichlorbenzoylbenzoesäure wurde mit Aethylalkohol und Chlorwasserstoff ein bei 85° schmelzender Ester,



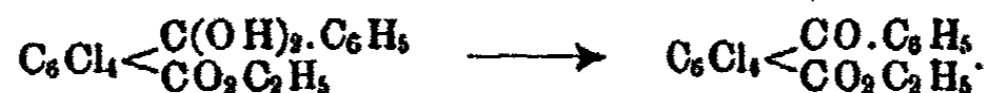
erhalten. Denselben haben Thévenaz und auch ich aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt.

Auch aus der Tetrachlorbenzoylbenzoesäure entstehen beim directen Esterificiren dieselben Aethyl- und Methyl-Ester, welche Kircher früher aus dem Silbersalz erhalten hatte.

Diese neuen Ausnahmen von der V. Meyer'schen Regel lassen sich nun genau so erklären wie die obigen, wenn man annimmt, dass die beiden gechlorten Benzoylbenzoesäuren entsprechend der tautomeren Formel als Oxyphthalide in Reaction treten:

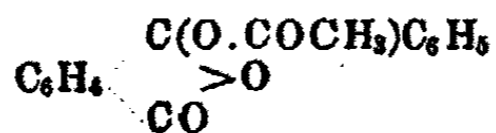


Durch Wasserabspaltung bilden sich dann die entsprechenden Ester der beiden gechlorten Benzoylbenzoesäuren:



Haller und Gayot haben vor einiger Zeit nachgewiesen, dass aus der Benzoylbenzoesäure, deren Chlorid, Silbersalz und Acetylverbindung immer ein und derselbe Ester erhalten wird. In Gemeinschaft mit Hrn. P. Hesse hatte auch ich vor zwei Jahren vergeblich versucht, zwei verschiedene Ester der Benzoylbenzoesäure darzustellen. Vermuthlich verläuft in denjenigen Fällen, in welchen ein Derivat der tautomeren Form, also eines Oxyphenylphthalids vorliegt, die Esterbildung entsprechend obiger Ansicht; es tritt zuerst Aufspaltung des Anhydridringes ein.

Als ein Derivat der tautomeren Formel ist, meiner Ansicht nach, das sogenannte gemischte Anhydrid der Benzoylbenzoesäure und Essigsäure aufzufassen. Für die Formel



spricht der von H. von Pechmann beobachtete quantitative Uebergang in Diphenylphtalid. Es würde also dem Acetylderivat der Phtalaldehydsäure und dem Diacetylderivat der Diphtalylsäure¹⁾ entsprechen.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

322. W. Muthmann und E. Baur: Untersuchung des käuflichen Thoriumnitrates und der Auer'schen Glühkörper.

(Eingegangen am 5. Juli).

Es ist bekannt, dass die aus dem Monazitsand gewonnenen Thoriumpräparate durchaus nicht gleichwerthig sind, sondern sehr verschieden bezahlt werden, und zwar richtet sich der Preis naturgemäss nach der Leuchtkraft der daraus hergestellten Glühstrümpfe. Die Lichtemission derselben schwankt in sehr weiten Grenzen; es kommen Strümpfe in den Handel, die bei 28 mm Gasdruck eine Anfangslichtstärke von nur 60—70 Hefner-Kerzen geben, während sie bei den besten Präparaten auf 130 Hefner-Kerzen steigen kann; diese colossalen Differenzen haben zur Folge gehabt, dass die Fabriken die aus ihrem Thoriumnitrat hergestellten Strümpfe von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg oder der chemisch-technischen Versuchsanstalt in Karlsruhe auf Emissionsvermögen prüfen lassen und beim Verkauf entsprechende Garantie leisten.

Ueber den Grund dieser Differenzen im Lichtemissionsvermögen herrschte bis jetzt völlige Unklarheit. Man weiss zwar seit langer Zeit, dass Verunreinigungen der Thor-Cer-Mischung, wie Phosphorsäure, Alkalien, Eisen-, Chrom-, Aluminium-Oxyd, und vieles Andere die Leuchtkraft im ungünstigen Sinne beeinflussen, und ist daher bemüht gewesen, die Methoden zur Reinigung der Thorium- und Cerium-Salze immer mehr zu vervollkommen; allein es kamen häufig genug Fälle vor, dass verschiedene Portionen des gleichen Sandes bei genau denselben Arbeitsmethoden völlig verschiedenwerthige Präparate lieferten, zum grössten Aerger der Fabricanten, welche dadurch grosse Verluste erlitten. Man stand der Erscheinung rathlos gegenüber, denn die Thor-nitrate schienen identisch zu sein, verhielten sich qualitativ und quantitativ ganz gleich, und der auffindbare Unterschied bestand, wie gesagt, nur in dem verschiedenen Emissionsvermögen der Glühkörper.

¹⁾ Ann. d. Chem. 311, 268.

Wir haben nun verschiedene Thoriumnitate des Handels mit Hilfe der Kathodoluminescenzmethode untersucht und dabei feststellen können, dass dieselben regelmässig noch Verunreinigungen seltener Erden enthalten. Ueber die Untersuchungsmethode wurde schon ausführlich berichtet¹⁾; am besten verwandelt man die Nitate in die wasserfreien Sulfate und setzt diese der Einwirkung der Kathodenstrahlen aus; bei allen uns zur Verfügung stehenden Präparaten konnten wir das Auftreten von Gadolinium- und Yttrium-Linien constatiren, und es wurde festgestellt, dass das Gadolinium bei weitem überwog. Diese Beobachtung legte nun den Gedanken nahe, dass jene Verunreinigungen es sind, welche die Leuchtkraft beeinträchtigen, und wir waren vor die Aufgabe gestellt, die Menge der Verunreinigungen möglichst zu bestimmen und das Leuchtvermögen von Strümpfen zu untersuchen, die aus vollkommen reinen Materialien hergestellt waren.

Zur Herstellung reiner Thoriumpräparate benutzten wir die Fractionierungsmethode mit Kaliumchromat, welche bei der Trennung der seltenen Erden so vorzügliche Dienste leistet. Es war im Privatlaboratorim des Einen von uns schon früher die Beobachtung gemacht worden, dass sich mit Hilfe dieser Methode aus Erdgemischen selbst eine kleine Menge Thorium fast quantitativ herausbringen lässt; behandelt man nämlich derartige, etwa noch 1 pCt. Thoroxyd enthaltende Gemische bis zur völligen Lösung mit Chromsäure und tröpfelt dann in der Siedehitze Kaliumchromatlösung ein, so fällt zunächst ein prachtvoll glänzender, goldgelber Niederschlag aus, welcher aus dem normalen Thoriumchromat, $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, besteht; erst nach völliger Abscheidung des Thoriums beginnt die Fällung anderer Chromate.

Auf Grund dieser Erfahrung verfahren wir nun folgendermaassen:

840 g Thorinitrat des Handels wurden in 5 L Wasser gelöst und unter Einleiten von unter 3 Atm. Druck stehendem Dampf 1 L einer 6-procent. Kaliumchromatlösung zugetröpfelt. Diese Operation wurde sechsmal wiederholt; die Fractionen bestanden aus dem vollkommen einheitlichen Krystallpulver des Thoriumchromats, welche zusammen 320 g rein weisses Oxyd ergaben. Dann entstand bei weiterem Fällen eine geringe Menge eines schmutzig olivengrünen Chromates, und aus der restirenden Lösung, aus welcher Kaliumchromat nichts mehr fällte, wurden mit Kalilauge die Hydroxyde des Gadoliniums und Yttriums niedergeschlagen. Letztere ergaben etwa 0.5 g Oxyd, dessen Luminescenzspectrum wir in der oben citirten Abhandlung abgebildet haben und das der Hauptsache nach aus Gd_2O_3 bestand. Fast ebensoviel Oxyd lieferte uns das erwähnte olivenfarbene Endchromat der Fraction,

¹⁾ Diese Berichte 33, 1748 und 1760.

welches nach einer spectralanalytischen Untersuchung der Hauptsache nach aus Neodym- und Praseodym-Oxyd bestand. Daraus folgt also, dass die Verunreinigungen unseres Thorinitrates insgesamt mindestens 0.3 pCt. betragen, also ein Drittel der Menge jenes Zusatzes, des Cers nämlich, dem der Auer-Körper seine Leuchtkraft verdankt.

Mit dem so gereinigten Thorium wurden, nachdem es in Nitrat übergeführt und die entsprechende Menge Cerammoniumnitrat zugesetzt war, Strümpfe getränkt und zwar so, dass ihr Aschengehalt $1 \text{ g ThO}_2 + 0.01 \text{ g CeO}_2$ betrug. Mit Hilfe des Bunsen'schen Photometers wurde nun das Licht, das unsere Strümpfe aussandten, mit demjenigen eines mit der Aufschrift »Metathor« versehenen, von der chemischen Fabrik Drossbach in Freiberg hergestellten Glühlstrumpfes verglichen und gefunden, dass 1. unsere selbstgemachten Strümpfe in der Farbe deutlich gelber waren, als der im Vergleich mit ihnen grünlich leuchtende Normalstrumpf und 2. dass dieselben 1.3—1.4-mal stärker leuchteten. Einige Strümpfe, die wir aus den Materialien des Handels bereiteten und die sonst wie die vorigen zusammengesetzt waren, leuchteten mit geringen Abweichungen 1.3-mal schwächer als der Vergleichsstrumpf, was vielleicht auf Rechnung der etwas unregelmässigen Gestalt unserer Strümpfe gegenüber denjenigen der Technik zu setzen ist. Das Tränken geschah so, dass man eine abgemessene Menge 30-procentiger Nitratlösung von dem Strumpfe aussaugen liess und denselben dann auf einem hölzernen Dorn trocknete; einen Einfluss der Temperatur der Tränkungslösung auf die Leuchtfarbe des Strumpfes, von dem Drossbach¹⁾ spricht, haben wir nicht beobachtet. Möglicherweise wich auch die procentuale Zusammensetzung unserer Strümpfe von der der Vergleichsstrümpfe ab, das Optimum der Leuchtkraft liegt nach Drossbach (l. c.) bei 0.9 pCt. CeO_2 .

Aus den oben angegebenen Zahlen geht nun hervor, dass das Güteverhältniss der aus dem Ausgangsmaterial und dem völlig reinen Thorpräparat hergestellten Strümpfe 100:180 beträgt, woraus zu schliessen ist, dass eine Verunreinigung durch seltene Erden im Allgemeinen äusserst nachtheilig auf das Emissionsvermögen der Strümpfe einwirkt und zugleich eine Erklärung für das Auftreten schlechter Thoriumnitrate bei der Fabrication gegeben ist. Man wird solche Producte mit Hilfe der Kathodoluminescenz oder noch besser durch Fractioniren mit Kaliumchromat untersuchen und die Didym- und Ytter-Erden auf irgend eine Weise entfernen müssen. Die Technik scheint inzwischen (obige Untersuchung wurde vor etwa einem halben Jahre begonnen) eine Methode gefunden zu haben, mit Hilfe deren durch rein basisches Fractioniren dieser Zweck erreicht wird; wenigstens wurden uns von Hrn. Dr. Drossbach Strümpfe mit der Auf-

¹⁾ Journal f. Gasbeleuchtung etc. 1898, 352.

schrift »Metathor gelblich« übersandt, die sich gegen unseren Vergleichstrumpf als 1.35 Mal stärker erwiesen, also in der Leuchtstärke unsere aus reinstem Thormaterial hergestellten Strümpfe erreichten. Trotzdem dürften unsere Resultate von Interesse sein, da dieselben über die chemische Natur der schädlichen Verunreinigungen Klarheit schaffen.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob die gewöhnlichen Verunreinigungen des Cers (Neodym- und Lanthan-Salze etc.) die Leuchtkraft der Strümpfe modificiren. Unsere Versuche sprechen direct dagegen; es war ganz gleichgültig, ob wir uns des noch Didym haltenden Ceroammoniumnitrats des Handels bei Herstellung der Strümpfe bedienten oder ein ganz reines Präparat verwendeten, dessen 20-procent. Lösung in 30 cm dicker Schicht keine Absorptionsstreifen erkennen liess. Allzu unrein darf das Cersalz freilich nicht sein; dass aber ein Präparat, welches etwa noch 0.5 pCt. bunter Erden enthält, sich von einem ganz reinen wesentlich in Bezug auf Brauchbarkeit unterscheidet, kommt uns sehr unwahrscheinlich vor, da dieses halbe Procent nur $\frac{1}{100000}$ der Masse des Glühkörpers ausmacht. Die Verunreinigungen des Thoriums spielen eine viel grössere Rolle.

Nach der neuesten und zweifellos richtigen Theorie des Auersehen Glühkörpers, wonach dessen Oeconomie darin besteht, dass er von allen für die Zwecke der Lichterzeugung in Frage kommenden Substanzen die geringste Strahlung im Infraroth besitzt¹⁾, wird es verständlich, dass im Allgemeinen jeder Fremdkörper dessen Leuchtkraft beeinträchtigen muss. Denn es wird derselbe, seiner Natur entsprechend, die Strahlung im Infraroth vermehren und dadurch verhindern, dass der Glühkörper die hohe Temperatur annimmt, die zu seinem normalen Leuchten nöthig ist. Der Umstand, dass der Auerseehe Glühkörper eine wesentlich andere Farbe besitzt (Farbe im Sinne von Strahlungscurve), als sich nach der Mischungsregel aus den Strahlungscurven für reines Thoroxyd und Ceroxyd berechnet, legt den Gedanken nahe, dass er eine feste Lösung von Ceroxyd in Thoroxyd darstellt, welche bei einem Gehalt von 0.9 pCt. Ceroxyd gesättigt wäre. Ein weiterer Zusatz von Letzterem wirkt dann wie ein Fremdkörper im oben beschriebenen Sinne.

München, anorganisch-chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

¹⁾ Le Chatelier und Boudouard, Compt. rend. 126, 1861 und Nernst und Bose, Physik. Zeitschr. 1, Heft 3.

323. W. A. Roth: Affinitätsconstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffsechsenring.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Auf Ersuchen von Hrn. Prof. Buchner bestimmte ich die Affinitätsconstanten folgender Säuren an von demselben gelieferten Präparaten: der α - und β -Isophenyllessigsäure (α - und β -Cycloheptatriäncarbonensäure)¹⁾ und der Δ_1 - und Δ_2 -Cycloheptencarbonensäure²⁾.

Die Δ_1 -Säure war aus Korksäure dargestellt; vor einiger Zeit hat Rothmund die Affinitätsconstante eines von Willstätter aus Hydroecgonidin hergestellten Präparates gemessen, nebst den Constanten für die γ - und δ -Isophenyllessigsäure³⁾.

Zur Messung der Leitfähigkeiten diente mir ein Widerstandsgefäss nach Arrhenius, dessen Capacität mehrfach mit $\frac{1}{100}$ - und $\frac{1}{1000}$ -n.-Chlorkaliumlösung controllirt wurde. Damit die Capacität bei dem häufigen Aendern der Füllung nicht durch das Lockern und Anziehen der Klemmschrauben verändert werde, waren in den Klemmschrauben ein für alle Mal Bügel aus starkem Kupferdraht befestigt, die in Quecksilbernapfe tauchten. Mit dem Widerstandsgefäss befand sich ein grosser Stöpselrheostat in dem einen Stromzweig, dessen Gesamtwiderstand demjenigen des Rheostaten im anderen Stromzweig fast gleich gemacht wurde, sodass nur die Mitte des Messdrahtes (4.98—5.02), wo die Genauigkeit am grössten ist, benutzt wurde. Das Minimum im Telephon wurde bei den am schlechtesten leitenden Lösungen durch Nebenschaltung eines Kohlrausch'schen Condensators verbessert.

Die Lösungen wurden durch Einwägen der Substanzen in mehrfach ausgewogene Messkolben und Auffüllen mit Wasser von genau 25^o hergestellt. Nachdem Lösung eingetreten⁴⁾ und die Temperatur angenommen war, wurden mit einer Pipette 25 ccm in das trocken vorgewärmte Widerstandsgefäss gefüllt und nach 10 Minuten der Widerstand mehrmals gemessen; nach einigen Minuten wurde die Messung mit anderen Widerständen wiederholt; die Differenzen beliefen sich auf höchstens 0.15 pCt. Durch Zusatz von 25 ccm Wasser von 25^o mittels einer Pipette, die bis auf wenige ccm mit der für die

¹⁾ Diese Berichte 30, 632—636; 31, 402—403, 2241—2250; 33, 684—689.

²⁾ Diese Berichte 31, 399—402, 2004—2009; 33, 684—689.

³⁾ Diese Berichte 32, 1640.

⁴⁾ Bei der β -Isophenyllessigsäure blieb ein ungelöster Rückstand (ca. 0.8 pCt. der eingewogenen Menge), der zurückgewogen wurde. Die daraus resultirende Unsicherheit beträgt etwa $\frac{1}{2}$ pCt.

Lösung benutzt identisch war, wurde die Lösung auf das doppelte Volumen verdünnt u. s. f.

Es wurde destillirtes Wasser von Kahlbaum benutzt, dessen Leitvermögen bei 25° $1.3-1.5 \times 10^{-6}$ absolute Einheiten betrug. Dieses Leitvermögen wurde nicht, wie es Rothmund (a. a. O.) that, in Abzug gebracht, da es zum grössten Theile von der im Wasser gelösten Kohlensäure herrührt. Diese Säure ist aber so schwach ($K = 0.000034$)¹⁾, dass ihr Dissociationsgrad selbst in der verdünntesten Lösung ($1/900$ -n.) der schwächsten hier untersuchten Säure (Δ_1 -Cycloheptencarbonsäure $K = 0.001$) fast auf Null herabgedrückt wird.

Das molekulare Leitvermögen bei unendlich grosser Verdünnung (A_∞) ist nach Ostwald für eine Säure mit 18 Atomen im Molekül (Isophenyllessigsäuren) 354, für die Cycloheptencarbonsäuren, deren Molekül aus 22 Atomen besteht, 352 in Quecksilbereinheiten, also in absoluten Einheiten 377 und 375, da der Umrechnungsfactor für die Zahlen von Ostwald nach Kohlrausch und Holborn²⁾ 1.066 ist.

Die im Folgenden angegebenen Werthe sind in absoluten Einheiten ausgedrückt und beziehen sich auf 25°.

$$v = \text{reciproke Normalität} \left(\frac{\text{Litor}}{\text{Grammmolekül}} \right), K = \text{specifisches } A$$

$$= 1000 kv = \text{molekulares Leitvermögen}, K = 100 \frac{A^2}{A_\infty (A_\infty - A)v}$$

1. α -Isophenyllessigsäure (α -Cycloheptatriëncarbonsäure),
 $C_7H_7.COOH$.

| v | k | A | K |
|-------|------------|-------|------------------------|
| 75.67 | 0.0002576 | 19.49 | 0.003724 |
| 151.3 | 0.0001812 | 27.42 | 0.003770 |
| 227.0 | 0.0001466 | 33.27 | 0.003764 ³⁾ |
| 454.0 | 0.0001020 | 46.29 | 0.003786 |
| 681.0 | 0.00008202 | 55.86 | 0.003785 |
| 908.0 | 0.00006980 | 63.33 | 0.003732 |
| | | | 0.003762 |

Ziehe ich das Leitvermögen des Wassers (1.42×10^{-6}) ab, so erhalte ich für K im Mittel 0.00367. Nach dieser Berechnungsweise erhielt Rothmund (a. a. O.) für die γ -Isophenyllessigsäure $K = 0.00379$. Die γ Säure ist also ein wenig stärker als die α -Säure.

¹⁾ Walker und Cormack, Journ. of the Chem. Soc. 77, 5-20.

²⁾ Leitvermögen der Elektrolyte S. 144, 1898.

³⁾ Mittel zweier Versuchsreihen:

| k | A | K |
|-----------|-------|----------|
| 0.0001464 | 33.23 | 0.003756 |
| 0.0001467 | 33.30 | 0.003771 |

2. β -Isophenyllessigsäure (β -Cycloheptatriëncarbonsäure),
 $C_7H_7.COOH$.

| v | k | A | K |
|-------|-----------|-------|----------|
| 104.4 | 0.0002289 | 23.90 | 0.004110 |
| 208.9 | 0.0001595 | 33.32 | 0.004101 |
| 313.3 | 0.0001293 | 40.51 | 0.004128 |
| 417.8 | 0.0001102 | 46.01 | 0.004066 |
| | | | 0.004101 |

Rothmund fand für die δ -Säure den Werth 0.00396; wenn ich das Leitvermögen des Wassers in Abzug bringe, erhalte ich 0.00401. Die β - und die δ -Säuren sind also praktisch von derselben Stärke.

3. Δ_1 -Cycloheptencarbonsäure, $C_7H_{11}.COOH$.
 (2 Lösungen.)

| v | k | A | K | k' | A' | K' |
|-------|------------|-------|----------|------------|-------|----------|
| 282.1 | 0.00007533 | 17.48 | 0.000982 | 0.00007883 | 17.14 | 0.000943 |
| 464.1 | 0.00005296 | 24.58 | 0.000991 | 0.00005146 | 23.89 | 0.000934 |
| 696.8 | 0.00004801 | 29.95 | 0.000996 | 0.00004151 | 28.90 | 0.000924 |
| 928.3 | 0.00003711 | 34.45 | 0.001001 | 0.00003561 | 38.0 | 0.000919 |
| 417.0 | 0.00005595 | 23.33 | 0.000990 | 0.00005445 | 22.71 | 0.000936 |
| 334.0 | 0.00003909 | 32.60 | 0.000992 | 0.00003759 | 31.35 | 0.000915 |
| | | | 0.000992 | | | 0.000928 |

Die Werthe von k' , A' und K' sind durch den Abzug der Leitfähigkeit des Wassers 0.00000150 corrigirt. Rothmund fand für die von Willstätter aus Hydroecgonidin dargestellte Säure folgende Zahlen:

| v | A' | K' |
|------|-------|----------|
| 256 | 16.88 | 0.000829 |
| 512 | 23.58 | 0.000825 |
| 1024 | 33.17 | 0.000836 |
| | | 0.000830 |

Der Unterschied zwischen der von Rothmund und der von mir gefundenen Constanten beträgt fast 16 pCt. des grösseren Werthes. Da die Identität beider Säuren auf chemischem Wege bewiesen worden ist¹⁾, muss das eine Präparat eine fremde Beimengung gehabt haben.

Meine beiden Versuchsreihen mit der Säure sind ein gutes Beispiel dafür, dass man beim Bestimmen von Affinitätsconstanten einen kleineren Fehler macht, wenn man das beobachtete Leitvermögen uncorrigirt in Rechnung setzt, als wenn man das Leitvermögen des Wassers in Abzug bringt — vorausgesetzt, dass man gutes Wasser benutzt, dessen geringe Leitfähigkeit von etwas gelöster Kohlensäure,

¹⁾ Braren und Buchner, diese Berichte 33, 689—691.

nicht von Ammoniak oder Glasbestandtheilen herrührt. Bei der A_1 -Säure ist die grösste Abweichung der Constanten vom Mittelwerth ohne Correction 10 pCt., mit der Correction hingegen 16 pCt.; in der zweiten Versuchsreihe sind die Constanten im einen Fall fast identisch, im anderen Fall differiren sie um 23 pCt.

4. A_2 -Cycloheptencarbonsäure, $C_7H_{11}COOH$.
(3 Lösungen.)

| v | k | A | K |
|-------|------------|-------|-------------------------------|
| 63.87 | 0.0002402 | 15.84 | 0.002731 |
| 127.7 | 0.0001679 | 21.44 | 0.002715 |
| 191.6 | 0.0001359 | 26.04 | 0.002704 |
| 255.5 | 0.0001172 | 29.94 | 0.002711 |
| | | | 0.002715 (correct 0.00267) |
| 118.1 | 0.0001731 | 20.44 | 0.002660 |
| 236.2 | 0.0001215 | 28.70 | 0.002685 |
| 354.3 | 0.00009812 | 34.86 | 0.002673 |
| 472.4 | 0.00003449 | 39.91 | 0.002683 |
| | | | 0.002675 (correct 0.00260) |
| 63.78 | 0.0002346 | 14.96 | 0.002599 |
| 127.6 | 0.0001647 | 21.01 | 0.002606 ¹⁾ |
| 191.3 | 0.0001337 | 25.58 | 0.002611 |
| 255.1 | 0.0001151 | 29.36 | 0.002607 |
| | | | 0.002606 (correct 0.00255) |

Die A_2 -Cycloheptencarbonsäure scheint beim Stehen eine chemische Veränderung zu erleiden; in 4 Tagen war das Leitvermögen um 2 pCt. heruntergegangen (Lösung 1 und Lösung 3). Somit ist der erste grösste Werth der Affinitätsconstante der wahrscheinlichste. — Da die Constanten jeder einzelnen Versuchsreihe keinen »Gang« zeigen, scheint es, dass die Umsetzung durch die Verdünnung nicht beschleunigt wird und dass das Reactionsproduct ein Nichtelektrolyt oder ein sehr schwacher Elektrolyt ist.

II. chemisches Institut Berlin.

¹⁾ Mittel zweier Versuchsreihen:

| k | A | K |
|-----------|-------|----------|
| 0.0001645 | 20.99 | 0.002601 |
| 0.0001648 | 21.09 | 0.002611 |

324. E. Erlenmeyer jun.: Zur Kenntniss der α -Amidosäuren.

(Eingegangen am 21. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Kunlin gezeigt, in welcher Weise durch die Einwirkung von Ammoniak auf die Benzoylamidozimmtsäure unter vorübergehender Bildung von Phenylbrenztraubensäure Phenylacetylphenylalanin entsteht, und daraus durch Spaltung Phenylalanin und Phenyllessigsäure.

Dass diese Reaction der Verallgemeinerung fähig sei, erwähnte ich in meiner ersten Mittheilung²⁾, und sprach dort die Absicht aus, in analoger Weise das Glykocoll und das Alanin zu gewinnen.

In der Zwischenzeit ist es Hrn. de Jong³⁾ gelungen, durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf brenztraubensaures Ammoniak das Acetylalanin,



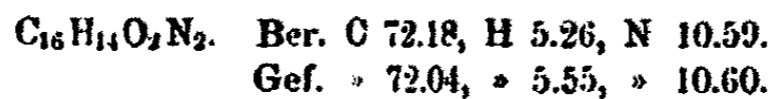
zu erhalten, und daraus durch Spaltung Alanin und Essigsäure.

Das Ammoniak wirkt also auf die Brenztraubensäure in derselben Weise ein, wie auf die Phenylbrenztraubensäure, und es findet dadurch die von uns mitgetheilte Auffassung der Reaction eine willkommene Bestätigung.

Im Anschluss an diese Untersuchungen interessirte es mich zu erfahren, in welcher Weise Ammoniak und organische Basen auf das Anhydrid der Benzoylamidozimmtsäure einwirken.

Das Anhydrid der α -Benzoylamidozimmtsäure, welches von wässrigem Ammoniak kaum angegriffen wird, löst sich in alkoholischen Ammoniak auf dem Wasserbad in kurzer Zeit auf. Die Lösung ist gelb gefärbt. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine ölige, bald aber erstarrende Ausscheidung, welche sich aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 168° erhalten lässt. Ausser in Alkohol löst sich der Körper reichlich in heissem Wasser, Eisessig und Chloroform, schwer dagegen in Benzol, und sehr wenig in Aether und Ligroin.

Die Analyse ergab:



Gef. » 72.04, » 5.55, » 10.60.

In analoger Weise erhält man aus dem Anhydrid durch Einwirkung von Anilin einen in farblosen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher sehr schwer löslich in heissem Alkohol, Chloroform

¹⁾ Ann. d. Chem. 307, 146.

²⁾ Diese Berichte 30, 2976.

³⁾ Inauguraldissert. Utrecht.

und Benzol ist, leichter löslich in Eisessig, so gut wie unlöslich in Wasser, Aether und Ligroin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 238°.

$C_{27}H_{19}O_2N_7$. Ber. C 77.19, H 5.26, N 8.18.

Gef. » 77.07, » 5.52, » 8.26.

Piperidin wirkt unter starker Erwärmung auf das Anhydrid ein. Beim Erkalten oder Verdünnen mit Wasser scheidet sich in schönen, derben, farblosen Kryställchen eine Verbindung ab, welche rein bei 178° schmilzt und folgenden Stickstoffgehalt ergab:

$C_{21}H_{22}O_2N_7$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.39.

Der Körper ist kaum löslich in Wasser, Aether und Ligroin, gut löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Benzol.

Auf Grund der Analysen wirken Ammoniak, Anilin und Piperidin in der Weise auf das Anhydrid ein, dass sich ein Molekül desselben mit einem Molekül der Base vereinigt. Chinolin verändert das Anhydrid nicht. Wie bei der Aufnahme von Wasser das gelb gefärbte Anhydrid in die farblose Benzoylamidozimmtsäure übergeht, so entstehen hier bei der Aufnahme der Basen gleichfalls ungefärbte Verbindungen. Es entspricht deshalb der wahrscheinlichsten Auffassung, wenn man die vorliegenden Körper als das Amid, Anilid und Piperidid der Benzoylamidozimmtsäure ansieht.

Höchst merkwürdig ist das Verhalten dieser Körper. Das Piperidid und Anilid widersetzen sich der Einwirkung von Säuren und Alkalien sehr energisch. Auch alkoholisches Natron war ohne Einwirkung auf das Anilid. Gegen Mineralsäuren zeigt auch das Amid eine grosse Beständigkeit, während es durch Natronhydrat sehr leicht angegriffen wird.

Bereits bei Wasserbadtemperatur löst sich das Amid mit gelber bis gelbrother Farbe, zugleich tritt in geringem Grade der Geruch nach Ammoniak und Bittermandelöl auf.

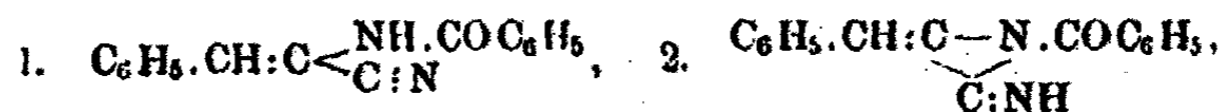
Fällt man die Lösung mit Salzsäure, so erhält man einen intensiv gelb gefärbten Niederschlag, der aus Alkohol, in welchem er sehr schwer löslich ist, in prachtvollen, gelb gefärbten Nadeln vom Zersetzungspunkte 270° erhalten wird. Neben diesem Körper konnte ich geringe Mengen der Benzoylamidozimmtsäure vom Zersetzungspunkt 231°, mit Essigsäureanhydrid überführbar in das Anhydrid vom Schmp. 164°, nachweisen. Danach wird das Amid nur in untergeordneter Menge in die Säure verwandelt, während der Hauptsache nach der Körper vom Zersetzungspunkt 270° entsteht. Derselbe ist neutral, löst sich aber in der Wärme in Natronhydrat und weniger gut auch in Soda. Aus der gelben Lösung fällt er unverändert wieder heraus.

$C_{13}H_{12}ON_7$. Ber. C 77.35, H 4.8, N 11.3.

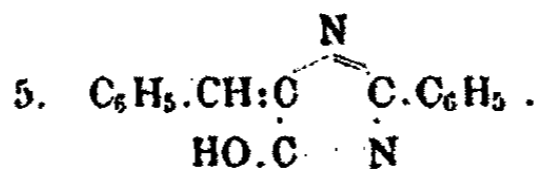
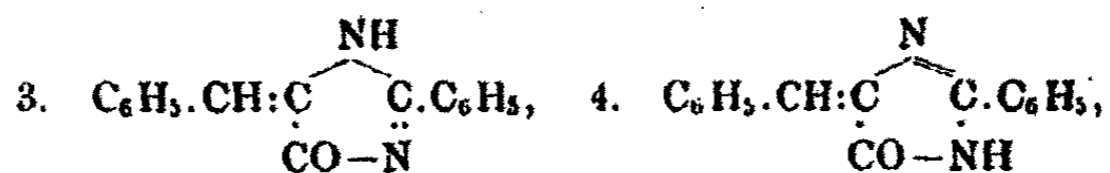
Gef. » 76.92, » 5.2, » 11.05.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform, mässig löslich in Eisessig.

Im Vergleich zum Anhydrid von der Formel $C_{16}H_{11}O_2N$ mit C 77.11, H 4.41 und N 5.6 sieht man, dass dieser Körper dieselbe Quantität Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, dagegen die doppelte Stickstoffmenge. Dieses Verhältniss entspricht der Annahme, dass sich derselbe von dem Anhydrid ableitet durch Vertretung von einem Atom Sauerstoff durch die um eine Einheit leichtere Gruppe NH. Seine Entstehung aus dem Amid muss daher auf den Austritt eines Moleküls Wasser zurückgeführt werden. Der Austritt von Wasser aus dem Amid der Benzoylamidozimmtsäure kann zu Körpern folgender Formeln führen:

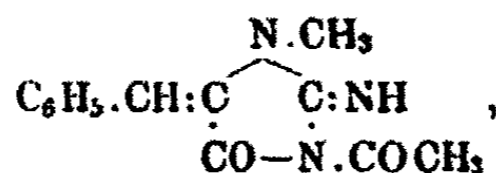


ausserdem zu den folgenden, unter sich tautomeren Formeln:



Dass sich aus einem Säureamid durch Natronhydrat das zugehörige Cyanid bilden sollte, ist sehr unwahrscheinlich. Ebensovienig verständlich ist die Bildung eines Körpers der Formel 2. Dagegen scheint die Bildung eines Körpers der Formel 3 verständlich unter der Annahme einer Kohlenstoff-Stickstoff-Condensation durch die Wirkung der Natronlauge. Auch die Entstehung der tautomeren Formen 4 und 5 aus 3 ist verständlich. Die Imidogruppe, beeinflusst durch die benachbarte C:N- und C:C-Bindung resp. C:O- und C:N-Bindung oder in 5 die OH-Gruppe dürfte die Löslichkeit der Verbindung in Alkalien verursachen.

Der Körper gehörte also in die Klasse der Glyoxaline und träte somit in gewisse Analogie mit dem früher von mir erhaltenen Benzalacetylkrentinin:



mit welchem er die gelbe Farbe, die Schwerlöslichkeit und den hohen Schmelzpunkt gemein hat.

Die Untersuchung dieses Körpers wird fortgesetzt und soll auf analoge Körper ausgedehnt werden.

Während man nach dem Vorhergehenden von den beschriebenen Producten nur schwierig zu der Benzoylamidozimmtsäure gelangen kann, gelingt es leichter, dieselben in das Anhydrid derselben zurückzuerwandeln.

Mit Essigsäureanhydrid erwärmt, geht das Amid mit gelber Farbe in Lösung, die bei langem Kochen in Gelbroth übergeht. Nach kurzem Erhitzen scheidet Wasser das Amid unverändert ab, während bei längerem Erhitzen ein Theil des Amids in das Anhydrid verwandelt wird (nachgewiesen durch den Schmp. 164° und Ueberführung in Benzoylamidozimmtsäure). Bei sehr langem Erhitzen bildet sich ein klebriges, roth gefärbtes Harz.

Kocht man das Amid mit Chinolin und löst nach dem Erkalten das Chinolin in Salzsäure, so hinterbleibt ein in Nadeln krystallisirter, schwach gelb gefärbter Körper, der in der angegebenen Weise als Anhydrid erkannt wurde.

Beim Erhitzen des Piperidids und Anilids mit Essigsäureanhydrid erhält man ebenfalls theilweise das Anhydrid.

Das Piperidid bleibt bei kurzem Erhitzen unverändert, bei längerem Erhitzen färbt sich die Lösung schwach gelb und beim Erkalten oder Versetzen mit Wasser erhält man das Anhydrid.

Das Anilid löst sich sehr schwer in Essigsäureanhydrid. Die Lösung färbt sich intensiv gelb. Bei kurzem Erhitzen bleibt das Anilid zum grössten Theil unverändert, bei langem Erhitzen erhält man beim Verdünnen mit Wasser einen intensiv gelben Niederschlag. Beim Reinigen desselben durch Krystallisation aus Alkohol scheidet sich zuerst das Anhydrid ab, welches jedoch noch öfter umkrystallisirt werden muss, da ihm noch von einem zweiten, stärker gelb gefärbten Körper anhaftet, der leichter in Alkohol löslich ist und zum grössten Theil in der Mutterlauge verbleibt. Aus der Mutterlauge wird derselbe durch Wasser in sehr feinen Nadelchen gefällt. Dieser letztere Körper giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Natron eine fuchsinrothe Lösung. Endlich befindet sich in der essigsäuren Mutterlauge noch ein farbloser Körper, der verschieden ist vom Acetanilid. Bei Wiederholung der Versuche mit grösseren Mengen sollen diese beiden letzteren Körper genauer untersucht werden.

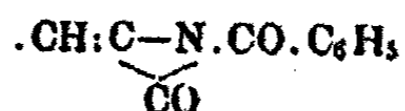
Bei der Bearbeitung dieser Reactionen bekam ich Zweifel an der Richtigkeit der von mir den inneren Anhydriden der Säure mit der Gruppe



zugeschriebenen Constitution¹⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 6; ebenda 307, 70.

Die aus diesen Säuren entstehenden Anhydride sind, wie die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, monomolekular; ich stellte deshalb für sie die Formel



auf und bezeichnete sie als Einfachlactimide.

Doppellactimide dagegen bilden, wie l. c. ausgeführt, das Glykocoll und solche Abkömmlinge desselben, bei denen entweder ein Wasserstoffatom der CH_2 -Gruppe oder ein solches der NH_2 -Gruppe durch ein Alkyl vertreten ist.

Bei den letzteren Amidosäuren ist die Wasserabspaltung nur so denkbar, dass die Hydroxylgruppe des Carboxyls mit dem Wasserstoff am Stickstoff unter Wasserbildung zusammentritt.

Dieselbe Möglichkeit der Wasserabspaltung zeigen zwar auch die Säuren mit der Gruppe



Aber neben dieser bisher befürworteten Annahme ist noch die folgende zu berücksichtigen:

Die letzteren Säuren enthalten alle einen Säureamidrest: .NH.CO.R . Von den Säureamiden aber ist es besonders durch die Untersuchung von Tafel und Enoch¹⁾ bekannt, dass sie in ihrer tautomeren Form reagieren können, z. B.



Stellt man sich nun vor, dass auch der Benzamidrest z. B. in der Benzoylamidozimmtsäure in der tautomeren Form reagiert, so erhält man als zweite Möglichkeit der Wasserabspaltung die folgende:

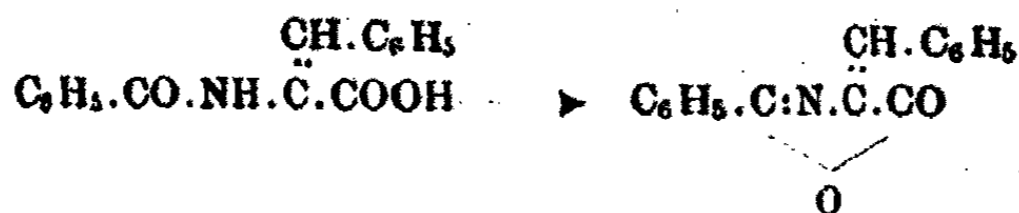
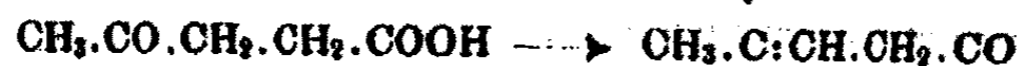


Diese Anhydridformel trägt allen Umsetzungen ebenso gut Rechnung als die früher gebrauchte Lactimidformel²⁾.

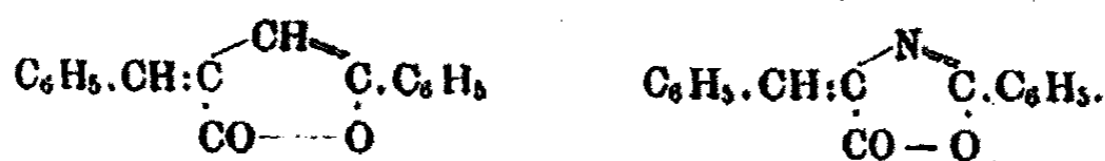
¹⁾ Diese Berichte 23, 103 und 1550.

²⁾ Für die von Weiss, diese Berichte 26, 1699, erhaltenen Körper sind analoge Formeln möglich.

Bei Annahme dieser Formel für das sogenannte Lactimid tritt der Process der Bildung desselben in vollkommener Analogie mit der Bildung der $\beta\gamma$ -ungesättigten Lactone aus den γ -Ketonensäuren:



In Bezug auf die Atomverkettung wird das Anhydrid der α -Benzoylamidozimmtsäure direct vergleichbar mit dem gleichfalls gelb gefärbten, jüngst von Thiele beschriebenen Lacton¹⁾:



In Anbetracht der grossen Tendenz zur Bildung fünfgliedriger Ringe wird wohl bei der Möglichkeit, sowohl einen drei- als einen fünfgliedrigen Ring zu bilden, die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes bevorzugt werden.

325. G. Wenzel: Ueber die Einwirkung von Brom und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Lässt man auf die ätherische Lösung von Natriummalonester Jod einwirken, so entsteht bekanntlich Acetylentetracarbonsäureester, indem das Natrium herausgenommen wird und zwei frei gewordene Reste des Malonesters sich vereinigen.

Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Reaction bei Einwirkung von Brom auf die in Schwefelkohlenstoff suspendirte, trockne Natriumverbindung des Malonesters. Unter starker Erwärmung scheidet sich Bromnatrium aus, während sich gleichzeitig Bromschwefel bildet, welcher durch den Geruch erkennbar ist. Für die Darstellung der neuen Verbindung setzt man zu 25 g frisch bereiteten, trocknen Natriummalonesters in 150 bis 200 ccm Schwefelkohlenstoff allmählich unter

¹⁾ Ann. d. Chem. 806, 157.

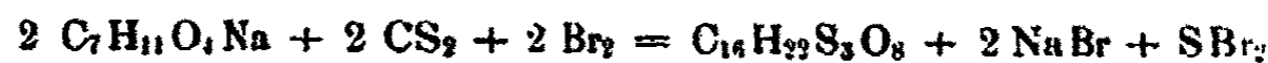
Kühlung etwa die gleiche Menge Brom (25 g) in Schwefelkohlenstoff gelöst hinzu. Die Reaction ist beendet, sobald freies Brom in geringem Ueberschuss vorhanden ist. Beim Verdunsten der filtrirten Schwefelkohlenstofflösung bleibt ein fester, gelber Rückstand, der sich in heissem Alkohol leicht löst und daraus beim Erkalten in schönen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 139° krystallisirt. Zur Entfernung von etwaigem Schwefel, der von zersetztem Bromschwefel herrührt, wiederholt man die Krystallisation ein bis zwei Mal.

Die Analyse der Substanz führte zu der Zusammensetzung $C_{16}H_{22}S_3O_8$.

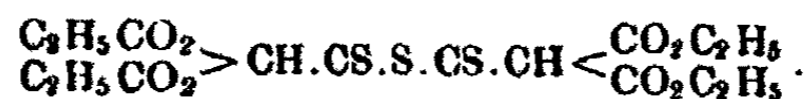
0.1010 g Sbst.: 0.1600 g $BaSO_4$. — 0.1976 g Sbst.: 0.3250 g $BaSO_4$. —
0.1310 g Sbst.: 0.2145 g CO_2 , 0.0636 g H_2O . — 0.1602 g Sbst.: 0.2566 g CO_2 ,
0.0718 g H_2O .

$C_{16}H_{22}S_3O_8$. Ber. C 43.84, H 5.02, S 21.97.
Gef. » 44.56, 43.69, » 5.38, 4.98, » 21.79, 22.11.

Die Verbindung entsteht nach der Gleichung:



und besitzt vielleicht die Constitution:



Die Ausbeute ist mangelhaft; sie schwankte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 5 pCt. und 20 pCt. der Theorie. Soda löst die Verbindung nicht. Von Säuren wird der Körper in der Kälte kaum verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn fast farblos, nach mehrstündigem Stehen fällt Wasser eine farblose, schwer lösliche Säure, welche aus Alkohol schön krystallisirt und sich in kalter Soda spielend löst.

Um festzustellen, ob hier eine allgemeine Reaction vorliegt, wurde noch die Einwirkung von Brom auf den in Schwefelkohlenstoff suspendirten Natriumcyanessigester versucht und ein ganz ähnliches Verhalten gefunden. Die hier entstandene Verbindung besitzt die Formel $C_{12}H_{12}N_2S_3O_4$. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol, Toluol und Eisessig ebenfalls in gelben Nadeln, die bei 225° schmelzen. In Wasser und Ligroin ist sie unlöslich. Ihre Constitution dürfte der der vorigen Verbindung analog sein.

0.1537 g Sbst.: 11.0 ccm N (22°, 764.2 mm). — 0.1607 g Sbst.: 0.2427 g CO_2 , 0.0436 g H_2O . — 0.2108 g Sbst.: 0.4295 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{12}N_2S_3O_4$. Ber. C 41.86, H 3.48, N 8.14, S 27.91.
Gef. » 41.19, » 3.01, » 8.19, » 28.02.

20 g Natriumcyanessigester gaben 5 g der neuen Verbindung.

Die Natriumverbindungen des Acetylacetons, Acetessigesters und Phenyllessigesters konnten noch nicht zur gleichen Reaction gebracht

werden, doch sollen noch mehr derartige Verbindungen auf ihr bezügliches Verhalten gegen Brom und Schwefelkohlenstoff geprüft und die Constitution der obigen Verbindungen näher untersucht werden.

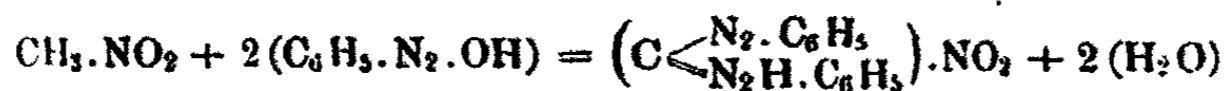
Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

326. Eug. Bamberger, Otto Schmidt und Herbert Levinstein: Die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan.

[XV. Mittheilung von E. Bamberger über »gemischte« Azokörper; die XIV. Mittheilung diese Berichte 31, 2626, die XIII. ebenda 28, 1233.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Man weiss aus den grundlegenden Arbeiten V. Meyer's und seiner Schüler, dass aus der Wechselwirkung zwischen primären Nitroparaffinen und Diazoverbindungen die sogenannten »Nitroazoparaffine« hervorgehen — Körper, welche heute wohl allgemein als Arylhydrazone von aliphatischen Nitroaldehyden, $R.C \begin{matrix} \swarrow NO_2 \\ \nwarrow N_2 H. Ar \end{matrix}$ betrachtet und demgemäss als »Nitroaldehydazone« bezeichnet werden¹⁾. Der genannten Reaction ist seiner Zeit in V. Meyer's Laboratorium auch das einfachste Nitroparaffin, das Nitromethan, unterworfen und auf diesem Weg von Frieese eine Substanz²⁾ erhalten worden, welche lange Zeit unter dem Namen »Phenylazonitromethan« als niederstes Glied der Nitroaldehydazonereihe galt. Bamberger hat indess — viele Jahre nach der Entdeckung des Körpers — gezeigt³⁾, dass er garnicht zur Klasse der »Nitroazoparaffine« (Nitroaldehydazone) gehört, sondern als Nitroformazyl anzusprechen ist, also im Sinne der Gleichung:



entsteht. Gerade beim Nitromethan verläuft die Diazo-Reaction aus nahe liegenden Gründen⁴⁾ abnorm, indem hier zwei Moleküle der Diazoverbindung in Wirksamkeit treten, während die höheren Homologen der Nitroparaffine sich in äquimolekularem Verhältniss mit Diazokörpern combiniren. In der nämlichen Arbeit führte Bamberger zugleich den Nachweis, dass neben der »abnorm« verlaufen-

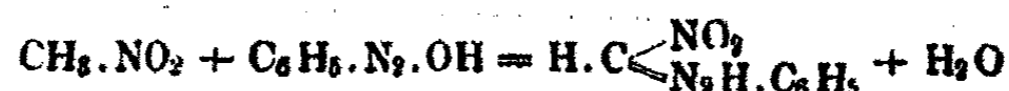
¹⁾ Diese Berichte 31, 2626.

²⁾ Diese Berichte 27, 155.

³⁾ Diese Berichte 8, 1078.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 156.

den, zur Bildung von Nitroformazyl führenden Reaction auch die »normale« stattfindet, d. h. dass entsprechend der Gleichung



in der That ausser Nitroformazyl auch das erste Glied der Nitroaldehydrazonfamilie, das Nitroformaldehydrazon, erzeugt wird.

Mit der weiteren Untersuchung dieser beiden, in mancher Hinsicht interessanten Einwirkungsproducte beschäftigt, haben wir die Gelegenheit wahrgenommen, die zwischen Diazobenzol und Nitromethan stattfindende Reaction einem erneuten Studium zu unterziehen. Dabei hat sich vor Allem herausgestellt, dass das Nitromethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$, als solches gar nicht an derselben theilhaft ist, dass das auf Diazobenzol wirkende Agens vielmehr das (nicht in Substanz isolirbare) Isonitromethan¹⁾, $\text{CH}_2 \cdot \text{NOOH}$, bezw. dessen Alkalisalz ist. Nitromethan selbst wird von Diazosalzen nicht angegriffen.

Des Weiteren hat sich ergeben, dass die Wechselwirkung zwischen Nitromethan (oder richtiger Isonitromethan) und Diazobenzol sehr viel complicirter verläuft, als es bisher den Anschein hatte. Durch geeignete Variation der Versuchsanordnung gelang es, nicht weniger als 14 Reactionsproducte aufzufinden, mit deren Anführung die Zahl der wirklich entstandenen Substanzen kaum erschöpft sein dürfte. Wir isolirten:

1. Nitroformazyl, $\text{NO}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2 \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
2. Phenylhydrazon des Nitroformaldehyds,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{CH} : \text{N}_2 \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (in Form von 2 Isomeren).
3. Phenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C} : \text{N}_2 \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 C_6H_5
4. Phenylnitromethan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$.
5. Diphenylnitromethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{CH} \cdot \text{NO}_2$.
6. Phenylazodiphenylnitromethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

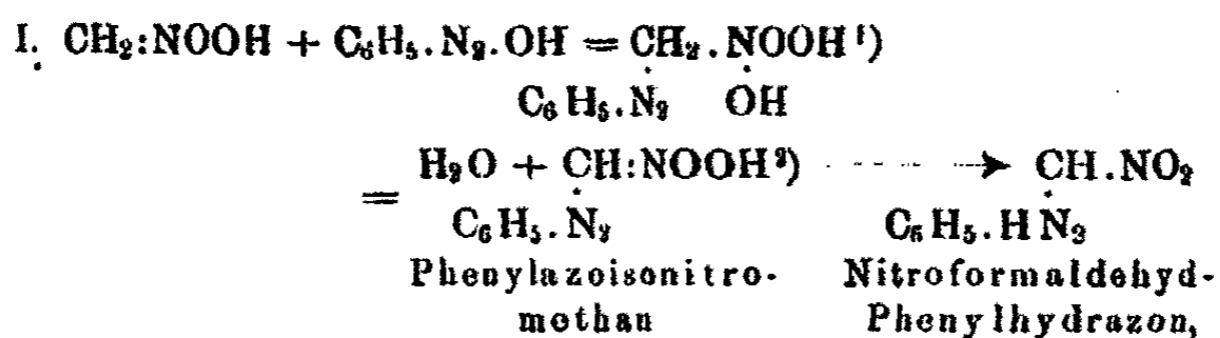
¹⁾ Von O. Schmidt und mir bereits im Sommer 1897 festgestellt (siehe Grob, Dissert. Zürich 1899, 64). Genauer Bericht darüber in der Dissert. von O. Schmidt (Köln 1898, 26 u. 51). Ich habe diese Thatsache auch in den »Berichten« (31, 2627) kurz erwähnt.

Später ist das Nämliche nochmals (beim Nitroäthan) von Hantzsch und Kiesel festgestellt worden, welche unsere Arbeit — wie es scheint — übersehen oder vergessen haben, denn sie erwähnen dieselbe nicht (diese Berichte 32, 3146).
Bamberger.

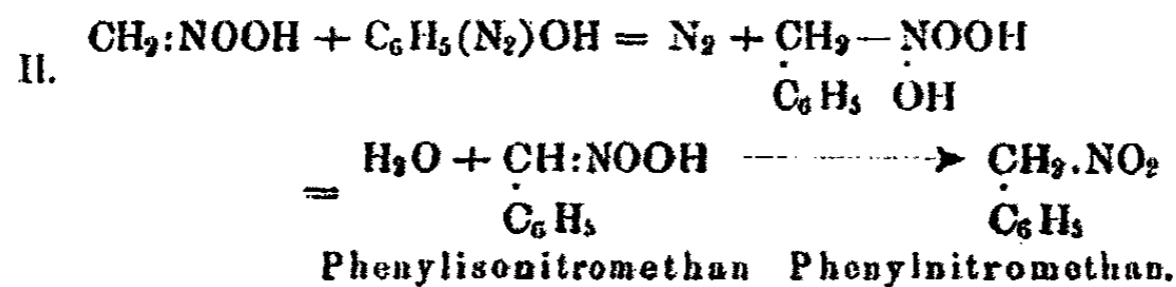
7. Benzaldehyd.
8. Benzoesäure.
9. Benzophenonoxim.
10. Benzophenon.
11. Phenylformazyl oder Phenylazoformazyl oder Beide.
12. Neutraler Körper vom Schmp. 105—106°.
13. Neutraler Körper vom Schmp. 132°.
14. Basischer Körper vom Schmp. 145°.

Durch unsere Untersuchung dürften die chemische Natur und die Entstehungsverhältnisse der meisten dieser Verbindungen aufgeklärt sein; die unter 12—14 angeführten sind in der nachfolgenden Erörterung fortgelassen, weil sie nicht in hinreichender Menge vorlagen und daher unaufgeklärt blieben.

Diazobenzol wirkt auf Isonitromethan in zweierlei Sinn ein, erstens unter Bildung von Nitroformaldehyd-Phenylhydrazon:



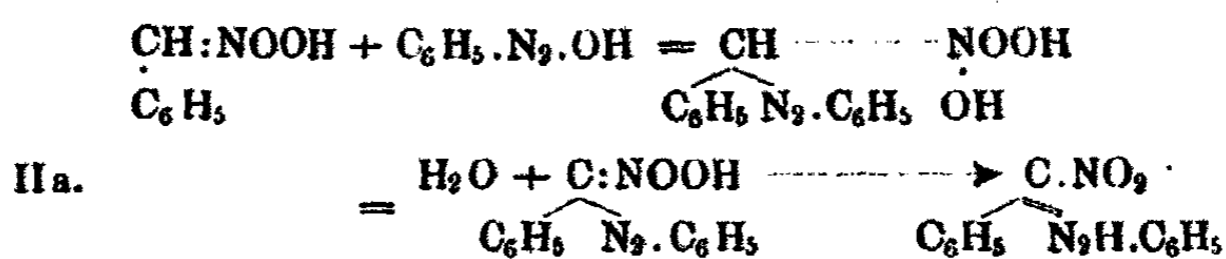
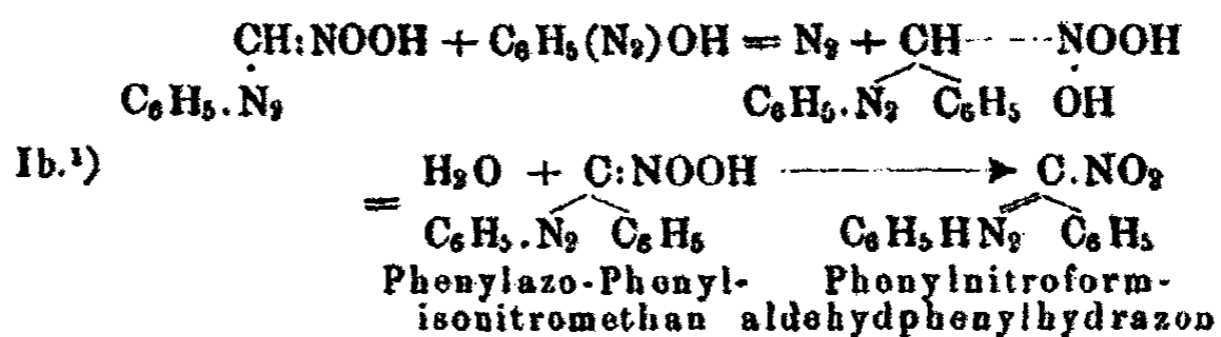
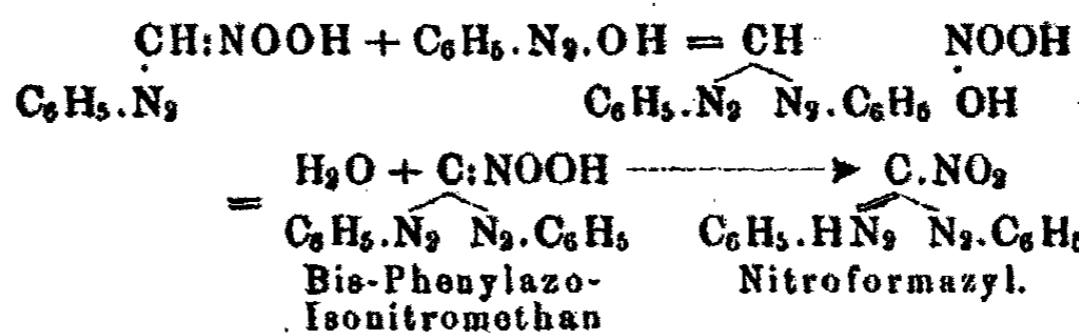
zweitens — indem der Stickstoff des Diazobenzols entweicht — unter Bildung von Phenylnitromethan:



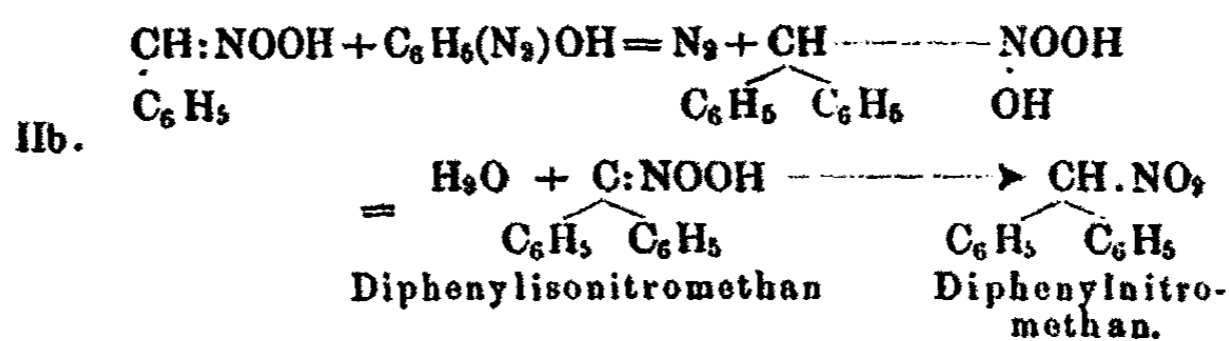
Die Producte dieser beiden Reactionen unterliegen weiterer Einwirkung des Diazobenzols und zwar jedes (I und II) in zweierlei Sinn (Ia und Ib) resp. (IIa und IIb):

¹⁾ In Bezug auf die Addition von Diazobenzol an Substanzen mit doppelten Bindungen vgl. Bamberger, diese Berichte 32, 1547.

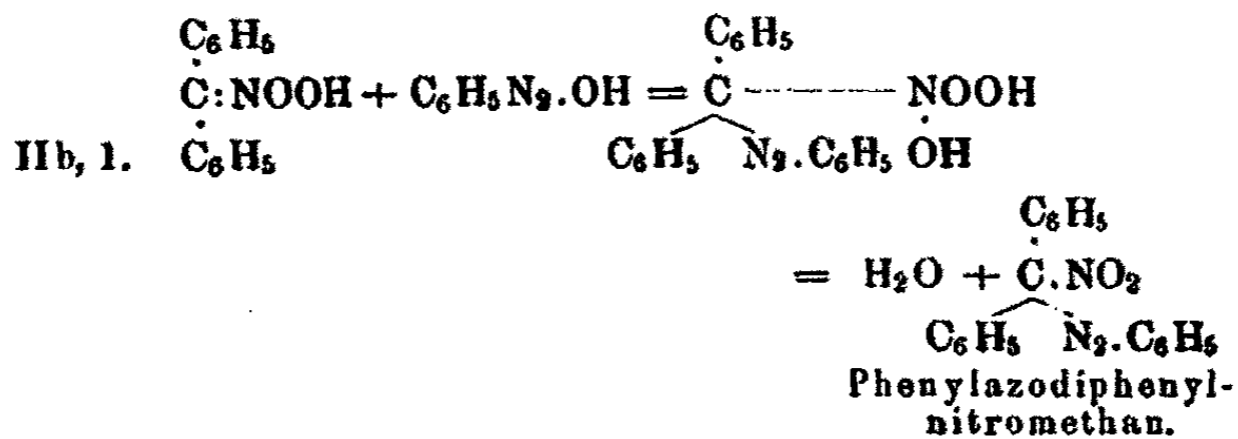
²⁾ Oder — weniger wahrscheinlich — $\begin{array}{c} \text{C:NOOH} \\ \text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5 \end{array}$. Da die Reaction in alkalischer Lösung vor sich geht, so entstehen (wie obige Gleichungen erkennen lassen) zunächst stets Isonitrokörper, $>\text{C:NOOH}$, welche sich beim Ansäuern zu rechten Nitrokörpern, $>\text{C.NO}_2$, isomerisiren.



Das Endproduct der Reaction IIa ist identisch mit demjenigen von Ib.



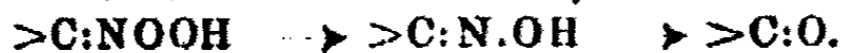
Durch Wechselwirkung zwischen einem weiteren Molekül Diazobenzol und dem nach IIb erzeugten Diphenylisonitromethan entsteht ferner das Phenylazoderivat des Diphenylnitromethans:



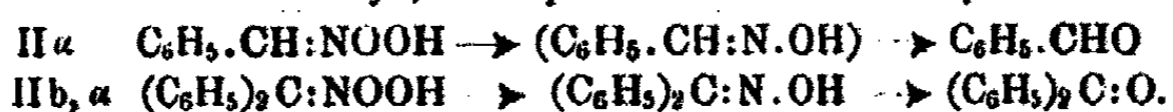
¹⁾ Die Reaction Ib konnte bisher nicht für sich verwirklicht werden; es ist aber zu vermuthen, dass dies bei geeigneter Versuchsanordnung gelingen würde.

Die bisher erörterten Vorgänge sind in gewissem Sinn als primäre zu betrachten; ihnen schliessen sich secundäre an, bestehend in der (ohne Beteiligung des Diazobenzols stattfindenden) Zersetzung der unmittelbar erzeugten Reactionsproducte:

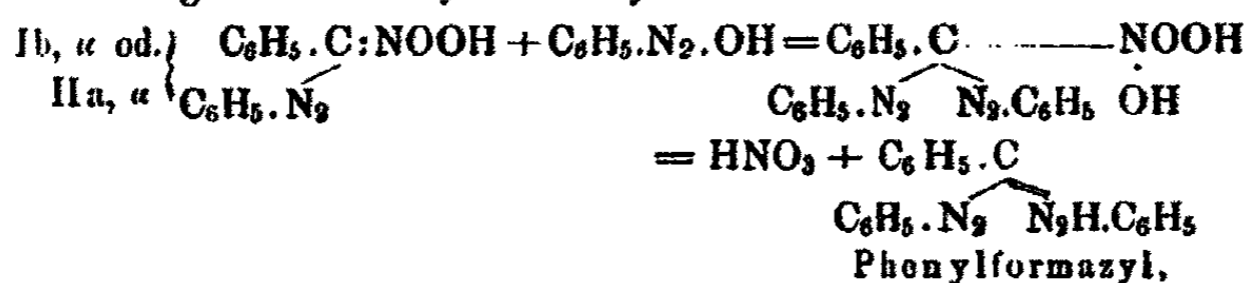
Die Isonitrokörper $>C:NOOH$ sind im Allgemeinen leicht veränderliche Substanzen; sie verwandeln sich — oft spontan und mit überraschender Leichtigkeit — in Oxime und weiterhin in Aldehyde oder Ketone oder auch direct in Letztere ¹⁾:



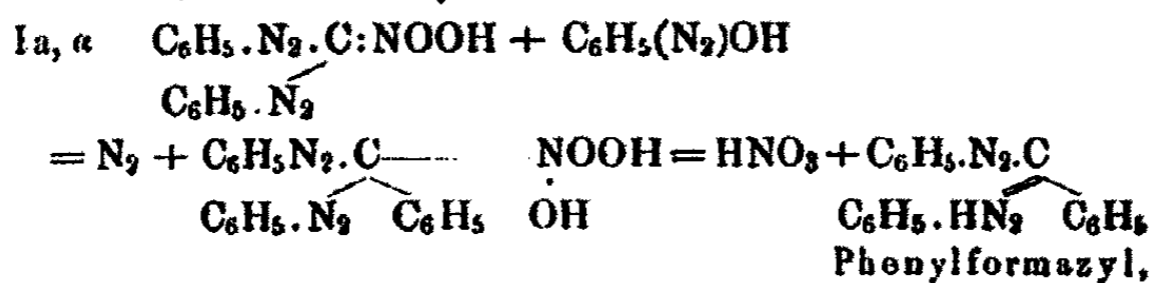
Dieses Schicksal erfahren, zum Theil wenigstens, auch die nach Gleichung II und IIb erzeugten Isonitrosäuren; so erklärt sich das Auftreten von Benzaldehyd, Benzophenonoxim und Benzophenon:



Was das Phenylformazyl²⁾ betrifft, so verdankt es seine Entstehung offenbar der Einwirkung des Diazobenzols auf das nach Gleichung Ib oder IIa gebildete Phenylazo-Phenylisonitromethan:



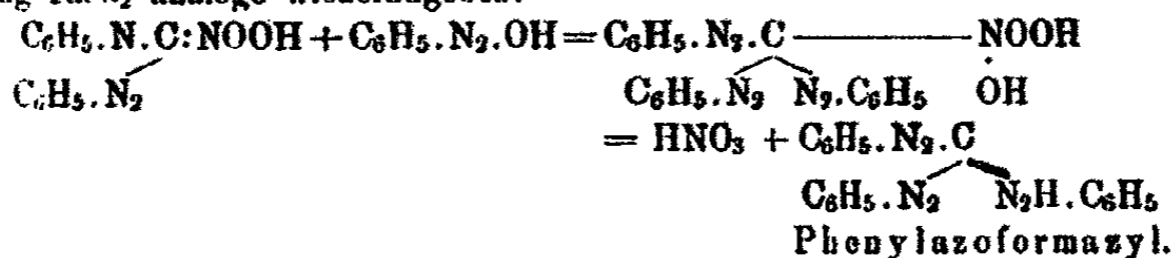
oder aber der Binwirkung des Diazobenzols auf das Product der Reaction Ia, auf Bis-Phenylazo-Isonitromethan:



oder beiden Reactionen gemeinsam. Die letztgenannte Synthese (Ia, α) kann thatsächlich verwirklicht werden ³⁾.

¹⁾ s. Hollemann, Rec. trav. chim. des Pays-Bas 13 (1894), 404, 408. Nef, Ann. d. Chem. 280 (1894), 266; Konowalow, diese Berichte 29, 2193.

²⁾ Die Natur dieses Reactionsproductes ist nicht sicher ermittelt. Sollte es Phenylazoformazyl sein, so wäre seine Bildungsweise durch die der Gleichung Ia. α_2 analoge wiederzugeben:



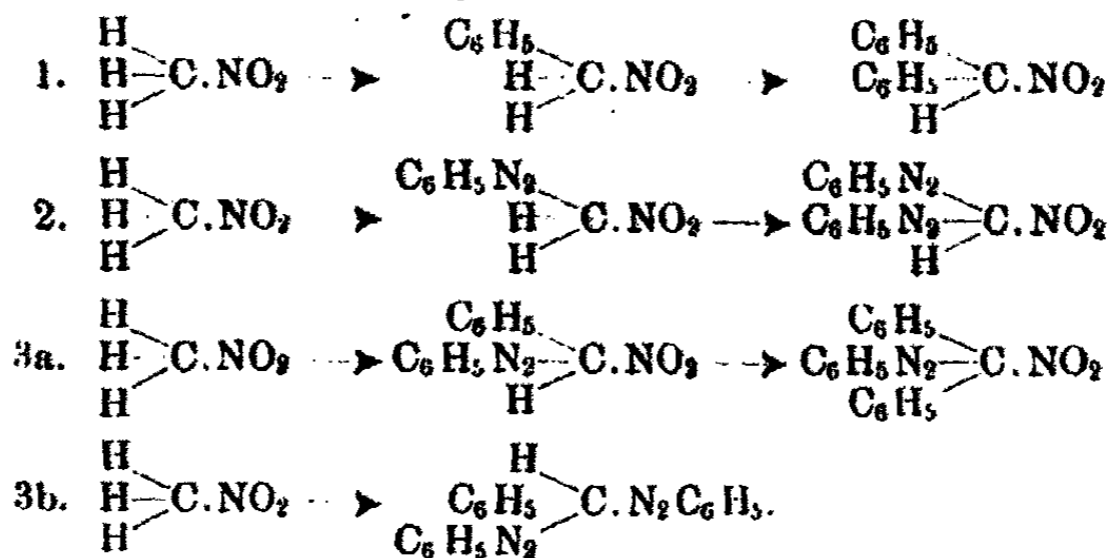
³⁾ Diese Berichte 27, 158.

Uebersieht man die primären Reactionsproducte, so erscheinen dieselben — trotz ihrer Mannichfaltigkeit — in höchst einfachen genetischen Beziehungen: sie entstehen in der Weise aus Diazobenzol und Nitromethan, dass Ersteres

1. phenylirend, 2. »phenylazotirend«,

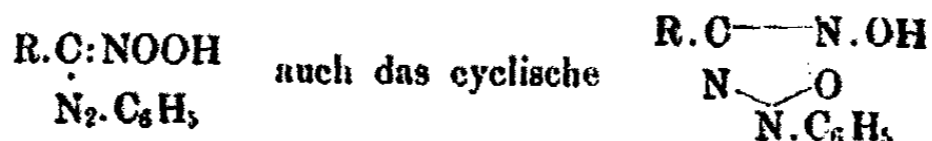
3. phenylirend und »phenylazotirend« zugleich

wirkt. Das erhellt ohne Weiteres aus folgender Zusammenstellung, in welcher (lediglich des besseren Ueberblicks wegen) die Phenylhydrazone als Phenylazokörper formulirt sind:

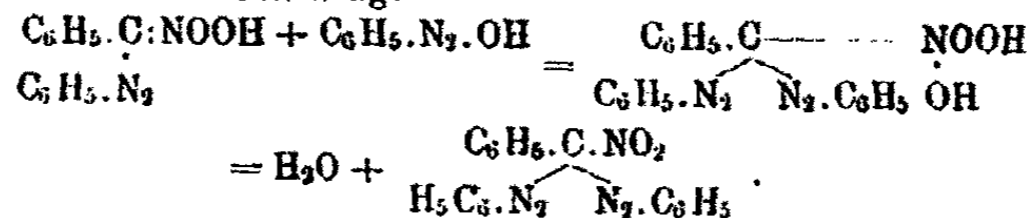


Benzaldehyd, Benzophenon, Benzophenonoxim sind Umwandlungsproducte der beiden unter 1 angeführten Nitro- oder richtiger der isomeren Isonitro-Verbindungen. Nach diesen Erörterungen sollte man erwarten, dass aus der Reaction zwischen Nitromethan und Diazobenzol noch eine Reihe weiterer Substanzen hervorgeht, z. B. Triphenylnitromethan, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{NO}_2$, Bis-Phenylazo-Phenylnitromethan, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2\text{C} \cdot \text{NO}_2$, ferner auch Benzaldoxim (das erste Umwandlungsproduct des Phenylisonitromethans) etc. Es ist sehr wohl möglich, dass sich dieselben unter den Reactionsproducten befinden; ihr Nachweis ist uns nicht gelungen.

Den Isonitrokörpern ist in dieser Abhandlung die übliche Formel $>\text{C} \cdot \text{NOOH}$ zugewiesen; wir halten es aber für nöthig, hinzuzufügen, dass für die, die Atomgruppe $(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ enthaltenden, Vertreter neben dem Symbol

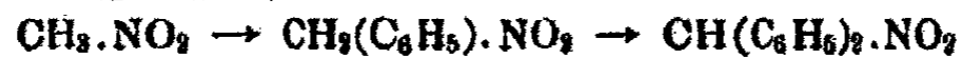


¹⁾ Im Sinne der Gleichung:



in Erwägung zu ziehen ist — eine Frage, welche übrigens mit dem Inhalt der vorliegenden Mittheilung in keinem unmittelbaren Zusammenhang steht.

Dem Bericht über unsere Versuche sei die Bemerkung vorausgeschickt, dass die im Folgenden nachgewiesene C-phenylirende Wirkung des Diazobenzols



auf dem Gebiet der Fettkörper unseres Wissens noch nicht beobachtet worden ist.

Experimenteller Theil.

Man hat bisher das Nitromethan stets in Form seiner Metallverbindung, d. h. als Isonitromethan, $\text{CH}_2:\text{NOOH}$, der Einwirkung des Diazobenzols unterworfen und zwar in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung. Wir haben uns durch eine Reihe von Versuchen, welche in der Dissertation von O. Schmidt ausführlich beschrieben¹⁾ sind, überzeugt, dass Lösungen des freien Nitromethans durch Diazoniumsalze nicht merkbar verändert werden; Zusatz von Aetzlauge, welche im Sinne der Gleichung



umlagernd einwirkt, führt die Reaction sofort herbei.

Giebt man eine salzsaure Lösung von Diazoniumchlorid zu Nitromethannatrium, so entsteht, wie früher²⁾ gezeigt wurde, Nitroformaldehydrazon und Nitroformazyl; die Umsetzung ist aber eine nur theilweise. Durch nachträgliche Neutralisation kann sie vervollständigt werden³⁾.

Versuch I.

Die

Einwirkung von Isonitromethannatrium auf alkalisches Diazobenzol ist eine recht launische Reaction, welche — obwohl anscheinend stets unter den nämlichen Bedingungen ausgeführt — durchaus nicht immer mit gleichem Ergebniss verläuft; bisweilen vollzieht sie sich unter heftiger Gasentwicklung und mit explosionsartiger Vehemenz; in solchem Fall erweisen sich die Einwirkungsproducte stark verharzt oder gar verkohlt. Auch das Mengenverhältniss derselben ist erheblichen Schwankungen unterworfen, sodass beispielweise das im Allgemeinen ziemlich reichlich entstehende Nitroformaldehydrazon des Oefteren garnicht isolirbar ist, da an seiner Stelle Phenylnitroformaldehydrazon entsteht.

¹⁾ Dissertation (Köln 1898), S. 51 und 52.

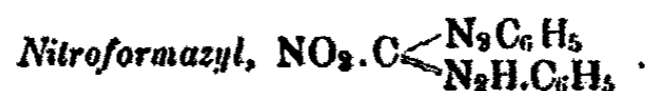
²⁾ Diese Berichte 27, 159.

³⁾ O. Schmidt, Dissertation, S. 51.

Wir schildern im Folgenden den Reaktionsverlauf so, wie er sich in der Mehrzahl der vielen, von uns ausgeführten Versuche abspielte:

19.3 g Anilin, gelöst in 125 ccm Wasser und 60 ccm concentrirter Salzsäure, werden diazotirt, durch einen Luftstrom von etwaigem Ueberschuss an salpetriger Säure befreit und unter bekannten Vorsichtsmaassregeln in eine aus 58 g Aetzkali und 580 g Wasser hergestellte Lauge gegossen; in diese frisch bereitete Flüssigkeit trägt man unter guter Kühlung mit einem Guss eine unmittelbar vorher fertig gestellte Lösung von 12.6 g Nitromethan in 11.8 g Kali und 250 g Wasser ein.

Die anfangs hellrothe Flüssigkeit färbt sich unter starkem Aufschäumen tief dunkelroth und scheidet ein gelbes oder auch röthliches, harziges Pulver ab, dessen Ausfällung durch lebhaftes Umrühren zu beschleunigen ist. Ueber die Natur dieses Productes (des »Alkalilöslichen«) sei auf die Einleitung und auf frühere Angaben¹⁾ von Bamberger verwiesen.



Das Filtrat wird unter Eiskühlung fractionirt mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Zuerst findet die Ausscheidung des Nitroformazyls statt; sie ist beendet, wenn sich in der tiefrothen Lösung bei erneutem Säurezusatz gelbe, nicht mehr beim Umrühren in Roth übergehende Streifen bemerkbar machen. Die zu diesem Zeitpunkt durch Filtration gesammelten rothen Flocken stellen — gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet — fast reines Nitroformazyl (Schmp. 152°) dar; einmal aus kochendem Alkohol krystallisirt, erscheint es in den charakteristisch verfilzten, rubinrothen Nadeln mit allen früher²⁾ angegebenen Eigenschaften. Ausbeute bis 27 pCt. (6.6 g).



Weiterer Zusatz von Schwefelsäure hat die Fällung eines hellrothen, krystallinischen Pulvers oder auch eines bald erstarrenden Oeles (O) zur Folge, dessen Gewicht durchschnittlich 15—18 g beträgt; aus der Mutterlauge der nach halbstündigem Stehen filtrirten Abscheidung sondern sich nach einiger Zeit geringe Mengen gelber Flocken von Nitroformaldehydrazon ab. Vom Filtrat derselben (F) wird später die Rede sein.

¹⁾ Diese Berichte 27, 158. Wahrscheinlich Phenylazoformazyl oder Phenylformazyl oder ein Gemisch von Beiden. Alle Versuche, es in reinen, krystallisirten Zustand überzuführen, misslangen auch diesmal.

²⁾ loc. cit.

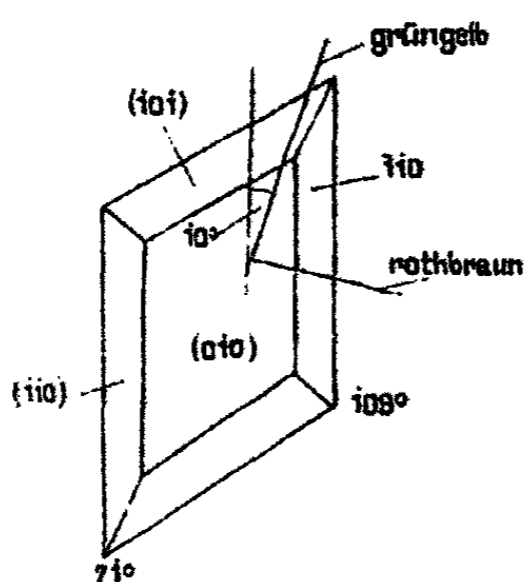
Fraction O nimmt beim Umkrystallisiren aus viel kochendem Alkohol die Form intensiv bronzeglänzender, orangerother, häufiger auch hell bräunlich-rother Blättchen oder flacher Nadeln an, welche in der Regel ohne Weiteres rein sind, anderenfalls nochmals aus siedendem Alkohol umgelöst werden müssen. Die bei 101.5–102.5° ohne Zersetzung zu einer korallenrothen Flüssigkeit schmelzenden Krystalle erwiesen sich identisch mit dem von Hollemann aus Phenylnitromethan und Diazobenzol dargestellten Phenylnitroformaldehydrazon.

0.1805 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 0.1516 g Sbst.: 24.3 ccm N (20°, 726 mm). — 0.1541 g Sbst.: 24.6 ccm N (20°, 724.5 mm).

C₁₃H₁₁N₃O₂. Ber. C 64.3, H 4.6, N 17.40.

Gef. » 64.5, » 4.7, » 17.22–17.40.

Bei langsamer Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin erscheint das Hydrazon in dunkelbichromatrothen, intensiv glasglänzenden, centimeterlangen Rhomboëdern, über deren Messung uns Hr. Prof. Grubenmann Folgendes mittheilt:



System: monosymmetrisch.

Spaltbarkeit 110 (010).

Unsere Beobachtungen stimmen im Allgemeinen mit den Angaben Hollemann's¹⁾ überein; nur bezüglich des Verhaltens gegen concentrirte Schwefelsäure haben wir Letztere zu präcisiren: die (in nicht zu grosser Menge anzuwendende) Substanz färbt die Säure zunächst feuerroth, aber schon nach wenigen Augenblicken violetroth, dann tief violet.

Beim Stehen an der Luft bildet sich in Folge von Wasseranziehung nach und nach eine grünblaue, langsam nach der Mitte vorrückende Randzone.

Setzt man zur violetten Lösung ein wenig Wasser, so wird sie tief grünblau.

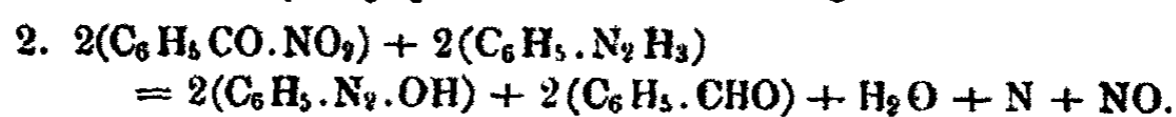
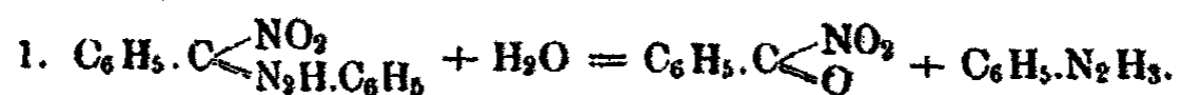
Diese charakteristische Farbescala constatirten wir auch bei einem nach Hollemann's Angaben dargestellten Präparat.

Da wir anfänglich nicht wussten, dass die von uns aus Nitromethan und Diazobenzol erhaltene Substanz von der Formel C₁₃H₁₁N₃O₂ bereits auf anderem Wege dargestellt war, suchten wir

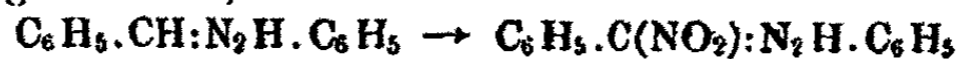
¹⁾ Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas 13, 409. Hollemann giebt an, dass das Hydrazon unter Zersetzung schmilzt; diese Angabe können wir nicht bestätigen.

ihre Constitution auf analytischem Wege zu ermitteln. Ein Fingerzeig, wie dies ausführbar sei, lag in der Beobachtung, dass sich die prächtig gefärbten Krystalle während längeren Aufbewahrens in einem dicht verschlossenen Gefäss unter Entfärbung und gleichzeitiger starker Verharzung vollständig zersetzen und zwar unter Bildung von (sublimirender) Benzoesäure, Diazobenzolnitrat, Phenol und salpetriger Säure; die Letztere — am Entweichen verhindert — beschleunigt den Zerfall (katalytisch) in auffallender Weise. Wir konnten denselben daher leicht absichtlich herbeiführen, indem wir das Phenylnitroformaldehydrazon, in dünner Schicht auf einem Uhrglas ausgebreitet, der Wirkung nitroser Gase aussetzten. Bereits nach halbstündiger Einwirkung liess sich in der verharzten Masse mit aller Schärfe Diazobenzolnitrat nachweisen; neben ihm fanden sich die schon genannten Substanzen.

Vermuthlich entsteht bei dieser Zersetzung als Zwischenproduct¹⁾ Nitrobenzoyl:



Dass dem Phenylnitroformaldehydrazon in der That die in seinem Namen ausgedrückte Structur zukommt, haben Bamberger und Grob dadurch wahrscheinlich gemacht, dass sie dasselbe durch Nitrirung von Benzaldehydrazon synthetisch darstellten; über diese eigenartige Reaction²⁾



wird später im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen berichtet werden.

Nitroformaldehydrazon. $\text{NO}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die alkoholische Mutterlauge des Phenylnitroformaldehydrazons enthält eine Mischung von diesem mit dem in der Ueberschrift bezeichneten Körper, welche sich durch Wasserzusatz abscheiden und auf Grund der verschiedenen Alkohollöslichkeit der Gemengtheile trennen lässt; nach Entfernung des Haupttheils von Phenylnitroformaldehydrazon reichert sich sein Begleiter so stark in den letzten Filtraten an, dass er nunmehr durch Krystallisation aus kochendem, eventuell mit etwas Benzol versetztem Ligroin vollends gereinigt werden kann. Beim Abkühlen pflegt zunächst ein dunkles Oel anzufallen, welches durch Decantiren zu beseitigen ist; man wiederholt

¹⁾ Vergl. O. Schmidt, Dissert. (Bonn 1898, S. 112). Dort findet man auch specielle Angaben über den Nachweis der einzelnen Zersetzungsproducte.

²⁾ Vergl. die Dissertation von J. Grob (Zürich 1899), S. 102.

die Operation so oft, bis beim Umgießen in ein kaltes Gefäß eine unmittelbar krystallinische Abscheidung erfolgt. Die nach einiger Zeit ebenfalls erstarrenden, öligen Antheile werden nachträglich der gleichen Reinigungsart unterzogen.

Diese Substanz krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben, bei 84.5—85° schmelzenden Nadelchen und erweist sich identisch mit dem von Bamberger vor längerer Zeit beschriebenen¹⁾ Nitroformaldehydrizon. Wir begnügen uns mit diesen wenigen Bemerkungen, da der inzwischen eingehend studirte²⁾ Körper, welcher in Form zweier wechselseitig in einander überführbarer Isomeren auftritt, den Gegenstand einer besonderen Mittheilung bilden wird.

Phenylnitromethan, C₆H₅.CH₂.NO₂, und Benzaldehyd.

Der nach der Filtration des Phenylnitroformaldehydrizons und des Nitroformaldehydrizons hinterbleibenden, wässrig-schwefelsauren, oben als F bezeichneten Lösung, lässt sich durch einen Dampfstrom ein gelbliches, nach Nitrobenzol riechendes Oel entziehen, welches ein Gemisch von viel Benzaldehyd mit geringen Mengen Phenylnitromethan darstellt; Nitrobenzol enthält dasselbe nicht, da es bei der Reduction kein Anilin liefert. Der Benzaldehyd liess sich durch Destillation im Vacuum unschwer rein darstellen; mit Phenylhydrazin vereinigte er sich zu dem bekannten, constant bei 155—156° schmelzenden Condensationsproduct, welches durch directen Vergleich mit einem Sammlungspräparat identificirt wurde.

Zum Nachweis des Phenylnitromethans, das sich durch die für primäre und secundäre Nitroparaffine charakteristische Konowalowsche Eisenreaction³⁾ verrieth, wurde ein anderer Theil des Oeles in absolut alkoholischer Lösung mit alkoholischem Natriumäthylat versetzt. Die eiskalte, wässrige Lösung des sofort ausgeschiedenen, in Alkohol wenig löslichen Natriumsalzes gab auf Zusatz von Schwefelsäure eine flockige, bei etwa 80° schmelzende Fällung, welche die obenerwähnte Farbenreaction von Konowalow in typischer Weise zeigte, beim Aufbewahren aber allmählich zu einem Oel zerfloss, dem die Eisenreaction nicht mehr eigen war. Diese Erscheinungen stimmen mit der von Hantzsch entworfenen Beschreibung des Phenylisonitromethans⁴⁾ so genau überein, dass über die Natur unserer Substanz kaum ein Zweifel herrschen konnte, — und zwar um so weniger, als der Nachweis des Benzaldehyds die gleichzeitige Entstehung des Phenylnitromethans bereits mit Wahrscheinlichkeit angezeigt hatte; es

¹⁾ Diese Berichte 27, 159.

²⁾ Vergl. die Dissertation von O. Schmidt, Bonn 1898.

³⁾ Diese Berichte 28, 1850. ⁴⁾ Diese Berichte 29, 699 u. 2251.

ist ja bekannt, wie leicht sich diese Substanz oder richtiger ihr Isomerisationsproduct, $C_6H_5.CH:NOOH$, in Benzaldehyd umwandelt¹⁾.

Zum Zweck noch schärferen Nachweises haben wir das bei Versuch II (s. unten) abermals — und zwar in grösserer Menge — erhaltene Phenylnitromethan in wässrig-alkalischer Lösung in früher angegebener Weise²⁾ der Einwirkung von Diazobenzolacetat unterworfen. Die sofort in reichlicher Menge ausfallenden, orangegelben Flocken erwiesen sich nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol als reines, constant bei $101.5-102.5^\circ$ schmelzendes Phenylnitroformaldehydrazon, $C_6H_5.C(NO_2):N_2H.C_6H_5$, in allen Stücken identisch mit einem Vergleichspräparat. Die zum Ueberfluss ausgeführte Analyse ergab:

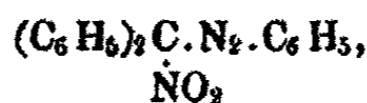
0.1196 g Sbst.: 19.25 ccm N (15.5° , 712 mm).



Versuch II.

Einwirkung von alkalischem Diazobenzol auf Isonitromethannatrium.

Der folgende Versuch unterscheidet sich von dem unter I beschriebenen nur dadurch, dass die frisch bereitete Diazotatlösung in dünnem, continuirlichem Strahl (selbstredend bei sehr niedriger Temperatur) in die alkalische Lösung des Nitromethans eingetragen wurde. Die Folge dieser geringfügigen Modification ist eine Begünstigung der phenylirenden Wirkung des Diazobenzols; in Folge dessen entstehen überwiegend Iso-Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH:NOOH$, und Iso-Diphenylnitromethan, $(C_6H_5)_2C:NOOH$, bzw. deren Zersetzungsproducte: Benzaldehyd, Benzoesäure (Benzophenonoxim) und Benzophenon. Auch bei dieser Versuchsanordnung beeinflussen ganz unscheinbare Factoren den Reactionsverlauf in sehr merkbarer Weise, daher gewisse Einwirkungsproducte, wie Phenylazodiphenylnitromethan,



und Phenylnitroformaldehydrazon,



nicht bei jedem Versuch isolirt werden konnten. Im Ganzen gelangten drei Mal 12.6 g Nitromethan zur Verarbeitung.

¹⁾ Hollemann, Rec. trav. chim. 13, 409; vgl. auch Brunner, diese Berichte 9, 1744, s. auch Nef, Ann. d. Chem. 280, 266.

²⁾ Diese Berichte 33, 1787.



Die beim Hinzufliessen des Diazotats in Folge von Stickstoffentwicklung stark aufschäumende, gelbe Lösung scheidet in der Regel eine bräunlich-rothe, ziemlich verharzte, anfangs ölige Substanz (5.4 g) aus, welche nach zehn Minuten langem Stehen in der Kälte abfiltrirt und gründlich mit Eiswasser gewaschen wird. Durch sorgfältiges Verreiben mit wenig Alkohol kann dieselbe von Harz und öligen Beimengungen befreit werden; der auf der Saugpumpe hinterbleibende Filtrückstand, nur mehr 1.5 g betragend, lässt sich durch mehrfache Krystallisation aus siedendem Alkohol in bronzeglänzende, goldgelbe, constant bei 151—151.5° schmelzende Nadelchen verwandeln, welche sich in kochendem Sprit leicht, in kaltem schwer und reichlich in Benzol und Aceton auflösen.

0.1770 g Sbst.: 0.4650 g CO₂, 0.0742 g H₂O.

C₁₉H₁₅N₃O₂. Ber. C 71.92, H 4.73.

Gef. » 71.65, » 4.66.

In diesem Körper liegt eine »echte« Nitroazoverbindung vor, er ist daher unlöslich in Aetzlaugen. Obwohl Entstehungsweise und Zusammensetzung über seine Natur fast sichere Auskunft geben, haben wir ihn auch auf synthetischem Wege — durch Combination von Diazobenzol mit Diphenylnitromethan — hergestellt und dadurch seine Constitution bewiesen:

0.5 g Diphenylnitromethan, welches wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Konowalow verdanken, wurden in der äquivalenten Menge alkoholischen Natrons gelöst, mit Wasser verdünnt und ohne Beachtung des zum grossen Theil abgeschiedenen Natriumsalzes einer essigsauren, eiskalten Diazoniumlösung tropfenweis hinzugefügt. Das sofort ausfallende, hellgelbe, mit Eiswasser gut gewaschene Oel schied sich aus seiner Lösung in heissem Alkohol beim Abkühlen in Form goldgelber Nadeln aus, welche sich mit dem Product der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan in Bezug auf Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften identisch erwiesen.



Das Filtrat jener 5.4 g des eben beschriebenen Azokörpers scheidet, wenn man bei etwa — 7° so lange einen Strom von Kohlendioxyd hindurchsendet, bis Phenolphthaleïn nicht mehr geröthet wird, ein rothgelbes, stark verharztes, zähflüssiges Oel ab, das auch nach wochenlangem Verweilen im Eisschrank keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Nur unter starkem Substanzverlust konnte es durch Verreiben mit ganz wenig Aether bei möglichst niedriger Temperatur in feste, pulvrige Form gebracht werden, in welcher es sich nun

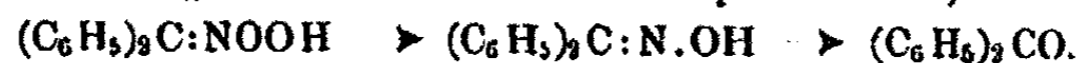
weiteren Krystallisationsversuchen zugänglich zeigte. Aus kochendem Alkohol, schliesslich auch aus siedendem Ligroin umgelöst, erschien es in hellrothen, intensiv bronzeglänzenden Blättchen, welche durch den bei $101.5-102^{\circ}$ liegenden Schmelzpunkt, durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure etc. so scharf als Phenylnitroformaldehydrazon charakterisirt waren, dass von einer Analyse Abstand genommen wurde. Directer Vergleich mit einem Controllpräparat beseitigte jeden Zweifel an der Identität.

Phenylnitromethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$,

Diphenylnitromethan, $(C_6H_5)_2CH \cdot NO_2$, Benzoesäure.

Das wässrige Filtrat des Phenylnitroformaldehydrazons wird in einer Kältemischung mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt und erschöpfend ausgeäthert. Dem Aetherextract entzieht man die sauren Substanzen mittels Natronlauge (N), die basischen mittels Salzsäure (S); die neutralen hinterbleiben in der ätherischen Schicht (A), von welcher später die Rede sein wird.

Schon während des Schüttelns mit der Lauge sondern sich im Scheidetrichter in ziemlich reichlicher Menge feine, weisse, seidenglänzende Nadeln ab; man schüttelt unter Hinzufügung neuer Portionen Natronlauge so lange, bis die Krystallbildung nicht mehr zunimmt und saugt ab. Das auf dem Filter Hinterbleibende (2 g) ist das Natriumsalz des Iso-Diphenylnitromethans, $(C_6H_5)_2C:NOONa$. Es zeigt die Konowalow'sche Reaction auf Isonitrokörper in typischer, brillanter Weise, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und geht unter der Einwirkung von Säuren leicht in Benzophenon über¹⁾:



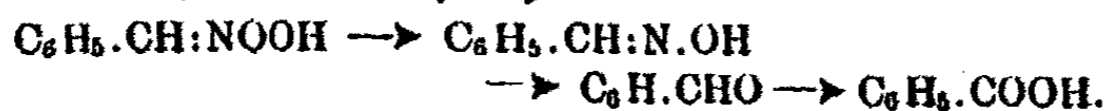
Das aus dem Natriumsalz mittels Kohlensäure in Freiheit gesetzte Diphenylnitromethan liess sich durch successive Einwirkung von Aetzlauge und Schwefelsäure in ein neutrales Oel verwandeln, welches allmählich zu harten Krystallen vom Schmp. 47° erstarrte. Die Vermuthung, dass in denselben Benzophenon vorlag, wurde bei der Behandlung mit Phenylhydrazin zur Gewissheit: man erhielt ein prächtig krystallisirtes Hydrason, welches genau wie ein Sammlungspräparat (und wie die Mischung beider) bei 137° schmelz.

Ein anderer Theil des Benzophenons wurde durch Dampfdestillation gereinigt; Schmelzpunkt constant und scharf 49.5° . Analyse unnöthig.

Die im Filtrat des eben abgehandelten Natriumsalzes befindliche Lösung N (s. oben) wird abgehoben, mit Aether gewaschen, auf 0°

¹⁾ Konowalow, diese Berichte 29, 2197; vgl. auch Nef, Ann. d. Chem. 280, 266.

abgekühlt, angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Der Extract hinterlässt, nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, 24.8 g eines bordeauxfarbigen Oeles, welchem durch Bicarbonat sehr grosse Mengen reiner Benzoësäure (Schmp. 120°) entzogen werden; dieselbe entsteht ohne Zweifel¹⁾ aus dem Isophenylnitromethan:



Das Umlagerungsproduct des Isophenylnitromethans, das Phenylnitromethan, hinterbleibt als in saurem kohleusaurem Natrium unlösliches Oel mit dem ihm eigenen, sehr charakteristischen Geruch; zum Zweck scharfer Identificirung wurde es in wässriger Lauge aufgenommen und einer essigsäuren Diazoniumlösung hinzugefügt; das sich sofort ausscheidende Phenylnitroformaldehydrazon,



war nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol rein. Die Analyse desselben ist bereits oben (unter Versuch I) mitgetheilt.

Die kurz erwähnte Säurelösung S enthält eine durch Alkalisiren, Ausäthern u. s. w. isolirbare Base, welche in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und ziemlich scharf bei 145° schmilzt. Die geringe Menge (0.02 g) liess eine nähere Untersuchung nicht zu; die Base ist nicht diazotirbar; salpetrige Säure erzeugt ein in gelben Nadelchen krystallisirendes Nitrosamin, das bei etwa 70 - 72° schmilzt und Liebermann's Reaction in typischer Weise zeigt.

Benzophenon, (C₆H₅)₂CO, und ein Körper unbekannter Natur.

Nachdem die Lösung A durch Destillation vom Aether befreit war, wurde ihr Inhalt der Behandlung mit Wasserdampf unterworfen; das dabei in reichlicher Menge übergehende Oel — mittels Aether gesammelt und getrocknet — erstarrte auf Einsaat eines Krystallsplitters von Benzophenon augenblicklich unter Erwärmung zu harten, compacten Prismen, welche ohne weitere Reinigung den dem Benzophenon eigenen Schmelzpunkt von 49.5° zeigten.

0.2225 g Sbst.: 0.7013 g CO₂, 0.1101 g H₂O.
C₁₃H₁₀O. Ber. C 85.72, H 5.49.
Gef. » 85.90, » 5.49.

¹⁾ Bei diesem Versuch war das Oel, welches ursprünglich Benzaldehyd enthalten hatte, lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen. Zum Nachweis primärer Entstehung von Benzaldehyd wurde bei einem anderen Versuch das die Neutralkörper enthaltende Oel sofort mit Natriumbisulfit behandelt und auf diesem Wege reiner Benzaldehyd isolirt (als solcher und als Phenylhydrazone vom Schmp. 155—156° identificirt).

Zum Ueberfluss wurde auch das Phenylhydrazon dargestellt und mit einem Sammlungspräparat identificirt; Schmelzpunkt beider und der Mischung 137.5°.

0.1621 g Subst.: 15.05 ccm N (14°, 726 mm).

$C_{19}H_{16}N_2$. Ber. N 10.41. Gef. N 10.29.

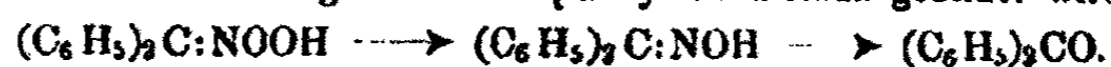
Das Benzophenon verdankt seine Entstehung dem Zerfall des Iso-Diphenylnitromethans, $(C_6H_5)_2C:NOOH$ ¹⁾.

Das mit Dampf nicht Flüchtige — ein zähflüssiges, braungelbes Oel — wurde mit möglichst wenig Aether verrieben, filtrirt, mit geringen Mengen abgekühlten Alkohols gedeckt und abgesaugt. Dabei hinterblieb ein fester Körper, welcher nach häufig wiederholter Krystallisation aus Alkohol und aus Petroläther den constanten Schmelzpunkt 132—133° zeigte; welcher Natur dieses gelbe, krystallinische, in allen organischen Solventien leicht lösliche Pulver ist, konnte bei der geringen Menge, die schliesslich verblieb (0.04 g), nicht festgestellt werden. Zinkstaub und Salzsäure reducirt die Substanz unter Bildung von Ammoniak.

Neben diesem festen Körper enthielt der Rückstand des Aethers A eine beträchtliche Menge Oel, in welchem vielleicht Triphenylnitromethan enthalten war. Leider zersetzte sich dasselbe unter starkem Aufschäumen, als wir es unter einem Druck von 12 mm der fractionirten Destillation unterwarfen; wir isolirten im Destillat 1. Benzoesäure, 2. Benzophenon, 3. schneeweisse Nadeln vom Schmp. 154—155°, schwer löslich in Aether, 4. glänzende, weisse Blättchen vom Schmp. 174° (auch schwer löslich in Aether).

Benzophenonoxim, $(C_6H_5)_2C:N.OH$.

Das in reichlicher Menge aus Nitromethan und Diazobenzol entstehende Benzophenon ist — zum Theil wenigstens — ein Umwandlungsproduct zunächst erzeugten Benzophenonoxims, welches seinerseits durch Zersetzung von Iso-Diphenylnitromethan gebildet wird:



Wir haben in der That nicht nur das Diphenylnitromethan (s. oben), sondern — in einem besonderen Versuch — auch das Benzophenonoxim abscheiden können. Wenn man nämlich das wässrige, Bicarbonat enthaltende Filtrat des Phenylnitroformaldehydrazons, von welchem früher (unter Versuch II) die Rede war, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht sogleich ausäthert, sondern den dabei ausfallenden, halböligen, hellgelben Körper zunächst abfiltrirt und bei niedriger Temperatur auf porösem Thon absaugt, so hinter-

¹⁾ Vgl. Nef, Ann. d. Chem. 280, 266 und Konowalow, diese Berichte 29, 2197.

bleiben stark nach Benzaldehyd riechende Krystalle, welche — aus Alkohol oder Ligroin umgelöst — weisse, radial angeordnete, seidenglänzende Nadeln vom constanten Schmelzpunkt $141.5-142.5^\circ$ bilden und dadurch wie durch alle übrigen Eigenschaften (Löslichkeit in Aetzlauge u. s. w.) als Benzophenonoxim charakterisirt sind. Directer Vergleich mit einem Controllpräparat ergab völlige Identität.

0.1247 g Sbst.: 0.3624 g CO_2 , 0.0629 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. C 79.19, H 5.58.

Gal. » 79.25, » 5.60.

Der zuletzt erwähnte halbölige, hellgelbe Körper enthält ursprünglich offenbar ein Gemisch von Mono- und Diphenylisonitromethan; Ersteres verwandelte sich in Benzaldehyd (zumeist vom Thon aufgenommen), Letzteres in Benzophenonoxim. Diese Zersetzungen der Isonitrokörper werden nach M. Konowalow's Beobachtungen¹⁾ durch Beimischungen stark beschleunigt.

Bei abnormem Verlauf der Reaction zwischen Nitromethan und Diazobenzol erhält man die festen Producte in stark verharztem Zustand; reines Nitroformazyl und Nitroformaldehydrazon sind nur in geringer Menge und nicht ohne Mühe daraus isolirbar. Die Dampfdestillation des schwefelsauren Filtrats (s. oben) lieferte in diesem Fall glänzende, fast farblose, alkalilösliche Blättchen vom Schmp. $105-106^\circ$, welche sich ohne Farbenercheinung in englischer Schwefelsäure lösen und anscheinend unzersetzt destilliren. Da ihre Menge sehr gering war, so unterblieb eine nähere Untersuchung.

Die im Vorbergehenden mitgetheilte Arbeitsweise eignet sich nicht zur Darstellung von Nitroformazyl oder von Nitroformaldehydrazon; zur Bereitung dieser Körper bedarf es anderer Versuchsanordnungen. Wir bitten, im Wiederholungsfall dieselben möglichst genau einzuhalten:

Versuch III.

Darstellung von Nitroformazyl, $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

Man löse 16 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser, versetze mit 200 ccm Alkohol, trage 24.4 g Nitromethan ein und bringe den sogleich ausfallenden weissen Niederschlag von Natrium-Isonitromethanalkoholat durch Zusatz von zwei Liter Wasser wieder in Lösung.

Andererseits diazotire man 37.2 g Anilin, gelöst in 120 ccm reiner concentrirter Salzsäure + 250 ccm Wasser + 300 g gepulvertem Eis, mit der berechneten Menge Natriumnitrit²⁾ und neutralisire unter An-

¹⁾ Diese Berichte 29, 2196.

²⁾ 28.6—29 g des reinsten, käuflichen.

wendung von Lakmus diese Flüssigkeit, welche kein überschüssiges Anilin enthalten darf, möglichst rasch bei etwa -5° bis -2° mit doppeltnormaler Natronlauge (etwa 12 g NaOH).

Sobald der Neutralitätspunkt ganz oder nahezu ganz erreicht ist, wird die Diazoniumlösung sogleich in die auf 0° abgekühlte, mit zerstoßenem Eis versetzte Natriumisonitromethanolösung eingetragen, welche ganz farblos und unmittelbar vorher (nach Beendigung des Diazotirens) dargestellt sein muss. Die Flüssigkeit schäumt, wenn das Diazosalz hinzukommt, etwas auf, färbt sich zuerst gelb, dann orange, schliesslich ziegelroth und scheidet alsbald ein dunkelrothes, bei der niederen Temperatur schnell krystallinisch erstarrendes Oel aus; bisweilen tritt dabei ganz schwacher Geruch nach Benzaldehyd auf. Nach viertelstündigem Stehen bei 0° wird die Flüssigkeit auf einer Porzellannutsche abgesaugt und der Rückstand gründlich mit Eiswasser ausgewaschen. Er bildet ein hellrothes Pulver (A) im Gewicht von 58–60 g, ganz unscharf bei $80-140^{\circ}$ schmelzend. Dasselbe kann nach verschiedenen Methoden auf reines Nitroformazyl verarbeitet werden; die folgende ist die ergiebigste:

6 g A werden mit 20 ccm 50-procentiger Essigsäure auf dem Drahtnetz unter beständigem Schütteln erhitzt; nach einigen Minuten tritt plötzlich lebhaft Gasentwicklung ein (in diesem Moment kühle man das Gefäss durch Umschwenken in kaltem Wasser) und die bis dahin auf dem Boden als dunkles, schweres Oel schwimmende Masse A erstarrt, noch in der Hitze, im Verlauf weniger Augenblicke zu schwarzrothen Krystallbrocken, welche, nach dem Erkalten scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol ausgewaschen, reines Nitroformazyl darstellen. Ausbeute 3.91 g. Im Filtrat findet sich ganz wenig Nitroformaldehydrazon. Man verwende nicht gar zu grosse Mengen A auf einmal, weil die Reaction sonst garzu heftig werden könnte; als wir 10 g mit 65 g (unverdünntem) Eisessig erhitzen, trat plötzlich ein fast explosionsartiges Aufkochen ein, in Folge dessen die Flüssigkeit mit Gewalt aus dem Gefäss herausgeschleudert wurde; bei Benutzung halbverdünnter Essigsäure hat man die Reaction vollkommen in der Gewalt.

Das Rohproduct A besteht ganz überwiegend aus Nitroformaldehydrazon, welches sich — in später näher zu erörternder Weise — unter der Einwirkung von Essigsäure in Nitroformazyl umwandelt. In einem Fall erwies sich jenes Rohproduct sogar als fast reines Nitroformaldehydrazon.

Versuch IV.

Darstellung von Nitroformaldehydrazon, $O_2N.CH:N_2H.C_6H_5$.

Man benutze die unter »Versuch III« gegebene Vorschrift, trage aber in diesem Fall unter Einhaltung der obigen Vorsichtsmaassregeln

die Lösung des Natrium-Isonitromethans in diejenige des neutralisirten Diazoniumsalzes ein. Die sehr bald erstarrende, rothe Fällung wird nach viertelstündigem Stehen bei 0° abfiltrirt und gut ausgewaschen; sie besteht aus Nitroformaldehydrazon und ganz wenig Nitroformazyl. Zur Trennung beider wird in etwa 500 ccm ein- bis zwei-fach normaler Natronlauge gelöst und fractionirt unter fleissigem Umrühren mit Säure gefällt; erst scheidet sich die schwächer saure Formazylverbindung ab, dann — sobald sich auf Zusatz eines Tropfens Säure nicht mehr rothe, sondern dauernd gelbe Streifen zu zeigen beginnen — das Nitroformaldehydrazon. Das Nitroformazyl — im Gewicht von 7 g — ist direct fast rein; ebenso das in Form der β -Verbindung ausfallende Nitroformaldehydrazon (40—45 g, bei 83° — statt bei 84.5—85.5° — schmelzend)¹⁾. Man verwandle Letzteres in das prachtvoll krystallisirende Isomere ($\alpha\alpha$ vom Schmp. 74.5—75.5°), indem man es in Portionen von je 5 g aus siedendem Ligroin möglichst rasch umkrystallisirt. Aus 15 g des mit Säure ausgefällten β -Körpers werden 12—13 g analysenreines α -Nitroformaldehydrazon erhalten.

Sowohl Nitroformazyl wie Nitroformaldehydrazon sind im hiesigen Laboratorium untersucht worden; mit welchem Ergebniss, wird später mitgetheilt werden.

Zürich, Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

**327. Ernst Erdmann und Hugo Erdmann:
Zur Kenntniss des Neroliöles²⁾.**

(Eingegangen am 12. Juli.)

Wir nehmen Anlass, auf eine Reclamation von Hrn. Heinrich Walbaum³⁾ zu antworten.

Hr. Walbaum ist im Irrthum, wenn er glaubt, »die erste wissenschaftliche Mittheilung« über das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester im Neroliöle befände sich im Aprilbericht 1899 der Firma Schimmel & Co. Inwiefern Handelsberichte überhaupt als wissenschaftliche Quelle anzusehen sind, haben wir hier nicht zu er-

¹⁾ In anderen Fällen war das Verhältniss etwas zu Gunsten des Nitroformazyls verschoben, immer aber trat die Menge des Letzteren sehr erheblich zurück gegen diejenige des Nitroformaldehydrazons.

²⁾ Vergl. diese Berichte 32, 1218.

³⁾ Diese Berichte 32, 1512.

örtern¹⁾. Jedenfalls findet sich die erste zur Veröffentlichung bestimmte Beschreibung jenes Vorkommens in unserer vom Deutschen Patentamte ausgelegten Anmeldung E. 5958 vom 28. Mai 1898 auf ein »Verfahren zur Herstellung synthetischer Blumengerüche«, woselbst wir wörtlich Folgendes sagen:

»Bei der Untersuchung des südfranzösischen Orangenblüthenöles (Néroli Pétales, Nérolé Bigarade) haben wir einen noch nicht bekannten, aber für den Geruch und die Eigenschaften dieses ätherischen Oeles charakteristischen, stickstoffhaltigen Bestandtheil aufgefunden: es ist dies der Anthranilsäuremethylester. Derselbe ist aus dem Nérolöl so zu isoliren, dass die bei 10 mm Druck um 125° siedende Fraction mit wasserfreiem Aether verdünnt und trocknes Salzsäuregas eingeleitet wird; es fällt dann in Krystallnadeln das salzsaure Salz einer primären Base aus, welche mit dem aus Anthranilsäure synthetisch hergestellten Anthranilsäuremethylester identisch ist. Selbst in dem nicht fractionirten Oel lässt sich die Anwesenheit des Amidoesters dadurch nachweisen, dass man dasselbe mit Salzsäure schüttelt, die saure Lösung diazotirt und mit einem Phenol, z. B. Naphtholdisulfosäure R, zu einem in orangegelben Flocken ausfallenden Farbstoffe combinirt.

Die starke, bisher nicht zu erklärende blaue Fluorescenz des Bigarade-Oeles hat in diesem Gehalt an Anthranilsäuremethylester ihre Ursache . . . «

Bei diesem Thatbestande dürfte Walbaum's absprechendes Urtheil über unsere Priorität von den Fachgenossen nicht getheilt werden²⁾.

Die Bemerkung Walbaum's über den Nachweis des Furfurols im Nelkenöle ist uns nicht verständlich; in der von ihm angeführten Untersuchung über das Nelkenöl³⁾ wird die Beobachtung der Firma Schimmel & Co. gebührend gewürdigt, obwohl sie in keiner wissenschaftlichen Zeitschrift, sondern nur in dem Handelsbericht und ohne analytischen Beleg gegeben wurde.

¹⁾ Vgl. darüber die Bemerkung von H. Erdmann zu unseren Untersuchungen über die Bestandtheile des Rosenöles und verwandter ätherischer Oele, Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 45.

²⁾ Von der Objectivität der Autoren eines im Uebrigen so hervorragenden Werkes wie »Die ätherischen Oele« von Gildemeister und Hoffmann, Berlin 1899, erwarten wir, dass sie künftig unsere Publication über Nérolöl nicht wie in der ersten Auflage einfach todt-schweigen.

³⁾ E. Erdmann, Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 155.

328. Franz Feist: Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Strophanthus-Glycoside¹⁾.

[2. Abhandlung über Strophantin und Strophantidin.]

(Eingegangen am 9. Juli.)

Von Strophanthuspräparaten führen die modernen Pharmacopoen einzig die Tinctura Strophanthi auf, die aus den Samen von *Strophanthus Kombé* Ol., nach einigen auch denjenigen von *Str. hispidus* DC. dargestellt werden und deren Trockenrückstand mit concentrirter Schwefelsäure Grünfärbung zeigen soll. — Dies Herzmittel, auf welches zuerst grosse Hoffnungen als Ersatzmittel für *Digitalis* gesetzt wurden, ist seit längerer Zeit bei den Aerzten in Misscredit gerathen, da die Handelstincturen von sehr verschiedener Wirkung waren, z. Th. ohne jede, sodass die Dosirung erschwert wurde. Die Ursache, warum die Resultate so widersprechend waren, ist heute aufgeklärt, wie ich zeigen werde; die Zurückhaltung der Aerzte war begreiflich, doch wäre es bedauerlich, dass das werthvolle Mittel dem Heilschatz entfremdet würde. Es handelt sich in der That nur darum, statt der Tinctur das Glycosid in isolirter Form von bekanntem Wirkungswerth anzuwenden, oder richtiger gesagt, die Strophanthus-Glycoside, welche durch ihre Wasserlöslichkeit, gegenüber den *Digitalis*präparaten, viel leichter als diese resorbirt werden und daher prompter wirken müssen.

Dass die Tincturen bisher so verschiedenwerthig waren, beruhte auf drei Ursachen.

1. Die zur Bereitung derselben zulässigen Samen sind, wie gesagt, die von *Str. Kombé* und *Str. hispidus*. Beide Pflanzen sind jetzt als getrennte gute Arten genau charakterisirt (während früher zeitweilig *Kombé* als Varietät von *hispidus* betrachtet wurde). Die *Kombé*-Samen sind hellgrün, die *hispidus*-Samen sind braun, beide geben, auf dem Querschnitt mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, eine intensiv smaragdgrüne Färbung. Nun sind mit Sicherheit nicht weniger als 14 *Strophanthus*arten, allein vom afrikanischen Continent, bekannt, theils mit grünen, theils mit braunen Samen. Sowohl unter den einen, als den anderen aber giebt es solche, die grüne Strophantinreaction zeigen als solche, die sich mit Schwefelsäure roth, blassgelbgrün oder (eine Art) blau färben. Mit anderen Worten, es giebt glycosidhaltige und glycosidfreie Samenarten. Der Drogenhandel kennt von jeher aber, dem Pharmacopoeeverlangen entsprechend,

¹⁾ Auszug aus einer gleichbetitelten Abhandlung in der Apothekerzeitung Nr. 55 u. 56 vom 11. u. 14. Juli 1900.

nur grüne (»Kombé-«) Samen und braune (»hispidus-«) Samen und kümmert sich nicht um deren Schwefelsäurereaction. Da die Samen stets lose, nicht in der Frucht, gehandelt werden, stösst ihre botanische Bestimmung oft auf Schwierigkeit und giebt zu Verwechslungen Anlass.

2. Als Samen Strophanti zuerst (1887) auf den Markt kam, wurde die Tinctur aus grünem Samen, als die angeblich therapeutisch wirksamere, bevorzugt; erst als gelegentlich (1889) Mangel an solchem Samen am Markt war, wurde brauner Samen in grösserer Menge verarbeitet und für ebenso wirksam erklärt. Trotzdem blieb stets der Preis des grünen »Kombé-Samens« etwa der Drei- bis Vier-fache von dem des braunen Samens. Dies zeitigte den Missstand, dass namentlich der grüne Samen gemischt wurde, wenn nicht bereits Mischungen schon aus Afrika auf den Londoner Markt gelangten. So konnten Tincturen, die die grüne Reaction zeigten, aus Samen gewonnen sein, die vielleicht nur zum kleinen Theil selbst diese Reaction lieferten. Es ist ferner klar, dass Tincturen aus solchen Gemischen von Darstellung zu Darstellung verschieden sein müssen.

3. Viel wichtiger jedoch als die Frage, ob die benutzten Samen strophantinhaltig oder strophantinfrei sind, ist der Umstand, dass sich mit Sicherheit die Existenz zweier verschiedener Strophenthus-Glycoside¹⁾ herausgestellt hat. Das Strophantin, das Fraser aus *Str. Kombé* und das Arnaud aus »*Str. hispidus* ou *Kombé*« isolirt hat, hat nicht die Formel $C_{20}H_{30}O_{10}$ (Fraser) oder $C_{31}H_{48}O_{12}$, sondern beide Autoren hatten eben zwei, sowohl chemisch als toxisch verschiedene Verbindungen unter Händen. Das Fraser'sche Strophantin, zu dessen Erforschung die nachstehenden Mittheilungen beitragen sollen, ist in dem grünen Samen von *Str. Kombé* (Ostafrika) enthalten, ob noch in anderen Strophanthusarten, vermag ich nicht zu sagen. Das von Arnaud, später von Kohn und Kulisch bearbeitete Glycosid — künftig als Pseudo-(ψ)-Strophantin bezeichnet — ist sicher in mehreren Arten enthalten, die festzulegen Sache der Botaniker ist. Arnaud gewann es aus einem, damals von Christy als *Str. Kombé* gelieferten, also wahrscheinlich grünen Samen; ebenso benutzte Kohn grünen Samen, der sicher nicht als *Str. hispidus* anzusprechen war, dagegen fabricirt Merck genau dasselbe Glycosid — identificirt von Kohn und Kulisch — aus braunem Samen (*hispidus*).

Daraus erhellt nun auch, dass die in früheren Jahren angestellten pharmakologischen und klinischen Vergleichsversuche mit Strophantin einerseits, *Tinctura Strophanti* andererseits so widersprechende Resultate

¹⁾ Abgesehen von Ouabain aus *Str. Glaber*.

tate ergaben und heute werthlos sind, da nicht zu sehen ist, ob die Experimentatoren Strophanthin oder ψ -Strophanthin benutzten.

Es handelt sich also zunächst darum, den Unterschied zwischen beiden Glycosiden in chemischer und physiologischer Hinsicht festzulegen.

Das zu meinen Versuchen verwandte Strophanthin stellten die HHrn. C. F. Boehringer Söhne in Waldhof, für deren ausserordentlich liberales Entgegenkommen ich auch hier meinen verbindlichsten Dank ausspreche, aus grossen Posten grünen Samens her, der zu ca. 95 pCt. einheitlich war. Der geringe Rest der Körner gab rothe oder blassgrüne Schwefelsäurereaction. Die Strophanthinpräparate waren aber stets ganz einheitlich. Namentlich zeigte das Verhalten derselben bei der Hydrolyse¹⁾, dass kein ψ -Strophanthin darin enthalten war. Die beigemengten, nicht von Str. Kombé herrührenden Samen müssen also glycosidfrei gewesen sein. Die Darstellungsmethode war die von Fraser angegebene, ebenso besass das Strophanthin die von diesem Autor beschriebenen Eigenschaften²⁾. Eine eingehende chemische Würdigung des Strophanthins und seiner Spaltproducte ist Gegenstand der folgenden Abhandlungen, aus welchen hier nur diejenigen Resultate angezogen werden sollen, die zur Unterscheidung vom ψ -Strophanthin geeignet sind.

In Bezug auf das ψ -Strophanthin benutze ich die Angaben von Kohn, welcher kürzlich leider mitten aus erspriesslichster Forschung vom Tode dahingerafft wurde. Nach Kohn's genauen Vergleichen ist das von ihm selbst bereitete Glycosid identisch mit Strophanthin (Merck) und entspricht den Angaben Arnaud's³⁾. Merck benutzt die Fraser'sche Darstellungsmethode, Kohn die Arnaud'sche, die sich von ersterer dadurch unterscheidet, dass das Glycosid nicht in Form eines Derivates (des Tannats) isolirt und gereinigt wird.

Zum Vergleich wurde ferner ein, angeblich aus hispidus-Samen dargestelltes Strophanthin (von Schuchardt bezogen) untersucht, das sich mit Schwefelsäure roth färbte, im Uebrigen aber, namentlich was toxische Wirkung und Verhalten bei der Hydrolyse anlangt, identisch mit dem echten Strophanthin (Fraser-Feist) war, trotz wesentlich geringeren Preises.

Folgende Tabelle giebt einen Ueberblick über die Verschiedenheiten der beiden Glycoside, auf welche dann im Einzelnen zurückzukommen ist.

¹⁾ Siehe nachfolgende Abhandlung.

²⁾ Fraser, Monographie über Strophanthus, Edinburgh 1887, s. a. Feist, diese Berichte 31, 534.

³⁾ Compt. rend. 107, 181, 1162.

Vergleichstabelle.

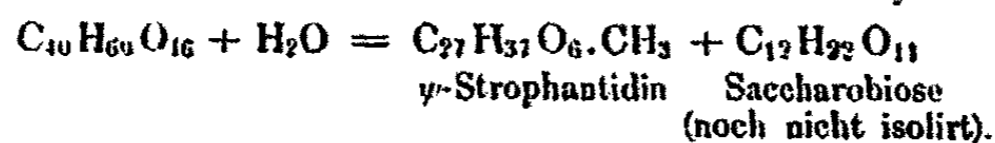
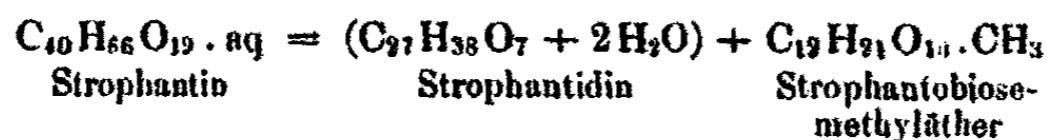
| Marke (Beobachter) | Strophantidin | | Pseudostrophantidin | |
|---|-----------------------|---|-------------------------|---|
| | Fraser | Boehringer (Feist) | Schuchardt (Feist) | Arnaud Kohn und Kulisch Merck |
| Name des Samens | hispidus oder Kombé | Kombé | hispidus | Kombé oder hispidus |
| Farbe » » | grün | grün | ? | grün |
| Reaction » » + H ₂ SO ₄ | ? | grün | ? | ? |
| » » Glycosids » | grün | grün | roth | roth |
| Formel » » | | C ₄₀ H ₆₄ O ₁₉ | | C ₃₈ H ₅₈ O ₁₈ (= C ₄₀ H ₆₀ O ₁₈ ?) |
| Schmelzpunkt des Glycosids . | 172.5° | 170° | — | ca. 165° 179° 179° |
| opt. Drehung » » | — | in 5 pCt. Lösg.; [α] = ca. + 10° | — | [α] = + 30° minimal nach links |
| Hydrolyse des Glycosids mit . | 1 pCt. HCl bei 50—60° | 0.5 pCt. HCl bei 70—75° | 0.5 pCt. HCl bei 75—77° | 2.4 pCt. HCl bei Siedehitze |
| Ausbeute an Strophantidin | 33.7 pCt. | 50—52 pCt. | — | 52.5 pCt. |
| Schmelzpunkt des Strophantidins | ? | 169—170° | 170—170.5° | 195° |
| Formel » » | | C ₂₇ H ₃₈ O ₇ | | C ₂₈ H ₄₀ O ₆ |

Zusammensetzung: Strophantin hat die Bruttoformel $C_{40}H_{66}O_{19}$ (in wasserfreiem Zustand); Kohn und Kulisch lassen für ihr getrocknetes ψ -Strophantin die Wahl zwischen den Formeln $C_{31}H_{48}O_{12}$ (Arnaud), $C_{30}H_{46}O_{12}$ und $C_{28}H_{38}O_{15}$, welche letztere am besten mit dem gefundenen Methoxylgehalt harmonirt. Rechnet man diese Formeln auf die Kohlenstoffatomzahl (C_{40}) des Strophantins um, so ergibt sich $C_{40}H_{60}O_{16}$, dessen Werte mit den Analysenbefunden ebenfalls genügend übereinstimmen, im Methoxylgehalt sogar noch besser.

| | Gefunden (Kohn) | Berechnet | |
|-------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| | | für $C_{28}H_{38}O_{15}$ | für $C_{40}H_{60}O_{16}$ |
| C | 60.24–60.89 | 60.47 | 60.80 |
| H | 7.54–7.82 | 7.79 | 7.55 |
| CH ₂ O | 3.40–3.77 | 4.11 | 3.89 |

Es zeigt sich dann, dass sich Strophantin um den Mehrgehalt von 3 Mol. Wasser vom ψ -Strophantin unterscheidet.

Beide Verbindungen enthalten eine Methoxylgruppe; während aber die des Strophantins sich nach der Hydrolyse im Kohlehydrat-Spaltstück wiederfindet und das Strophantidin methoxylfrei ist, gehört diejenige des ψ -Strophantins der ψ -Strophantidinhälfte an. Die Hydrolyse der zwei Glycoside ist durch folgende Gleichungen verdeutlicht:



Nach der hier gegebenen Auffassung des ψ -Strophantins wäre das ψ -Strophantidin der Methyläther eines Körpers $C_{27}H_{38}O_6$, der um ein Sauerstoffatom ärmer wäre als Strophantidin, $C_{27}H_{38}O_7$. Diese beiden Verbindungen ständen also zu einander im Verhältniss wie $X < \begin{smallmatrix} H \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$ zu $X < \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$.

Strophantin und ψ -Strophantin unterscheiden sich ferner im Schmelzpunkt, der optischen Drehkraft und durch die Farbreaction mit Schwefelsäure (conc.) (siehe die Tabelle).

Sodann zeigt sich ein bedeutender Unterschied bei der Hydrolyse mit Säuren. Strophantin wird beim langsamen Erwärmen mit nur halbprocentiger Salzsäure bei 70° zerlegt, indem sich plötzlich fast die Gesamtmenge des Strophantidins in hübschen Nadelchen abscheidet. Pseudostrophantin muss dagegen mit weit stärkerer Säure (2.4 pCt. HCl nach Kohn) bis zum Sieden erhitzt werden, ehe sich Flocken des unlöslichen Spaltkörpers (ψ -Strophantidin) allmählich abscheiden. Die chemischen Eigenschaften des Strophantidins behandelt

Pseudostrophantin (Merck).

0.0003149 g pro kg Thier, auf 105 Min.

vertheilt injicirt Tod nach mehreren Stunden.

0.0005601 g pro kg Thier, auf 130 Min.

vertheilt injicirt Tod nach 170 Minuten.

0.0008 g pro kg Thier, in einer Dosis Tod nach 65 Minuten.

Pseudostrophantin (Arnaud) nach Gley.

0.00025 g pro kg Thier, in einer Dosis = letale Minimaldosis.

Zürich. Eidgenöss. Polytechnicum.

329. Franz Feist: Strophantin und Strophantidin.

[III. Abhandlung.]

(Eingegangen am 9. Juli.)

Die Studien von Fraser¹⁾ und die meinigen²⁾ auf der einen Seite und diejenigen von Arnaud³⁾, Kohn und Kulisch⁴⁾ andererseits haben mit unzweifelhafter Sicherheit ergeben, dass unter der Bezeichnung Strophantin zwei total verschiedene Verbindungen in der Literatur aufgeführt werden, die durch Hydrolyse zwei ebenso verschiedene Strophantidine liefern. In der vorstehenden Abhandlung ist auf den verschiedenen Ursprung, auf die gegenseitigen Beziehungen der beiden durch ihre toxische und therapeutische Wirkung so interessanten Herz- und Pfeil-Gifte näher eingegangen worden; hier möchte ich meine in den letzten vier Jahren erzielten Resultate zusammenfassen, die sich auf das eine — von *Strophantus Kombé* stammende — beziehen, während die Untersuchung des anderen in das Arbeitsgebiet von Arnaud bzw. Kohn und Kulisch verabredetermassen fiel.

Um in der Folge jeglicher Verwechslung vorzubugen, ist es nothwendig, getrennte Bezeichnungen für die verschiedenen Substanzen einzuführen, und da es recht und billig ist, die Namengebung des ersten Autors beizubehalten, so ist der Name Strophantin dem zuerst von Fraser beschriebenen und chemisch charakterisirten Glycosid aus den Samen der jetzt wieder *Strophantus Kombé* genannten Apocynaceenart zu belassen. Das hydrolytische Spaltproduct desselben

¹⁾ Pharm. Journ. 16, 109 (1885); 18, 6, 69 (1888); 19, 660 (1889); 20, 328 (1889) und Monography, Edinburgh 1887.

²⁾ Vorl. Mittheilung, diese Berichte 31, 534.

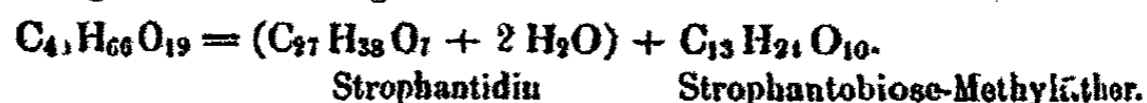
³⁾ Compt. rend. 107, 181, 1162.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 514; Wiener Monatsh. 19, 385.

benannte ebenfalls schon Fraser Strophantidin. Auf diese Substanzen beziehen sich auch meine Untersuchungen. Für das von Arnaud und von Kohn und Kulisch bearbeitete Glycosid, mit welchem Strophantin (Merck) identisch ist, und sein Spaltungsproduct schlage ich die Bezeichnungen Pseudostrophantin (ψ -Strophantin) und Pseudostrophantidin (ψ -Strophantidin) vor und benutze sie hinfert.

Die von allen Bearbeitern beider Strophantine gemeldeten unangenehmen Erfahrungen bei der Ermittlung der Zusammensetzung der Verbindungen, beruhend auf deren Fähigkeit, mehrere Hydrate zu bilden, das Krystallwasser beim Trocknen nicht völlig, ohne beginnende Zersetzung, zu verlieren, dann die Hygroskopicität der getrockneten Substanz, die durch all' diese Umstände bedingte Unsicherheit in den Molekulargewichtsbestimmungen machen es ganz unmöglich, aus Letzteren und aus Analysen die Bruttoformeln der Glycoside abzuleiten, denn es lassen sich jeweils eine ganze Reihe solcher Formeln aufstellen. Und mehr noch: auch das Studium des hydrolytischen Zerfalles führt beim Strophantin an sich noch nicht zu eindeutiger Bestimmung seiner Zusammensetzung, denn für das eine Spaltproduct — das Strophantidin — gilt Wort für Wort das oben Gesagte in gleichem Umfange. Erst die Erforschungen der Veränderungen des Strophantidins in mehreren Reactionsreihen ermöglichten es, jetzt mit Sicherheit Formeln für Zusammensetzung und Zerfall des Strophantins zu geben. Demgemäss wird es verständlich, dass die in der vorläufigen Mittheilung unter allem Vorbehalt vorgeschlagenen Formulierungen der darin aufgezählten Verbindungen durch die seither gewonnenen Resultate Abänderungen erfahren haben.

Dem Strophantin (in wasserfreiem Zustand) gebührt die Formel $C_{40}H_{66}O_{19}$. Bei der Hydrolyse, mittels halbprocentiger Salzsäure, zerfällt dasselbe schon bei 70—75° in Strophantidin, welches sich als Krystallmehl abscheidet, und ein complicirt gebautes Kohlehydrat¹⁾ gemäss folgender Gleichung:



Diese Gleichung entspricht auch dem quantitativen Ergebniss an Spaltproducten.

Die Formel des Strophantidins selbst gründet sich vornehmlich — neben den Analysendaten — auf drei Umsetzungen, nämlich auf

1. die Gewinnung des wasserfreien Strophantidins auf dem Umweg über eine Methylalkohol-Verbindung desselben,
2. auf das Verhalten des Strophantidins gegen Baryt (resp. Alkali),

¹⁾ Vergl. die folgende Mittheilung.

3) auf die Oxydation des Strophantidins mittels Permanganat zu einer Säure mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Folgende Ausführungen erläutern dies:

1. Das bei der Strophantidinhydrolyse erzielte Strophantidin enthält zwei Moleküle Krystallwasser ($C_{27}H_{38}O_7 \cdot 2H_2O$). Durch Trocknen lassen sich hiervon nur $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser verjagen, sodass auf diese Art die wasserfreie Verbindung nicht unzersetzt zu erhalten ist. Schon früher wurde mitgetheilt¹⁾, dass Strophantidin bei $169-170^\circ$ schmilzt, dann aufschäumt, dann wieder erstarrt und erst bei 232° auf's Neue sich verflüssigt. In der That liegt der Schmelzpunkt des wasserfreien Strophantidins so hoch (corr. 235°), doch lassen sich grössere Mengen schwierig durch diesen Schmelzprocess erzeugen. Dies gelang erst durch sehr häufiges Umkrystallisiren der wasserhaltigen Verbindung aus Methylalkohol. Statt der aus monosymmetrisch-spheroïdischen Prismen bestehenden Krystallrosetten des Hydrats, wie sie durch ein- bis zwei-maliges Umlösen aus Methyl- oder Aethylalkohol gewonnen werden, erzielt man so schöne glänzende Einzelkrystalle von anderem Habitus²⁾, welche statt Wasser ein Molekül Krystallmethylalkohol enthalten. Sie verwittern leicht und liefern beim Trocknen das wasserfreie Strophantidin, $C_{27}H_{38}O_7$. Die Analysen desselben, zusammen mit denen der Methylalkohol-Verbindung, wiesen eindentig auf C_{27} für Ersteres hin.

2. Verhalten gegen Baryt. — Das neutrale, in Wasser, Soda und kalter Natronlauge unlösliche Strophantidin löst sich beim Kochen mit Barytwasser (oder Alkali) auf und bindet dabei ein Aequivalent Baryt (resp. 2 Aequivalente Alkali). Es findet hierbei nicht, wie früher vermuthet wurde, eine Verseifung statt, sondern das Strophantidin verhält sich wie ein Dilacton; das Barytmolekül wird anaddirt zum Baryumsalz einer zweibasischen Säure (Strophantidinsäure).

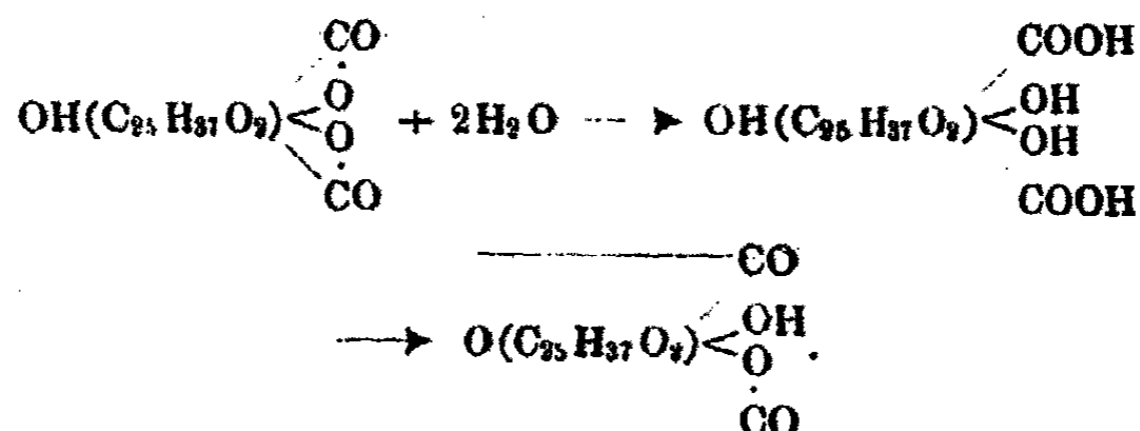


Wird angesäuert, so bleibt bei vorsichtigem Arbeiten die Lösung klar und enthält die freie Säure, $C_{27}H_{42}O_9$ (oder $C_{27}H_{40}O_8$). Erst wenn die Lösung gekocht wird, scheidet sich ein blendend weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der aber nicht Strophantidin, sondern ein Isomeres desselben ist. Getrocknet hat es die Zusammensetzung $C_{27}H_{38}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Schmp. 243° . Es ist dieselbe Verbindung, welche in der vorläufigen Mittheilung schon beschrieben wurde und unter Vorbehalt die Formel $(C_{27}H_{40}O_8)_2$ erhalten hatte. Ich nenne sie Strophantidinsäurelacton. Bei ihrer Bildung müssen die zwei Mol. Wasser [resp. $Ba(OH)_2$], die sich beim Kochen des Strophantidins mit Baryt an dieses anlagerten, eines oder beide in anderer Richtung, z. B. mit

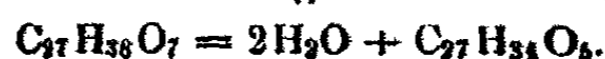
¹⁾ Vorläufige Mittheilung loc. cit.

²⁾ s. im experimentellen Theil.

Inanspruchnahme präexistirender Hydroxylgruppen — unter neuer Lactonringbildung abgespalten werden¹⁾, etwa so:



Die Rückverwandlung des Strophantidinsäurelactons in Strophantidin gelang nicht. Durch anhaltendes erneutes Kochen mit Baryt wird es vielmehr in eine, ebenfalls schon beschriebene, amorphe gelbe Verbindung unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser übergeführt, vielleicht unter Schliessung eines Xanthonringes:



Diese »gelbe Substanz« — früher $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_5$ formulirt — ist also secundär aus der weissen entstanden und heisst danach Anhydrostrophantidinsäurelacton.

Die successive Bildung des weissen und des gelben Lactons aus Strophantidin, bei welcher kein anderes Spaltproduct — weder flüchtige Säuren, noch Alkohole, Aceton oder Aldehyde — nachweisbar ist, beweist, dass beide Substanzen und das Strophantidin die gleiche Kohlenstoffatomzahl besitzen müssen.

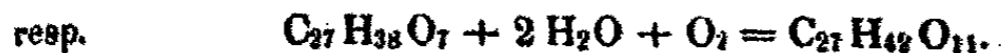
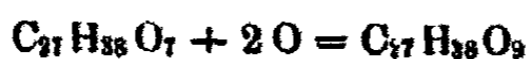
Complicirter ist der Verlauf beim Kochen des Strophantidins mit Alkali, der in der vorläufigen Mittheilung schon geschildert wurde. Man erhält beim Ausäuern sofort einen gelben Niederschlag wechselnder Zusammensetzung, in welchem das gelbe Anhydrostrophantidinsäurelacton vorherrscht, gemengt mit weissem Strophantidinsäurelacton und einem oder mehreren anderen, amorphen, und daher schwer rein zu erhaltenden, Producten weiterer Zersetzung, über die im experimentellen Theil näher berichtet ist. — Das wasserhelle Filtrat des gelben Niederschlags scheidet beim Kochen fast reines Strophantidinsäurelacton ab.

¹⁾ Die auffällige Erscheinung, dass sowohl Strophantidin als sein Isomeres beim Trocknen $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser festhaftend zurückhalten, lässt der Vermuthung Raum, dass Doppelmoleküle + H_2O vorliegen, wasserunlösliche Anhydride der wasserlöslichen Hydrate, z. B.



die aber beim Lösen in Alkohol, bei Salzbildung etc. wieder in Einzelmoleküle zerfallen. Die Molekulargewichtsbestimmungen gaben darüber keinen sicheren Aufschluss.

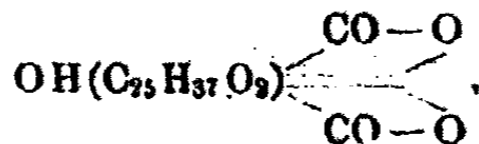
3. Die beiden Isomeren, Strophantidin und Strophantidinsäurelacton, liefern bei der Oxydation mit Permanganat in alkoholischer Lösung dieselbe zweibasische Säure, die beim Freiwerden aus ihren Salzen nur in Form von Anhydrosäuren, $C_{27}H_{40}O_{10}$, »Strophantsäuremonohydrat« resp. $C_{27}H_{38}O_9$, »Strophantsäure« beständig ist.



Daneben verläuft beim Strophantidin eine Totaloxydation unter Bildung von Oxalsäure, deren Gewicht etwa 9–10 pCt. der angewandten Substanz beträgt; d. i. etwa 1 Mol. Oxalsäure auf 2 Mol. Strophantidin.

Da die Analyse der Säure(anhydride) und namentlich ihres Silber-salzes nur eine Formel mit 27 Kohlenstoffatomen zulässt, so ergibt sich für Strophantidin und sein Isomeres dieser Minimalgehalt an Kohlenstoffatomen, wodurch Bruttoformeln mit 24 und 26 Kohlenstoffatomen im Molekül, die sich aus den Analysenzahlen dieser Substanzen rechnerisch ebenfalls ableiten lassen, ausser Betracht fallen.

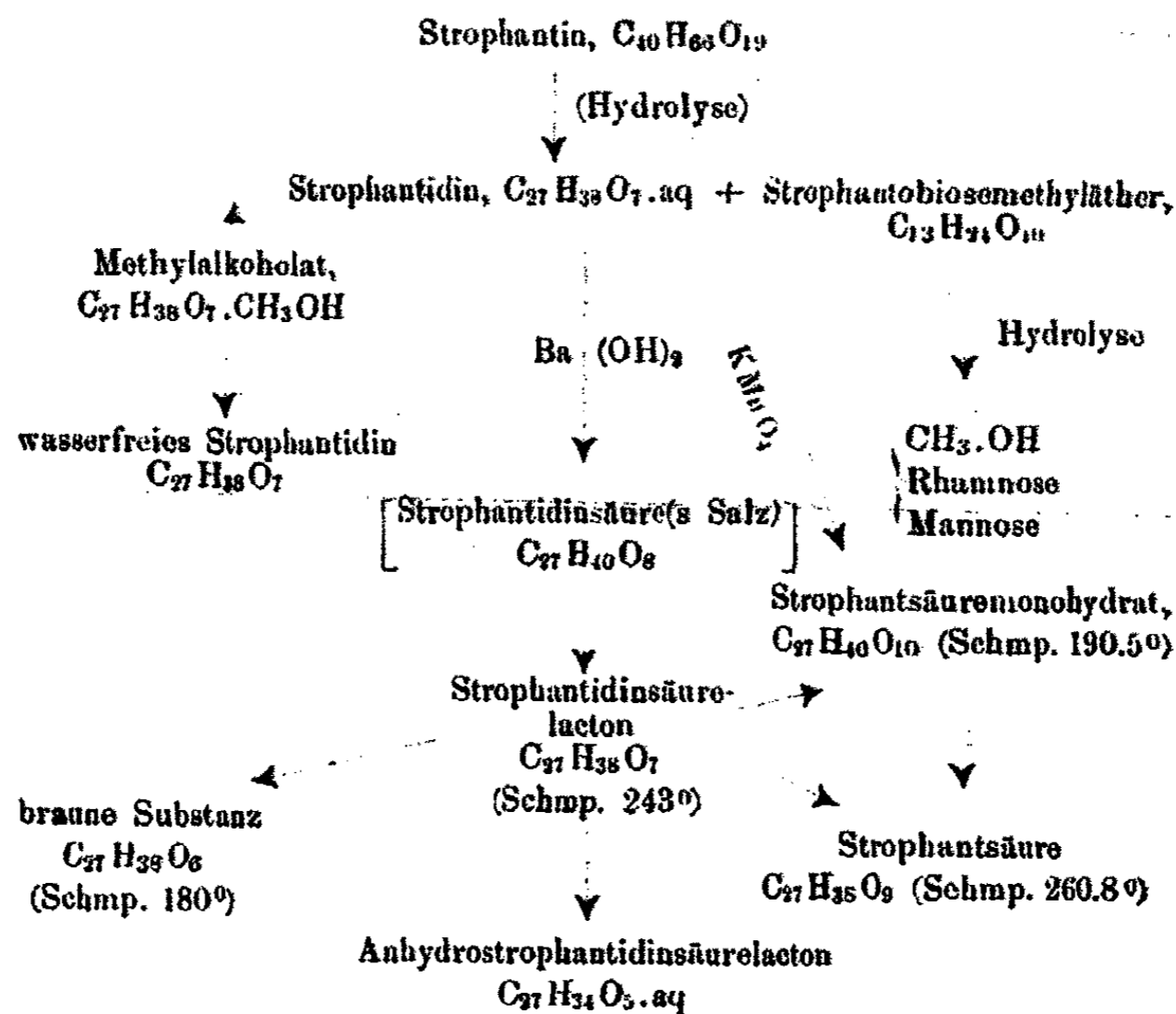
Zusammengehalten mit den Schlüssen sub 1. und 2. ergibt sich demgemäss, dass das Kohlenstoffskelett des Strophantidins in seinen durch Baryt-(Alkali-)Wirkung erzielten Derivaten, sowie in dem gemeinsamen Oxydationsproduct intact enthalten ist. So leicht auch das Strophantidin chemischen Umwandlungen zugänglich ist — leider oft unter Bildung amorpher Producte —, so resistent ist sein Kohlenstoff-skelett. Erinnt man sich, dass stark eingreifende Reactionen (Zinkstaubdestillation, Erhitzen mit Jodwasserstoff) totalen Zerfall bewirken und keinen Anschluss über die Muttersubstanz des Strophantidins geben, ferner dass die Oxydation mit Chromsäure bisher lediglich Benzoesäure ergeben hat, so lässt sich bis jetzt die Strophantidinformel nur auflösen in



und erst weiteren Versuchen muss es vorbehalten bleiben, durch Sprengung des Kerns ($C_{25}H_{37}O_2$) zu bekannteren Abbauprodukten zu gelangen, die mehr Licht auf den Bau des Moleküls zu werfen gestatten. Höchst wahrscheinlich gehören die beiden Sauerstoffatome des Kerns auch Hydroxylgruppen an, ausserdem muss derselbe mindestens einen Benzolkern und die Gruppe $CH=CH$ enthalten, die bei der Oxydation mit Permanganat in $C(OH).C(OH)$ der Strophantsäure übergeht.

Nachstehendes Schema soll eine Uebersicht über die besprochenen Umwandlungen des Strophantins ermöglichen. Die Besprechung einer

Reihe anderer Umsetzungen und deren Producte bleibe dem experimentellen Theile vorbehalten.



Experimenteller Theil.



Den früher nur in knapper Form gegebenen Daten lasse ich jetzt eingehendere Angaben folgen.

Das weisse, in Wasser sehr leicht zu einer klaren, ganz schwach opalisirenden Flüssigkeit lösliche Strophantin, wie es mir aus der Fabrik geliefert wurde, stellt ein feines Krystallmehl dar und enthält Wasser in wechselnder Menge. Wird es bei $100-105^\circ$, oder auch nur über Schwefelsäure getrocknet, so zieht es mit Begierde wieder Feuchtigkeit an, ohne sein Aussehen zu ändern. Es ist daher nicht leicht, zu sagen, welcher Betrag des Gesamtwassers auf absorbirte Feuchtigkeit, welcher auf Krystallwasser zu setzen ist. Ich trocknete das Präparat, wie es aus der Flasche kam, successive über ausgeglühtem Seesand, über Schwefelsäure und bei $100-105^\circ$ jeweilen zur Constanz. Die Analysendaten wurden auf wasserhaltige und auf getrocknete Verbindung berechnet. Schmp. (getrocknet) 170° .

| | |
|--------------------------------------|--|
| Berechnet auf $C_{40}H_{66}O_{19}$. | C 56.47, H 7.76, H_2O —, CH_3O 3.64. |
| » » $C_{40}H_{66}O_{19} + H_2O$. | » 55.29, » 7.83, » 2.07, » — |
| » » $C_{40}H_{66}O_{19} + 2H_2O$. | » 54.17, » 7.90, » 4.06, » — |
| » » $C_{40}H_{66}O_{19} + 3H_2O$. | » 53.09, » 7.96, » 5.97, » — |
| » » $C_{40}H_{66}O_{19} + 4H_2O$. | » 52.06, » 8.02, » 7.81, » — |

Gefunden: bezogen auf lufttrockne Substanz:

| | |
|------------------------------|--|
| C 52.97, 53.11, 53.54, 53.19 | } entsprechend dem Hydrat mit 3 H_2O . |
| H 7.42, 7.77, 7.86, 7.20 | |
| C 54.10, 54.25, 54.30 | } entsprechend dem Hydrat mit 2 H_2O . |
| H 7.60, 7.49, 7.34 | |

Gefunden in getrockneter Substanz:

| |
|-------------------------------|
| C 55.98, 56.48, 56.16, 56.07. |
| H 6.99, 7.18, 7.58, 7.71. |

Methoxylbestimmung: Subst. bei 110° getrocknet, wobei Gewichtsabnahme von 7.48 pCt. (entsprechend 4 H_2O).

0.3042 g Subst.: 0.0841 g AgJ, entsprechend 3.64 pCt. CH_3O .

Die Molekulargewichtsbestimmungen lassen sich nur in Wasser ($c = 18.9$) kryoskopisch ausführen und liefern sehr unsichere Resultate: ber. $C_{40}H_{66}O_{19} = 850$.

1. Angewandt lufttrocknes Strophantin(hydrat) in Pastillen:

| | | | |
|------------------|------------------|---------|----------------|
| Subst. 0.0956 | Depression 0.030 | M 572.8 | |
| 0.2520 | 0.069 | 656.0 | |
| 0.3997 | 0.089 | 806.8 | (Mittel 678.5) |
| Wasser: 10.52 g. | | | |

2. Strophantin, monatelang über Schwefelsäure getrocknet, hygroskopisches Pulver:

| | | | |
|------------------|------------------|---------|----------------|
| Subst. 0.3155 | Depression 0.079 | M 614.1 | |
| 0.6598 | 0.150 | 655.3 | |
| 1.2178 | 0.249 | 752.1 | (Mittel 680.8) |
| Wasser: 12.29 g. | | | |

Eine wässrige Lösung des Strophantins von 10.864 pCt. Gehalt besass das spec. Gewicht 1.02714. Dieselbe auf's Doppelte verdünnt, also 5.432-procentig, drehte im Schmidt-Haensch'schen Apparat schwach nach rechts, doch war die genaue Einstellung sehr schwierig: im Mittel 3.3 Theilstriche; woraus sich berechnet

$$[\alpha] = + 10.12^\circ.$$

Strophantin färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure sofort tief-smaragdgrün, beim Stehen an der Luft wird die Probe missfarbig. Fehling'sche Lösung wird selbst in der Wärme durch Strophantin nicht reducirt.

Ich habe davon abgesehen, Acylderivate des Strophantins herzustellen, da deren analytische Daten keinen Aufschluss über die Molekulargrösse des Strophantins liefern können.

Hydrolyse. Wird Strophantin mit der fünffachen Menge halbprocentiger Salzsäure ($\frac{2}{1}$ -norm. 15-fach verdünnt), in ein kaltes Wasserbad eingesenkt und langsam erwärmt, so ist bei 30° etwa Alles klar gelöst. Plötzlich zwischen 70 und 75° erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit feinen Nadelchen ausgeschiedenen Strophantidins, die sich rasch absetzen. Durch geeignetes Umschwenken vermeidet man eventuell, dass sich dasselbe als dicke Oelschicht, die dann unzersetztes Strophantin einschliesst, zu Boden setzt. Nachdem die Temperatur einige Zeit auf $75-80^{\circ}$ gehalten worden ist, kühlt man, filtrirt das Strophantidin ab, welches, mit etwas Aether nachgewaschen, ein völlig weisses Krystallmehl darstellt. Das Filtrat scheidet bei nochmaligem Erwärmen auf $75-80^{\circ}$ meist nur noch sehr geringe Mengen desselben Productes aus. Ein Erhitzen bis zum Sieden ist nachtheilig, es bilden sich dabei leicht Harze. Das wasserklare salzsaure Filtrat des Strophantidins enthält den Spaltzucker, über dessen Gewinnung und Eigenschaften die nächste Mittheilung handelt. Die Ausbeute an Strophantidin (+ $2 \text{ H}_2\text{O}$) beträgt etwa $50-52$ pCt.; nach der eingangs gegebenen Zerfallsgleichung des Strophantins (3 aq) wären $56-57$ pCt. zu erwarten.

Strophantidin(hydrat),

so wie es bei der Hydrolyse entsteht, ist früher schon ziemlich eingehend beschrieben worden. Es ist krystallwasserhaltig und behält dasselbe auch beim ein- bis zwei-maligen Umkrystallisiren aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol bei. Durch Erwärmen ist das Wasser nicht gänzlich zu entfernen, etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser bleibt festhaftend darin. Das soweit getrocknete Präparat nimmt, wie das Strophantin, gierig Wasser aus der Luft auf, ohne zu zerfliessen. Es schmilzt bei $169-170^{\circ}$, schäumt bei 176° auf, erstarrt beim Erkalten und schmilzt dann erst bei 232° . Strophantidin ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Aether, Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin. Aus Methylalkohol krystallisirt es in schönen, glänzenden Prismen, die häufig zu strahligen Krystallwarzen vereinigt sind. Hr. Dr. Riva in Mailand hatte die grosse Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu messen und optisch zu prüfen: Er berichtet Folgendes:

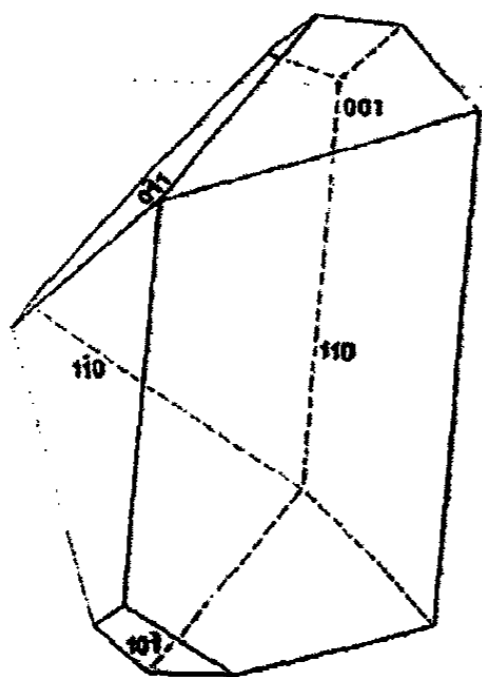
Krystallsystem: monoklin; sphenoidische Klasse (monoklin hemimorph).

$$a : b : c = 1.1275 : 1 : 1.1179.$$

$$\beta = 70^{\circ} 52'.$$

Beobachtete Formen $\{001\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{101\}$, $\{0\bar{1}1\}$.

| | Beobachtet | Berechnet |
|---------------|------------|-----------|
| (110) : (110) | 93° 27' | — |
| (110) : (001) | 77° 2' | — |
| (001) : (101) | 54° 35' | — |
| (001) : (011) | 46° 55' | 46° 49' |
| (110) : (011) | 46° 56' | 46° 43' |
| (101) : (011) | 66° 36' | 66° 38' |
| (101) : (110) | 66° 33' | 66° 37' |
| (110) : (011) | 67° 45' | 67° 47' |
| (011) : (011) | 86° 18' | 86° 22' |



Strophantidin

Die Krystalle des Strophantidins sind optisch zweiachsig mit deutlicher horizontaler Dispersion.

Zeichen der Doppelbrechung: negativ.

Die optische Axe geht durch die Symmetrieaxe.

Die Aetzfiguren auf (001) bestätigen die Angehörigkeit der Krystalle zur angegebenen Klasse.

Sonderbar ist die Aehnlichkeit zwischen den Winkeln

$$(110) : (011) = 46^{\circ} 45' \text{ und}$$

$$(001) : (011) = 46^{\circ} 49'$$

$$(\bar{1}01) : (011) = 66^{\circ} 38' \text{ und}$$

$$(\bar{1}01) : (\bar{1}10) = 66^{\circ} 37'$$

$$(110) : (\bar{1}10) = 86^{\circ} 28' \text{ und}$$

$$(011) : (011) = 86^{\circ} 22'.$$

Trotzdem lassen die optischen Eigenschaften (Zweiachsigkeit und horizontale Dispersion) keinen Zweifel über die Angehörigkeit zum monoklinen System. Der Habitus der Krystalle ist constant: in mehr als 50 gut ausgebildeten Krystallen habe ich immer dieselbe Combination und gleichen Habitus beobachtet. Wie aus diesem zu vermuthen, ist Strophantidin optisch-activ. Leider kann ich nicht mit Genauigkeit die Grösse des Drehungsvermögens angeben, sondern nur sagen, dass 0.5 g Strophantidin, in etwa 20 ccm Methylalkohol gelöst, um 4–5° nach links dreht. Diese Beobachtung hat auch Prof. Brugnatelli in Pavia wiederholt und die gleiche Stärke der Drehung gefunden.*

Ich habe späterhin eine Lösung von 0.5043 g Strophantidin (luft-trocken) zu 25 ccm in Methylalkohol gelöst, auf ihre Drehkraft im Schmidt-Haensch'schen Halbschattenapparat im 2 dm-Rohr geprüft und eine Ablenkung von 5.3 Theilstrichen (Mittel aus 12 Ablesungen) aber nach rechts, beobachtet, woraus sich berechnet:

$$[\alpha]_D = + 45.45^{\circ}.$$

Die Analysenzahlen des lufttrocknen Strophantidins passen am besten auf die Formel: $C_{27}H_{38}O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Schon durch Verweilen über ausgeglühtem Sand lässt sich indessen $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser entfernen; ein und zwei Mol. Wasser lassen sich successive im Schwefelsäure-exsiccator oder bei $110-125^\circ$ verjagen. Dann besitzt es die Zusammensetzung $C_{27}H_{38}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$.

| | | |
|---|----------|---------|
| Berechnet: $C_{27}H_{38}O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$: | C 62.42, | H 8.28, |
| $C_{27}H_{38}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$: | * 63.53, | * 8.23, |
| $C_{27}H_{38}O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$: | * 64.67, | * 8.18, |
| $C_{27}H_{38}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$: | * 67.08, | * 8.07, |
| $C_{27}H_{38}O_7$: | * 68.35, | * 8.01. |

Gefunden für lufttrockne Substanz:

| | | | |
|---|-------|-------|-------|
| C | 62.76 | 62.20 | 62.4. |
| H | 8.04 | 7.75 | 7.74; |

über Sand getrocknet:

| | | |
|---|-------|--------|
| C | 63.19 | 63.69. |
| H | 8.19 | 8.28; |

über H_2SO_4 getrocknet:

| | | | |
|---|-------|-------|--------|
| C | 64.01 | 64.27 | 64.72. |
| H | 7.95 | 8.13 | 7.67; |

bei $110-125^\circ$ getrocknet:

| | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|--------|
| C | 65.89 | 66.39 | 66.54 | 66.95 | 66.66. |
| H | 7.86 | 8.07 | 8.02 | 8.09 | 7.66. |

Bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel ergaben 0.2237 g Strophantidin 0.00149 g Jodsilber, das entspricht 0.67 pCt. CH_3O , beweist also die Abwesenheit der Methoxylgruppe.

Das hartnäckige Haften von einem halben Molekül Wasser am Strophantidin lässt — zumal dieselbe Erscheinung bei dem später zu besprechenden Isomeren des Strophantidins auftritt — die Annahme discutabel erscheinen, ob nicht etwa für getrocknetes Strophantidin die doppelte Molekulargrösse $C_{54}H_{76}O_{14} + H_2O = C_{54}H_{78}O_{13}$ anzunehmen wäre, und sich aus dem Hydrat mit 2 Wassern gemäss der Gleichung $2(C_{27}H_{38}O_7 \cdot 2H_2O) = 3H_2O + C_{54}H_{78}O_{13}$ bilde. Bei allen Umsetzungen (Lösung in Alkohol, Salzbildung etc.) müsste indess die Molekülverbindung leicht gesprengt werden. Die Frage kann durch die ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen nicht beantwortet werden, da diese je nach den benutzten Lösungsmitteln sehr widersprechende Resultate ergaben.

1. Siedemethode. Lösungsmittel Alkohol: $c = 11.50$.

| | | | |
|----------|----------|------------|---|
| Substanz | 1.7763 g | d 0.074" | M = 440.6 |
| | 2.1747 " | 0.080" | 498.98 |
| | 2.5530 " | 0.096" | 488.15 |
| Alkohol | 62.65 " | | Mittel 475.9 entspricht $C_{27}H_{38}O_7 = 474$. |

2. Siedemethode. Lösungsmittel Aethylenbromid; $c = 63.2$.

| | | | |
|----------|----------|-----------------|---------|
| Substanz | 0.1358 g | Δ 0.063° | M = 210 |
| | 0.4929 » | 0.168° | 287 |

Mittel 248 entspricht dem halben Mol.

3. Gefriermethode. Lösungsmittel Naphtalin; $c = 70$.

| | | | |
|----------|--------|-------------|-----------|
| Substanz | 0.5237 | Diff. 0.42° | M = 733.5 |
|----------|--------|-------------|-----------|

entspricht fast dem doppelten Molekulargewicht.

Von den mannigfachen Formeln, welche die Strophantidinanalysen zu berechnen gestatten, ist die Auswahl auf $C_{27}H_{33}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ gefallen, da es — wie im theoretischen Theil auseinandergesetzt ist — durch Zufall gelang, auf einem Umwege das

wasserfreie Strophantidin

zu gewinnen. Als eine Strophantidinmenge zum vierten Mal aus Methylalkohol umkrystallisirt wurde, erschienen, statt der gewohnten rosetten- oder warzen-artig gruppirtten Prismen, farblose glänzende Einzelkrystalle mit stumpferen Winkeln von ganz anderem Aussehen, deren Schmelzpunkt bei 229.5—230° lag. Sie lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellrother Farbe, die allmählich in Grün überging. — Nachdem einmal solche Krystalle erhalten waren, liess sich das gewöhnliche Strophantidin durch Impfen der methylalkoholischen Lösung rascher in die neue Modification verwandeln. An der Luft verwittern die glänzenden Krystalle schnell, werden milchig und entzogen sich dadurch bisher der goniometrischen Messung.

Es wurden sowohl ganz frische, eben der Lösung entnommene und rasch abgepresste Krystalle analysirt, als auch bei 100° getrocknete. Die getrocknete Substanz ist stark elektrisch und schmilzt bei 235°; sie enthält keine Methoxylgruppe, während die frischen Krystalle eine solche in Form von Krystall-Methylalkohol enthalten.

a) Frische Krystalle:

| | | | |
|-------------------------------|--|---------------|---------------------------|
| $(C_{27}H_{33}O_7 + CH_3.OH)$ | Ber. C 66.40, | H 8.30, | CH ₃ .OH 6.32. |
| | Gef. » 65.91, 66.34, | » 8.45, 8.30. | |
| | Durch Gewichtsvorlust: CH ₃ .OH | 7.51, 7.55. | |
| | Durch CH ₃ O-Bestimmung: » | 7.48. | |

b) Bei 100° getrocknete Krystalle:

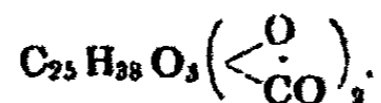
| | | |
|-------------------|-----------------------------|---------------------|
| $C_{27}H_{33}O_7$ | Ber. C 68.35, | H 8.01. |
| | Gef. » 68.48, 68.48, 68.00, | » 8.03, 7.98, 8.05. |

Molekulargewichtsbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz, nach Landsberger in Alkohol. $c = 11.5$. Alkohol: 8.1336 g. Subst.: 0.3364 g. $\Delta = 0.089°$. M = 534. Ber. M 474.

Die Mutterlauge der methylalkoholhaltigen Krystalle hinterlässt beim Verdunsten einen hellen, glasartigen, spröden Rückstand, der zu weissem Pulver zerreiblich ist. Bei 100—105° schmilzt dies unter Aufschäumen; nach dem Trocknen (bei 90°) liegt der Schmelzpunkt

bei 150—152°. Dasselbe Glas entsteht nun jedes Mal nebenbei auch, wenn die vorbeschriebenen glänzenden Krystalle auf's Neue umkrystallisirt werden, und ist das einzige Product, wenn die methylalkoholische Lösung in der Wärme eingedampft wird. Es stellte sich nun heraus, dass das glasige Product, noch nach dem Trocknen bei 90°, methoxylhaltig ist (gef. 5.58 pCt. CH₃O) und zwar haftet die Gruppe ziemlich fest; denn beim Zeisel'schen Versuch entsteht der Jodsilberniederschlag erst ziemlich spät, nach längerem Erhitzen. Es muss also der Methylalkohol in gewissem Grade chemisch auf das Strophantidin einwirken, während er in den Krystallen nur als Krystallalkohol enthalten ist. Vermuthlich addirt das Strophantidin, ein Dilacton, theilweise Methylalkohol, unter Lösung der Lactonbindung an. Das Product ist schon in kaltem Barytwasser löslich, ebenso in Ammoniak. Es gelingt nur durch öfter wiederholte Behandlung des in Alkohol gelösten Glases mit Wasserdampf, dasselbe in Strophantidin(hydrat), Schmp. 169—170°, zurückzuverwandeln. Ein Theil bleibt dabei stets (als Strophantidinsäure) in Wasser gelöst, was obige Vermuthung stützt. Aus den angeführten Thatsachen erhellt, dass die Molekulargewichtsbestimmung des Strophantidins in Alkohol keine scharfen, einwandfreien Resultate liefern kann.

Das Strophantidin ist ein neutraler, in Wasser und Sodalösung unlöslicher, dagegen in Alkalien und Barytwasser, in der Wärme, löslicher Körper, und zwar verhält er sich dabei wie ein Dilacton (s. weiter unten)¹⁾. Dadurch ist die Bindungsart von vieren seiner sieben Sauerstoffatome im Molekül aufgeklärt. Die Formel C₂₇H₃₈O₇ ist aufzulösen einstweilen in



Bekanntlich (s. vorläufige Mittheilung) verbindet es sich nicht mit Phenylhydrazin, enthält also keine Carbonylgruppe, dagegen aber Hydroxylgruppen, indem es sich sowohl mittels Benzoylchlorid als Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung in Derivate überführen lässt, die indessen nur als unlösliche, amorphe und nicht sicher reine Substanzen erhalten werden konnten. Das Benzolsulfoderivat wird aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit erst durch Schwefelsäure in weissen Flocken gefällt, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 163° zeigten. — Auch beim Acetyliren mittels Natriumacetat und Eisessig, sowie beim Benzoyliren in Pyridinlösung können keine charakteristischen Producte erzielt werden.

Da bei der Oxydation des Strophantidins mit Permanganat oder Chromsäure u. A. Essigsäure entsteht, wurde mittels der Lieber-

¹⁾ Die abweichende Vermuthung, in der vorläufigen Mittheilung (diese Berichte 31, 589), es sei ein Ester, ist demgemäss zu corrigiren.

mann'schen Methode¹⁾ auf Acetylgruppen, jedoch vergeblich, gefahndet. Es entstand keine Essigsäure; das Strophantidin hatte sich fast ganz in einen amorphen, bei etwa 320–325^o schmelzenden Körper verwandelt.

Verhalten des Strophantidins gegen Barythydrat.

In überschüssigem Barytwasser löst sich Strophantidin leicht bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe²⁾. Kühlt man ab und säuert mit der berechneten Menge Salzsäure an, so entfärbt sich die Flüssigkeit, bleibt aber klar. Wird nun einige Zeit zum Sieden erhitzt, so scheidet sich in reichlicher Menge (ca. 42 pCt. des angewandten Strophantidins) eine weisse, krystallinische Substanz ab; nach dem Erkalten wird filtrirt, das Filtrat liefert bei wiederholtem Kochen höchstens nur noch sehr geringe Mengen der Abscheidung. — Wird statt des Kochens die Wasserdampfdestillation angewandt, so erhält man ein nur ganz schwach saures Destillat, welches weder Ameisensäure noch Essigsäure enthält, im geringen Grade die Jodoformreaction und mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin nur eine schwache Trübung giebt. Demgemäss ist weder eine flüchtige Säure, noch ein Aldehyd oder Keton in irgendwie erheblicher Weise abgespalten worden, höchstens Spuren in Folge secundärer Prozesse.

Der Destillationsrückstand bezw. das Filtrat der weissen, krystallinischen Abscheidung ist noch reich an organischer Substanz, die beim directen Eindampfen, allerdings als brauner, zäher Syrup, zurückbleibt. Durch Anrühren mit kaltem Wasser wird er fest und stellt nach dem Trocknen ein gelbliches Pulver dar, das sich sehr leicht in kaltem Alkohol löst. Durch Wasser wird es wieder harzig daraus gefällt. Dies Pulver ist ein Gemisch der zuerst erwähnten weissen Substanz mit einem gelben, secundären Umwandlungsproduct derselben. Kocht man die nicht krystallisirten Producte auf's Neue einige Zeit mit Barytwasser, so bleibt stets ein schwer lösliches Baryumsalz zurück, welches beim Zerlegen eine gelbe, saure Fällung liefert. Die löslichen Baryumsalze des Filtrats ergeben mit Säure eine hellgelbliche Fällung, deren Menge bei öfterer Wiederholung des ganzen Verfahrens mit Baryt stets geringer wird. Aus den Filtraten dieser hellgelben Fällungen sind durch Kochen jedesmal noch geringe Mengen »weisser Substanz« abscheidbar. Es sind also im Wesentlichen aus Strophantidin mit Baryt zwei Verbindungen entstanden:

¹⁾ Diese Berichte 17, 1680.

²⁾ Titration mit $\frac{1}{10}$ -N.-Baryt: 0.3905 g (bei 110^o getrocknet) verbrauchten 16.94 ccm. Ber. auf Mol.-Gew. 474 als zweibasisch 16.5 ccm.

1. eine krystallinische, weisse, leicht rein zu erhaltende, als Hauptproduct (s. Strophantidinsäurelacton) und

2. eine amorphe, schwefelgelbe, gemischt mit Ersterer, die schwer ganz rein isolirbar ist und durch fortgesetzte Barytwirkung aus Ersterer entsteht (s. Anhydrostrophantidinsäurelacton).

Dieselben beiden Verbindungen entstehen bei dem, chronologisch früher studirten, Behandeln des

Strophantidins mit Alkali,

nur wächst hier die relative Menge des gelben Reactionsproductes mit der Menge des Alkaliüberschusses rascher an und überwiegt leicht die der weissen Substanz, und ausserdem machen andere secundäre Körper die Entwirrung der Producte mühsamer.

Zur Neutralisation des Strophantidins in warmer Alkalilauge reichen 2 Mol. Alkali hin, wie dies eine Titration speciell darthut.

0.8182 g Strophantidin, bei 110° getrocknet, wurden in 60.57 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge heiss gelöst und mit 47.4 $\frac{1}{10}$ -n.-Salzsäure zurücktitrirt. Verbrauch zur Neutralisation 13.17 ccm. Ber. auf das zweibasische Mol.-Gew. 474:13.63 ccm.

Zu rascher, bequemer Lösung des Strophantidins ist aber ein Alkaliüberschuss erforderlich. Wird dieser möglichst gering bemessen (z. B. auf 10 g Strophantidin 2.4 g Kali [2 Mol. = 2.20] + 32 g Wasser), so fällt die berechnete Menge Mineralsäure einen dicken, weissen, gallertartigen, durch Kochen pulvrig werdenden Niederschlag aus, der also nur wenig gelbe Verbindung enthält. (Ausbeute ca. 58 pCt.) Nimmt man dagegen auf 10 g Strophantidin 20 g Kalihydrat + 80 g Wasser und kocht 1–2 Stunden unter Rückfluss, so fällt die Säure eine dicke, gelbe Gallerte, die mehr gelbe als weisse Substanz enthält, und beim Kochen des Filtrats ist fast keine weisse Substanz mehr abscheidbar.

Die durch Säure frisch gefällten Niederschläge sind in Soda löslich, also sauren Charakters; sobald sie aber getrocknet sind, geht ihnen diese Fähigkeit ab, es liegen dann die Lactone vor. Die Verarbeitung der gefällten Gemische ist verschieden, je nach ihrer Zusammensetzung und je nachdem man besonders zur weissen oder zur gelben Verbindung gelangen möchte.

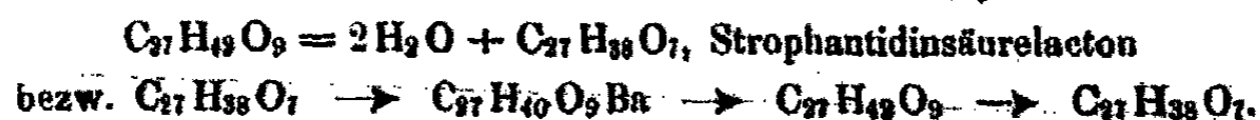
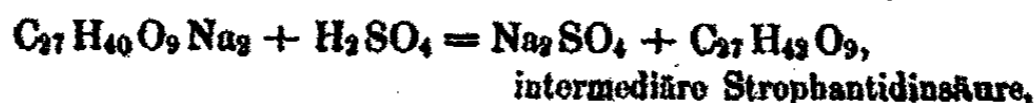
An primärem weissem Product reiche (weisse) Gemenge werden aus 40-procentigem Alkohol fractionirt umkrystallisirt und die Fractionen aus den Mutterlauge durch Lösen in Alkohol und Fällen mit concentrirter Kochsalzlösung gereinigt. (Ueber die Verarbeitung der in Alkohol löslichsten Antheile siehe weiter unten.)

Gelbe Fällungen werden vortheilhaft zuerst mit Methylalkohol behandelt, welcher die weisse Verbindung und die leicht löslichen Nebenproducte herauslöst; der gelbe Rückstand wird aus 60-pro-

centigem Alkohol gereinigt. Aus dem Filtrat der gelben Fällung erhält man durch Kochen die Hauptmenge der entstandenen weissen Substanz in nahezu reiner Form. Dieses primäre Product ist ein Isomeres des Strophantidins:

Strophantidinsäurelacton
(weisse Verbindung),

deren Bildung folgende Gleichungen verdeutlichen:



Die freie Strophantidinsäure ist in der klaren angesäuerten Baryumsalzlösung und in den Filtraten ihres durch Kochen abgeschiedenen, weissen Lactons (reinen Anhydrids) enthalten und sicher auch dem letzteren beigemischt. Das zeigt die Sodalöslichkeit der frischen Fällung und die Beobachtung, dass das weisse Rohproduct seinen Schmp. 150° (unter Aufschäumen) beim Umlösen aus verdünntem Alkohol auf 225° erhöht, dass derselbe beim Verweilen über Schwefelsäure aber allmählich wieder bis auf 195° sinken kann, je nach dem Mischungsverhältniss von Säure und Lacton. Die Entwässerung gelang auch hier durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder Ligroin. Aus Ersterem krystallisirt die Verbindung in atlasglänzenden, in kaltem Alkohol nur mässig löslichen Schuppen, die bei 243° ohne Aufschäumen schmelzen und in Soda nicht löslich sind. — Die bei 110° getrocknete Verbindung zieht, wie das isomere Strophantidin, Wasser an und ergab bei der Analyse auf $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_7 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ stimmende Zahlen:

Ber. C 67.08, H 8.07.
Gef. » 66.75, 66.63, 67.03, 66.68, » 7.92, 7.97, 7.86, 7.71.

Molekulargewichtsbestimmungen: 1. In Alkohol (c = 11.5) 14.58 g.

| Substanz | Δ | Mol.-Gew. |
|----------|----------|-----------|
| 0.2216 g | 0.025° | (707.2) |
| 0.5559 » | 0.085° | 515.8 |
| 0.7019 » | 0.115° | 481.4 |
| 1.0759 » | 0.167° | 508.1 |

Mittel 501.8, ber. 474.

2. In Alkohol (18.12 g).

| Substanz | Δ | Mol.-Gew. |
|----------|----------|-----------|
| 0.2099 g | 0.017° | 811.6 |
| 0.4277 » | 0.054° | 520.5 |
| 0.5718 » | 0.082° | 458.2 |

3. In Alkohol (nach Landsberger).

| Substanz | d | Mol.-Gew. |
|----------|--------|-----------|
| 2.2001 g | 0.042° | 602 |
| 2.7911 » | 0.065° | 498 |
| 2.7185 » | 0.068° | 459 |

4. Siedemethode in Chloroform ($c = 36.6$).

| Substanz | d | Mol.-Gew. |
|----------|--------|-----------|
| 0.1942 g | 0.073° | 328 |
| 0.3494 » | 0.125° | 344 |
| 0.4561 » | 0.172° | 348 |

CHCl₃: 29.70 g.

Mittel: 340

5) Desgl. Chloroform.

| Substanz | d | Mol.-Gew. |
|----------|--------|-----------|
| 0.1899 g | 0.064° | 355.3 |
| 0.3256 » | 0.107° | 367.9 |
| 0.4726 » | 0.158° | 369.8 |

CHCl₃: 30.56 g.

Mittel: 364.3

Es zeigt sich also wie beim Strophantidin, dass in verschiedenen Solventien verschiedene Molekularcomplexe der Verbindung vorhanden sind, und die (bei Anwendung von Alkohol) erhaltenen hohen Anfangszahlen lassen auch hier die Vermuthung zu, dass das möglichst entwässerte Product das Molekül C₅₄H₇₈O₁₅ darstellt, das bei längerer Wirkung des Lösungsmittels in das einfache Molekül C₂₇H₃₉O₇ sich spaltet.

Vom Strophantidin unterscheidet sich die Substanz, ausser durch den höheren Schmelzpunkt und das ganz andere Aussehen, durch grössere Löslichkeit in Eisessig, durch ihr Verhalten gegen conc. Salpetersäure (s. diese Berichte 31, 541) und vor allem durch eine charakteristische Reaction mit concentrirter Schwefelsäure. Sie löst sich darin mit rothgelber Farbe auf und bald umgiebt sich die Lösung mit einem sattgrünen Ring. Auf Wasserzusatz werden grünblaue Flocken gefällt. Mit Benzoylchlorid und noch weniger mit Benzolsulfochlorid lassen sich wohldefinierte Producte aus strophantidinsaurem Alkali erhalten.

Verhalten des Strophantidinsäurelactons gegen Oxydationsmittel.

5 g Strophantidinsäurelacton, in 2 Mol.-Gew. Alkali zu 1/2 L. gelöst, wurden unter Köhlen und mechanischem Umrühren tropfenweise mit 4-proc. Permanganatlösung versetzt. Nach Verbrauch von 104 cem (entsprechend 3.7 Atome Sauerstoff pro Molekül = 474) findet keine rasche Entfärbung mehr statt. Man filtrirt von Braunstein ab, der nur unbedeutende Mengen organischer Substanz enthält und entfärbt das Filtrat durch einige Schwefeldioxydblasen. Die Lösung reagirt dann

neutral. Eine Prüfung auf Oxalsäure ergab deren Abwesenheit. Man engt stark ein, säuert mit berechneter Menge Schwefelsäure an und erhält einen weissen, flockigen, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen, zusammenbackenden Niederschlag einer Säure. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, wobei stets sehr viel in Lösung bleibt, kann sie gereinigt werden, besser noch über das Natriumsalz, dessen Lösung mit Aether von Verunreinigung befreit wird. Die Natriumsalzlösung liefert mit Silber- und Mercuri-Salzen weisse Niederschläge; das Calcium- und Baryum-Salz sind leicht löslich. Im Ganzen ist die Reinigung dieser Säure recht verlustreich, und es war eine wesentliche Erleichterung, als sich herausstellte, dass dieselbe Säure direct aus dem Strophantidin erhalten werden kann, statt aus dem so kostbaren Strophantidinsäurelacton. Sie wird dementsprechend bei der Oxydation des Strophantidins besprochen werden. — Neben der Säure entstehen in geringer Menge neutrale, z. Th. mit Wasserdampf flüchtige, terpenartig riechende Substanzen.

Verhalten des Strophantidinsäurelactons gegen Barythydrat.

Die Vermuthung, dass die neben Strophantidinsäurelacton, aus Strophantidin und Alkali oder Baryt erhaltene gelbe Substanz sich secundär aus jenem bilde, wurde durch directe Umwandlung reinen Strophantidinsäurelactons (0.5 g) in die gelbe Verbindung durch anhaltendes Kochen (6–7 Stunden) mit (20 ccm) gesättigter Barytlösung bestätigt. Es scheidet sich ein schwer lösliches, gelbes Baryumsalz ab, das, mit Salzsäure zerlegt, eine gelbe Fällung (Schmp. 285°) liefert. Das Filtrat des Baryumsalzes giebt mit Salzsäure in der Kälte eine geringe zweite Abscheidung, deren Filtrat bei Siedehitze kaum mehr >weisse Substanz< abscheidet. Die Umwandlung ist also nahezu quantitativ, doch enthält die gelbe Verbindung meist noch Spuren der weissen. Ich nenne die gelbe Verbindung:

Anhydrostrophantidinsäurelacton.

Die Analysen beziehen sich theils auf Präparate, die mit Kali, theils auf solche, die mit Baryt aus Strophantidin gewonnen waren, die beiden letzten auf Material, das aus reinem Strophantidinsäurelacton mit Baryt erhalten worden war.

Die aus gewöhnlichem oder verdünntem Alkohol umkrystallisirte Säure enthielt 3 Mol. Wasser (Schmp. 285°) oder nur 2 (Schmp. 294°). Das Wasser entweicht beim Trocknen bei 110° bis auf $\frac{1}{2}$ Mol., das wiederum sehr fest haftet. Die Substanz zieht dann hygroskopisch Wasser an. Die getrocknete Substanz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 345° (corr.).

| | |
|---|---|
| Ber. für (C ₃₇ H ₃₄ O ₆ + 1/2 H ₂ O). | Gefunden (getrocknete Substanz). |
| C 72.48. | 71.95, 72.40, 72.54, 72.94, 72.21, 71.76. |
| H 7.83. | 7.22, 8.12, — 7.51, 7.12, 7.28. |
| 8 Mol. H ₂ O: Ber. 10.97. | Gef. 11.22, 11.24. |
| 2 Mol. H ₂ O: Ber. 7.59. | Gef. 6.6, 6.5, 7.16. |
| Molekulargewichtsbestimmung; Siedemethode in Alkohol (15.92 g). | |
| Subst. 0.1580 g. / 0.023. | M 496. (Mittel 469. |
| 0.3884 g. 0.063. | 443. (Ber. 438. |

Die Eigenschaften der Verbindung sind bereits früher beschrieben (diese Berichte 31, 539) nur die Formel und Deutung der Substanz ist entsprechend zu corrigiren. An sich neutral und unlöslich in Natriumcarbonat, verbraucht sie zur Lösung 1 Mol. Alkali beim Erwärmen.

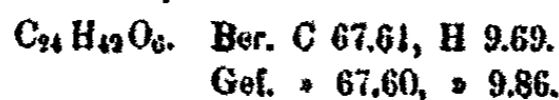
0.1888 g in 34.12 ccm 1/10-Norm. NaOH gelöst und mit 30.2 ccm HCl zurücktitirt. Einstellung unscharf, sowohl mit Lakmus als Phenolphthalein, wegen der gelben Farbe der Lösung. Verbrauch 3.9 ccm 1/10-Norm. ber. auf Mol.-Gew. 438 (einbasisch): 4.31 ccm.

Da die Verbindung demgemäss das Lacton einer einbasischen Säure ist, so muss bei ihrer Bildung aus Strophantidinsäure(dilacton) die Abspaltung der Wassermoleküle so erfolgt sein, dass die eine Carboxylgruppe dabei etwa unter Schliessung eines (Xanthon?) Ringes in Mitleidenschaft gezogen wird und durch Alkali nicht wieder hergestellt werden kann.

Alkalische Benzoylirung ebenso wie Oxydationsversuche mit Brom und Natronlauge und mit alkalischem Permanganat führten nur zu amorphen, nicht weiter bearbeiteten Producten (vergl. vorl. Mittheilung).

Kalischmelze: 2 g Anhydrostrophantidinsäurelacton wurden mit 6 g Kali und 12 g Wasser eingedampft, die braune Masse dann im Oelbad eine Stunde auf 250° erhitzt, wobei sie sich erst aufbläht, dann ruhig fliesst. Aus der dunkelbraunen, wässrigen Lösung der Schmelze fällt Kohlensäure nichts aus. Eine Probe der alkalischen Lösung kuppelt mit diazosulfanilsaurem Natrium unter Rothfärbung. Eine andere giebt an Aether einen hellbraunen, flockigen Körper ab, der ebenfalls kuppelt, sich mit Bromwasser trübt, mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Es haben sich also vielleicht kleine Mengen phenolartiger Körper gebildet. Phloroglucin ist nicht nachweisbar; die Reaction mit Vanillin und Salzsäure bleibt aus. Die alkalische Lösung der Schmelze, mit Essigsäure angesäuert, liefert eine dicke, schwer filtrirende Fällung. Aus dem Filtrat derselben ist nur sehr wenig organische Substanz noch isolirbar. Die mit heissem Wasser ausgewaschene Fällung scheidet sich aus heissem Alkohol rasch als hellgelbbrauner, feinkrystallinischer Niederschlag aus, weitere Mengen sind aus der Mutterlauge mittels Aether fällbar. Die Verbindung löst sich spielend in Soda, ist unlöslich in Aether, Ligroin, Chloroform,

Essigester und Aethylenbromid und schmilzt noch nicht bei 320°. Die Substanz sublimirt nicht, sondern zersetzt sich in der Hitze unter Erglimmen und Ausstossung gelber Dämpfe. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet. Dem entspricht u. A. die Formel:



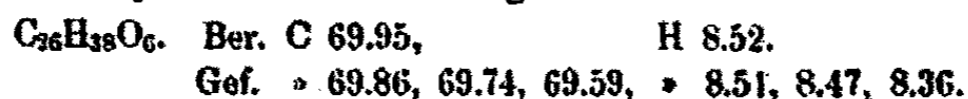
In der Kälte mit Natronlauge titirt, verbrauchen 0.2023 g: 4.28 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH, demnach ist die Verbindung eine einbasische Säure (ber. 4.74 ccm). Mit Natronüberschuss, lange gekocht und zurücktitirt, ergibt sich ein weiterer Verbrauch von 2.94 ccm, vermuthlich durch Lösung einer Lactonbindung.

Neben Strophantidinsäurelacton und Anhydrostrophantidinsäurelacton entstehen bei der Einwirkung von Alkalien auf Strophantidin in kaltem Alkohol leicht lösliche Nebenproducte, die sich in den sauren Filtraten jener ausgefallten Verbindungen, sowie, nach deren Umkrystallisiren aus Alkohol, in den alkoholischen Mutterlaugen finden. Aus Letzteren hinterbleiben sie beim Eindampfen als braune glasige Masse, die beim Verreiben mit Wasser in braunes amorphes Pulver übergeht; aus jenen sauren Filtraten gewinnt man sie am besten durch Neutralisiren, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Eindunsten und Zerlegen mit Säure.

Es hatten sich allmählich von der Verarbeitung von 30 g Strophantidin ca. 13 g solchen Productes angesammelt (Schmp. 80—95°). Nachdem es in alkalischer Lösung mit Thierkohle behandelt und dann wieder isolirt war, wurde es durch langes Kochen mit Chloroform bis auf einen geringen Rückstand gelöst. Der glasige Extract wird dann successive noch mit absolutem Alkohol und mit Methylalkohol umgelöst und resultirt dann als hellbraunes Pulver vom Schmp. 133—135°, das nach dem Trocknen (bei 110°) unter Zersetzung bei 179—180° schmilzt.

Mit etwas Wasser übergossen und gelinde erwärmt, nimmt es an Volum zu und wird hellgelb. Es schmilzt dann schon bei 100° unter Aufschäumen. Das aufgenommene Wasser entweicht im Exsiccator. (Gefunden 11.93 und 12.29 pCt.).

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.



Molekulargewichts-Bestimmungen in Chloroform ($c = 36.6$). Ber. 446.

| | | |
|-----------------------------|---------------|-------------|
| Sbst.: 0.1749 g | \int 0.039° | M = 476 |
| » 0.3177 » | \int 0.086° | » = 393 |
| » 0.4330 » | \int 0.112° | » = 411 |
| CHCl ₃ : 34.41 » | | Mittel 426. |

Die Bildung dieser Verbindung, deren Studium nicht weiter verfolgt wurde, hat man sich zu denken im Sinne der Gleichung:

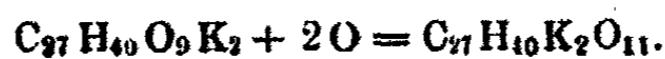


Solche Kohlenoxydspaltung hat Kiliani in analoger Weise bei Alkaliwirkung auf Digitogensäure¹⁾ constatirt.

Oxydation des Strophantidins.

Obwohl Strophantidin Brom, in Schwefelkohlenstoff, sowie Soda-Permanganat nur sehr langsam entfärbt, so ist dasselbe doch nicht als eine gesättigte Verbindung zu betrachten, sondern jene langsamen Wirkungen sind vielmehr auf seine Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff bezw. Sodalösung zu schieben. Derselbe Grund spielt wohl dabei mit, dass von 1.9 g Strophantidin bei mehrtägigen Schütteln mit viel Wasserstoffsperoxyd (10-proc. Lösung) und 6 ccm Aceton noch 1.2 g unverändert isolirt werden konnten. Mit Brom direct behandelt, reagirt es ja sehr heftig unter Verwandlung in früher beschriebene Verbindungen²⁾, deren Bildung und Constitution mehr wie je unklar bleibt.

Sehr glatt wird dagegen Permanganat in alkalischer Lösung reducirt und die Oxydation führt hiermit, bei genügender Dauer der Einwirkung, unter Totalzerfall bis zu Oxalsäure und Essigsäure¹⁾. Neuere Versuche haben gezeigt, dass es gelingt, den grösseren Theil des Strophantidins in ein hübsch krystallisirtes Product, eine zwei-basische Säure, umzuwandeln, die noch die gleiche Kohlenstoffatomzahl wie Strophantidin enthält. Sie entsteht gemäss der Gleichung



Der Verbrauch an Permanganat bis zur bleibenden Röthung ist jeweils aber viel grösser — etwa das Dreifache — als der Gleichung entspricht.

5 g Strophantidin, in Kalilauge (2 Mol.) gelöst, wurden unter stetem Rühren (Turbine) mit 4-proc. Kaliumpermanganatlösung versetzt und durch Alkalizusatz dafür gesorgt, dass die Lösung stets alkalisch reagirt. Verbrauch 152 ccm Permanganatlösung. Man filtrirt vom Braunstein ab (der ein wenig unverändertes Strophantidin beim Auflösen abgiebt), entfärbt das Filtrat durch Schwefeldioxydgas, neutralisirt mit Schwefelsäure, dampft stark ein und säuert dann mit Schwefelsäure an. Allmählich scheidet sich eine farblose Säure krystallinisch ab. Aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt sie bei 260.8° unter Zersetzung. Einmal isolirt, ist sie ziemlich schwer-

¹⁾ A. Windaus, Diss. Freiburg 1899; Arch. Pharm. 231, 458 ff.

²⁾ Vorläufige Mittheilung l. c.

löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Dem Filtrate der abgeschiedenen Säure entzieht Aether, bei 12–15-maligem Schütteln, einen hellen, zum Theil erstarrenden Syrup, aus dem durch Lösen in Soda, Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Chlorcalcium Oxalsäure abscheidbar ist, der sonst aber nur noch wenig von obiger Säure enthält, ebenso die mit Aether erschöpfte saure Lösung.

Eine andere Methode zur Isolirung der Producte besteht darin, das Filtrat vom Braunstein mit Kohlensäure zu sättigen und dann mit Chlorcalcium die Oxalsäure zu fällen. Der Oxalatniederschlag wird durch Waschen mit Essigsäure von Calciumcarbonat befreit, getrocknet und gewogen: 1.6 g entsprechend 0.9 g Oxalsäure aus 10 g Strophantidin, das sind 9–10 pCt. Das Filtrat des Calciumniederschlags wird mit Salzsäure zersetzt, wodurch 5 g der neuen Säure zur Abscheidung kommen. Das Filtrat wird neutralisirt, stark eingedampft und wieder angesäuert und diese Prozeduren wiederholt bis keine Säure sich mehr abscheidet. Beim directen Eindampfen der sauren Lösungen erhält man nur häutige Abscheidungen.

Strophantsäure.

Die aus verdünntem Alkohol krystallisirte Säure (Schmp. 260.8°) hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{38}O_9$.

Ber. C 64.03, H 7.51.
Gef. » 63.87, 64.00, » 7.44, 7.32.

Die Verbindung löst sich in Soda (unter Entweichen von Kohlensäure), ebenso in Ammoniak. Das Ammoniumsalz dissociirt indessen schon theilweise beim Eintrocknen der Lösung über Schwefelsäure, sodass ein Theil der Säure in freier Form hinterbleibt. Eine stark concentrirte Lösung des Natriumsalzes bleibt nach dem Ansäuern klar und scheidet erst nach einigem Stehen feine, atlasglänzende, wawellitartige Nadelbüschel ab, durchsetzt von einer geringen Menge derberer Warzen. Letztere sind in Wasser schwerer löslich und können durch Erwärmen und Filtriren isolirt werden. Aus dem Filtrat krystallisiren nun schnell nur die Nadelbüschel. Die Nadelchen schmelzen bei 190.7°, die Warzen bei 257°. Beide sind soda-löslich und entfärben Soda-Permanganat nicht. Die Warzen sind oben beschriebene Strophantsäure, die Nadeln sind ein Monohydrat derselben. Zur Analyse wurden sie bei 125° getrocknet:

$C_{27}H_{40}O_{10}$. Ber. C 61.84, H 7.63.
Gef. » 61.97, » 7.67.

Die Salze leiten sich von einem Dihydrat der Strophantsäure $C_{27}H_{42}O_{11}$ ab.

Das Silbersalz, aus der Ammoniumsalzlösung gefällt, ist ein weisser, in der Kälte lichtbeständiger, in warmem Wasser ziemlich schwer, unter theilweiser Zersetzung löslicher Niederschlag, der bis

zum Schwinden der Diphenylaminreaction ausgewaschen wird. Das trockene Salz selbst liefert keine Bläuung mit Diphenylamin und Schwefelsäure, ist also kein Doppelsalz mit Silbernitrat. Es löst sich in heisser Schwefelsäure allein hellgelb, fast farblos, auf. Die Lösung fluorescirt bald lebhaft grün, wie Fluorescein, und wird nach wenigen Minuten prachtvoll violett. Dieselben Farberscheinungen liefert die freie Säure, nur rascher und intensiver. Das vacuumtrockene Salz hat die Zusammensetzung ($C_{27}H_{10}O_{11}Ag_2 + H_2O$).

Ber. C 41.86, H 5.43, Ag 27.91.

Gef. » 41.51, » 5.48, » 28.09.

Bei 83° getrocknet, ist es wasserfrei: $C_{27}H_{10}O_{11}Ag_2$.

Ber. C 42.85, H 5.29, Ag 28.57.

Gef. » 43.24, » 5.28, » 28.50.

Die Strophantsäure ist weder mit Natron, noch Barythydrat, noch mit Soda unter Anwendung verschiedener Indicatoren scharf titrirbar und ähnelt darin auffallend der Oxydigitogensäure¹⁾.

| Zur Neutralisation verbrauchten | Berechnet für 1 Aeq. auf $C_{27}H_{10}O_{11}$ | Demnach Basicität |
|---|--|-------------------------|
| 0.5046 g Sbst.: 25.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH (Phenolphthalein) | 9.95 ccm | $2\frac{1}{2}$ -basisch |
| 0.4685 g Sbst.: 13.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH (Lakmoid) | 9.25 ccm | $1\frac{1}{2}$ » |
| 0.4895 g Sbst.: 25.32 ccm $\frac{1}{10}$ -Baryt (Phenolphthalein) | 9.67 ccm | $2\frac{1}{3}$ » |
| 0.5051 g Sbst.: 13.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Soda (Methylorange) | 9.98 ccm | $1\frac{1}{2}$ » |

In der Hitze wird nicht mehr Alkali verbraucht, als in der Kälte; die Verbindung enthält also keine Lactonbindungen.

Versuche, das Strophantidin mit anderen Oxydationsmitteln zu oxydiren, gaben theilweise kein befriedigendes Resultat, (z. B. mit Kaliumchlorat und Salzsäure), zum Theil barren sie noch der Vollendung (mit Chromsäuregemisch und mit Salpetersäure).

Bei einem grossen Theil vorstehender Versuche erfreute ich mich der hingebenden, unsichtigen Hilfe meines ehemaligen Privatassistenten Dr. Wilhelm Molz, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zürich, Eidgenöss. Polytechnicum.

¹⁾ Windaus l. c.

330. Franz Feist: Ueber den Spaltzucker des Strophantins.
(Strophantin und Strophantidin. IV.)

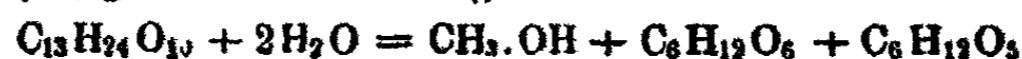
(Eingegangen am 9. Juli.)

Bei der Hydrolyse des Strophantins¹⁾ gewinnt man — wie schon früher²⁾ kurz mitgeteilt wurde — aus dem Filtrate des sich abscheidenden Strophantidins ein krystallisiertes Kohlehydrat, $C_{13}H_{24}O_{10}$ (Schmp. 207°) neben Syrup, der, wie sich herausstellte, aus den Producten weitergehender Hydrolyse dieses Zuckers besteht, wohl auch gewisse, am Krystallisiren gehinderte Mengen dieser unzersetzten Substanz enthält.

Das seither mit grösseren Mengen durchgeführte Studium des festen, sehr leicht löslichen, nicht direct reducirenden und nicht gährfähigen, mit Phenylhydrazin nicht condensirbaren Kohlehydrats ergab, dass dasselbe aufzufassen ist als

Methylstrophantobiosid
(Strophantobiosemethyläther),

das heisst als Methyläther einer (selbst nicht isolirten) Biose, $C_{12}H_{22}O_{10}$ — der Strophantobiose —, die aus einem Hexose- und einem Methylpentose-Rest aufgebaut ist. Demgemäss zerfällt er bei weitergehender Hydrolyse, gemäss der Gleichung:



in Methylalkohol, eine Hexose und eine Methylpentose (welche letzten beiden auch in dem reducirenden Syrup enthalten sind). Dies wurde festgestellt durch

1. den Nachweis einer Methoxylgruppe (nach Zeisel),
2. durch Destillation mit Schwefelsäure unter geeigneten Bedingungen, wobei im Destillat Methylfurfurol — und nur dieses —, hervorgegangen aus der Methylpentose, im Destillationsrückstand Lavulinsäure, aus der Hexose entstanden, gewonnen wurde.

Es konnte ferner mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit gezeigt werden, dass *d*-Mannose und Rhamnose die hydrolytisch erzeugten Monosen sind, aus denen sich das Methylstrophantobiosid aufbaut.

Von den in der Natur häufiger vorkommenden, speciell bei der Spaltung von Glykosiden beobachteten Hexosen — nämlich *d*-Glucose, *d*-Galactose, *d*-Mannose und einigen Ketosen — waren im vorliegenden Falle die beiden Ersteren durch die schon mitgetheilten und seitdem wiederholten Oxydationsversuche mit Salpetersäure ausgeschlossen, da weder Zuckersäure noch Schleimsäure, sondern nur Oxalsäure nachweisbar war. So war zunächst an Mannose oder an

¹⁾ s. die vorhergehende Abhandlung. ²⁾ Diese Berichte 31, 537.

Ketosen zu denken, ebenso lag — bezüglich der nachzuweisenden Methylpentosen — die Vermuthung nahe, dass Rhamnose vorliege, die ja auch als Spaltzucker des Ouabaïns von Arnaud¹⁾ aufgefunden worden ist.

Die Untersuchung der Hydrolyse des Strophantobiose-methyläthers bestätigte die ausgesprochene Vermuthung. Beim Kochen mit Säuren spaltet sich sofort der Methylalkohol ab, sodass nicht ermittelt werden kann, an welchem Monosaccharid das Methyl seinen Sitz hat. Verwandelt man die gebildeten Monosen in das Gemisch ihrer *p*-Nitrophenylosazone, so sind alle Abscheidungen derselben methoxylfrei. Es gelang nur sehr unvollkommen, diese Osazone zu trennen und so die Monosen zu identificiren. Dagegen führten folgende Wege zum Ziel, die ausführlicher im experimentellen Theile beschrieben werden. Das Gemisch von Mannose und Rhamnose, von Schwefelsäure befreit, wird mit Ammoniak und Bleiacetat versetzt, wodurch Mannose als Bleiverbindung ausfällt. Das Plumbat gab, nachdem es durch Schwefelwasserstoff zersetzt und der freigemachte Zucker mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte versetzt war, in geringer Menge ein sehr schwach gefärbtes, aus heissem Wasser unlösbares Hydrazone. Das Filtrat desselben schied beim Erwärmen gelbes Glucosazon ab.

Das Filtrat des Plumbats, nach dem Entbleien mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin erwärmt, schied rothes *p*-Nitrophenylrhamnosazon ab, identisch mit einem eigens neudargestellten Vergleichspräparat²⁾.

2. Zum Nachweis der Mannose allein konnte auch so verfahren werden, dass das schwefelsäurefreie Inversionsgemisch direct in der Kälte mit Phenylhydrazin versetzt wurde, wobei wiederum das unlösliche Hydrazone abgeschieden wurde. Aus den beim Erwärmen des Filtrats des Hydrazons erzielten ersten Abscheidungen gelber Osazone konnte reines Glucosazon, Schmp. 205°, isolirt werden.

Da die Anwesenheit von *d*-Glucose im Hydrolysegemisch ausgeschlossen ist, Sorbose und Fructose keine schwerlöslichen Hydrazone gaben, so ist die Anwesenheit von Mannose mit genügender Sicherheit dargethan.

Der Strophantobiose-methyläther (Methylstrophantobiosid) ist somit das erstbekannte, wohl definirte, krystallisirte Kohlehydrat aus der Gruppe der Saccharobiosen, das durch Glycosidspaltung erhalten worden ist, zugleich der erste Methyläther³⁾ einer festen, nicht

¹⁾ Arnaud. Compt. rend. 126, 346, 1208.

²⁾ s. nachfolgende Notiz.

³⁾ Von natürlichen Alkyläthern glykosidischer Zucker kennt man bisher nur den Chinovit, einen Aethyläther; sodann sind in verschiedenen Cellulosen Methoxylgruppen nachgewiesen worden (Benedikt und Bamberger, Cross und Bevan).

gummiartigen aus Hexose- und Methylpentose-Resten bestehenden Saccharobiose¹⁾. — Vermuthlich werden alle oder die meisten Glykoside, welche bei der Spaltung mehrere Moleküle Monosen ergaben — ich denke hier an erster Linie an Digitonin, Digitalin, Convolvulin, Helleborein, Hesperidin, Saponin -- dieselben in Form von Saccharobiosen zusammengekettet enthalten, welche aber durch die Bedingungen des hydrolytischen Verfahrens (Kochen mit Säuren) nicht intact isolirbar sind, sondern dabei gleich weiter in Monosen gespalten werden. Die so ausserordentlich leicht erfolgende Hydrolyse des Strophanthins ermöglichte hier erfreulicher Weise die Isolirung des complexeren Zuckers.

Experimentelles.

Darstellung des Strophantobiosemethylläthers, $C_{12}H_{24}O_{10}$.

Aus dem, bei der Hydrolyse des Strophantins abfallenden, salzsauren Filtrate des Strophantidins hinterbleibt, nach dem Entfernen der Salzsäure mit Silberoxyd, beim Eindampfen im Vacuumdampfapparat ein brauner Syrup, der zweckmässig durch öfteres Durchrühren mit kleinen Mengen Aether und nachheriges Evacuiren ziemlich rasch zu einer festen, zerreiblichen Masse erstarrt, die etwa 30—40 pCt. des angewandten Strophantingewichtes beträgt. Wird das gelblichweisse Pulver mit Methylalkohol im Soxhlet extrahirt, oder, besser noch, mit kleinen Mengen desselben kalt angerührt und stehen gelassen, so bleibt das Methylstrophantobiosid als ein reinweisses, oft schon völlig reines Krystallpulver zurück, das nöthigenfalls durch öfteres Lösen in warmem Aethylalkohol und Eingiessen in Aether gereinigt werden kann.

Aus den methylalkoholischen Mutterlaugen des Products können durch Eindampfen und erneutes Anrühren mit Methylalkohol zu wiederholten Malen neue Mengen des festen Kohlenhydrates, doch oft weniger rein, gewonnen werden, bis zuletzt ein nicht krystallisirender brauner Syrup übrig bleibt, dessen wässrige Lösung Fehling'sche Lösung, sowie Quecksilber- und Wismuth-Lösung stark reducirt. Manchmal lässt er sich aus alkoholischer Lösung durch Eingiessen in viel Aether als amorphes, niedrig schmelzendes (95°) Pulver fällen. Alle diese Producte sind Gemenge der durch fortgeschrittene Hydrolyse des Biosids entstandenen Glykosen.

¹⁾ Eine Saccharotriose dieser Art ist die erst 1899 von C. und J. Tauret entdeckte syrupöse Rhamniose, $C_{18}H_{32}O_{16}$, aus Xanthorhamnin (Centralbl. 1899, II 1100; 1900, I 251).

Das reine Methylstrophantobiosid, Schmp. 207°, besitzt die schon früher angegebenen Eigenschaften¹⁾. Die analytischen Belege älteren und neueren Datums stelle ich hier zusammen.

$C_{13}H_{24}O_{10}$. Ber. C 45.85, H 7.06, CH_3O 9.12.

Gef. C 45.06, 45.35, 45.27, 45.75, 45.49, 45.25, 46.04, 46.00.

» H 6.15, 6.97, 7.19, 6.98, 7.00, 7.02, 6.76, 7.15.

» CH_3O 5.7, 6.8.

Durch besonderen Versuch im Zeisel'schen Apparat mit vorgelegter alkoholischer Dimethylanilinlösung (statt Silbernitrat) wurde durch die Bildung und Identificirung von Trimethylphenyliumjodid (Schmp. 211—212°) gezeigt, dass Methyl, nicht eine andere Alkylgruppe, abgespalten wurde.

Molekulargewichts-Bestimmung.

| | | | |
|------------|------------|-----------|------------|
| S = 0.2180 | C = 1.7233 | d = 0.095 | M = 342.84 |
| 0.5073 | 4.0102 | 0.212 | 357.51 |
| 0.7287 | 5.7604 | 0.316 | 355.79 |

Mittel 352.04

$C_{13}H_{24}O_{10}$. Ber. M = 340.

Gährversuch: 0.2 g in 5 ccm Wasser gelöst, mit 5 ccm Hefe und 5 ccm Nährlösung, gaben bei 25—30° in den ersten 24 Stunden kein Gas, in 108 Stunden im Ganzen 3.5 ccm Gas.

Ein Parallelversuch mit 0.2 g Glucose gab in 48 Stunden 48 ccm Kohlensäure.

Oxydation des Zuckers. Die früheren Versuche mit Salpetersäure wurden mit grösseren Mengen, zum Theil mit stärkerer Säure wiederholt, wiederum ohne dass es gelungen wäre, Zuckersäure oder Schleimsäure nachzuweisen²⁾. — Nach Kiliani's³⁾ Entdeckung der Digitalose, $C_7H_{14}O_5$, aus Digitalin, fahndete ich, namentlich auch in den Inversionssyrupen des Methylstrophantobiosids, auf diesen Zucker. Die Oxydation mit Brom und Wasser lieferte jedoch keine Spur des so charakteristischen Digitalonsäurelactons.

Destillation mit Schwefelsäure. In meiner vorläufigen Mittheilung (l. c.) war angegeben, dass Methylstrophantobiosid beim Destilliren mit Salzsäure (20-proc.), sowie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ($\frac{2}{1}$ -norm.) im Rohr auf 120° weder Furfurol noch flüchtige reducirende Substanzen liefert. Diese mit höchstens 1 g erzielten Befunde waren richtig. — Es wurde seitdem der Versuch in der Weise angestellt, dass 10 g Substanz mit 40 ccm concentrirter Schwefelsäure und 140 ccm Wasser, unter Zugabe von etwas Sand

¹⁾ Diese Berichte 31, 537.

²⁾ Einige dieser Oxydationsversuche hatte Hr. Dr. Winterstein die Liebenswürdigkeit, zur Controlle auszuführen.

³⁾ Diese Berichte 31, 2460; Arch. Pharm. 230, 250.

und unter Ersatz des abdestillirenden Wassers, im Oelbad destillirt wurde.

Das Destillat riecht stark blumenartig. Ein Tropfen davon mit 5 ccm eines Gemisches von 3 Vol. Alkohol + 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, liefert eine schöne sattgrüne Lösung (Probe von Maquenne-Tollens¹⁾). — Einige Tropfen mit Phloroglucin, in 12-procentiger Salzsäure (spec. Gewicht 1.06) gelöst, versetzt gaben sofort eine rein rothe Fällung. Das Destillat zeigt also die charakteristischen Reactionen des Methylfurfurols und enthält kein Furfurol nebensbei, welches mit Phloroglucin eine grün-schwarze Fällung liefern würde. Mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin, sowie mit essigsäurem Phenylhydrazin giebt das Destillat in der Kälte Fällungen der betreffenden Hydrazone. Das mit *p*-Nitrobase erhaltene hat alle Eigenschaften eines Vergleichspräparates von Methylfurfurol-*p*-nitrophenylhydrazon²⁾, das bisher nicht bekannt war.

Der schwarze, schwefelsaure Destillationsrückstand wird im Forster'schen Apparate tagelang mit Aether extrahirt, welcher ein helles, mit Krystallen durchsetztes Oel hinterlässt. Eine Probe davon, mit Ammoniak neutralisirt, giebt mit Silbernitrat eine Fällung, die aus Wasser krystallisirt und unter dem Mikroskop dem lävulinsäuren Silber durchaus gleich sieht. Eine andere Probe des Aetherrückstandes zeigte mit Jod und Natronlauge schon in der Kälte deutliche Jodoformbildung. Eine grössere Menge, in Wasser aufgenommen, wurde in das *p*-Nitrophenylhydrazon verwandelt, das sofort als hellziegelrother Niederschlag ausfällt und aus verdünntem Alkohol in bordeauxrothen Nadelbüscheln, aus viel Wasser in hellgelbbraunen Nadelchen krystallisirt und den Schmp. 174—175° besitzt. Auch mit zu diesem Zwecke aus Lävulinsäure bereitetem Vergleichspräparat gemischt, zeigt die Substanz den gleichen Schmelzpunkt. Beide Präparate lösen sich tiefroth in Alkali und reduciren Fehling'sche Lösung.

0.0927 g Subst.: 14.4 ccm N (18.5°, 716 mm).

$C_{11}H_{13}N_3O_4$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.82.

Spaltung des Strophantobiosemethylethers durch Hydrolyse.

Zur Erkennung und Trennung der das Biosid zusammensetzenden, Monosen wurde zunächst versucht, nach Hydrolyse durch Kochen mit $\frac{1}{2}$ -bis 1-procentiger Schwefelsäure und darauffolgendes Erwärmen mit *p*-Nitrophenylhydrazinsalz, die einzelnen, nach und nach abgetrennten Osazonfractionen durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Solventien in die Osazone der hydrolytischen Producte zu zerlegen. Das Gleiche wurde mit den bei der Gewinnung des Strophantobiosemethylethers

¹⁾ Diese Berichte 33, 145.

²⁾ S. die folgende Mittheilung.

abfallenden Melassesyrupen, bzw. den daraus bereiteten *p*-Nitrophenylosazonen versucht. Trotz wochenlanger Arbeit gelang die Trennung nicht. Die in Alkohol und Aceton sehr schwer löslichen Nitrosozone schmolzen bei etwa 230–231°, lösten sich in Alkali mit tiefblauer Farbe und gaben Zahlen, die zwischen den für Nitrorhamnosazon und Nitroglucosazon, (dessen Schmp. 267° ist) berechneten liegen z. B.

| | <i>p</i> -Nitrohexosazon | | <i>p</i> -Nitrorhamnosazon | |
|--------|--------------------------|-------|----------------------------|-------|
| Gef. C | 49.11 | 48.8. | Ber. C | 48.21 |
| » H | 4.80 | 4.4. | » H | 4.47 |
| » N | 18.77 | 18.6. | » N | 18.75 |
| | | | | 50.00 |
| | | | | 4.65 |
| | | | | 19.44 |

Werthvoll war nur der Befund, dass sämtliche Osazone methoxylfrei waren, ein Zeichen, dass bei der Hydrolyse und Osazonbildung die Methylgruppe des Strophantobiosemethylethers sofort als Methylalkohol austritt.

Zum Ziele führte folgender Weg: Methylstrophantobiosid (4 g) wurde mit 20 ccm einprocentiger Schwefelsäure etwa eine Stunde unter Rückfluss gekocht, dann in der Hitze mit Barytwasser gefällt, bis die Lösung nur noch ganz schwach sauer reagierte, wodurch mit dem Baryumsulfat alle trübenden Bestandtheile aus der Lösung niedergelassen werden. Das ganz farblose Filtrat, auf 50 ccm verdünnt, also 8-procentig, drehte im Schmidt-Haensch'schen Halbachattenapparat um 3.8 Theilstriche nach rechts. Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D = + 8,21^\circ$$

Der nicht invertirte Zucker und sein Inversionsgemisch drehen also annähernd gleich stark. Diese geringe Rechtsdrehung deutet schon auf Abwesenheit der starkdrehenden *d*-Glucose, sie stimmt aber sehr wohl überein mit der zu erwartenden Drehungsgrösse, falls *d*-Mannose und *d*-Rhamnose(hydrat) in äquivalenten Mengen, jede also in 4-procentiger Lösung, vorhanden wären. Aus ihren specifischen Drehungsgrössen berechneten sich nämlich für 4-proc. Lösung im 2 dm-Rohr folgende Drehungswinkel:

$$\begin{aligned} \text{für Rhamnose: } 8.07 &= \frac{100 \cdot a \cdot 0.346}{4.2} & a &= + 1.68 \text{ Theilgrade,} \\ \text{für die Mannose: } 12.96 &= \frac{a \cdot 34.6}{8} & a &= + 2.41 \text{ } \end{aligned}$$

$$\text{Summa } + 4.27 \text{ Theilgrade,}$$

statt der beobachteten Drehung von + 3.8°.

Dieselbe Lösung wurde nun mit Bleizuckerlösung und Ammoniak versetzt, der dicke, weisse Niederschlag abgesaugt, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das in der Wärme eingeeengte Filtrat des Schwefelbleis reducirt Fehling'sche Lösung mit Leichtigkeit. Es wird mit einer filtrirten Lösung von 2.2 g Phenylhydrazin und 5 g Natriumacetat in 2.1 ccm Salzsäure + 30 ccm Wasser versetzt.

Als bald trübt sich die Flüssigkeit und scheidet eine zwar nur geringe Menge krystallinischen, in Aceton schwer löslichen Niederschlags, Schmp. ca. 150° (Mannosehydrazon), der aus Wasser in Nadelchen krystallisirte, ab. Zur Reinigung zur Analyse reichte die Menge nicht aus¹⁾. Das Filtrat schied beim Erwärmen ein gelbes Osazon ab, das (s. weiter unten) als *d*-Glucosazon erkannt wurde.

Das Filtrat des Bleiniederschlags wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, auf dem Wasserbad von Schwefelwasserstoff befreit und eingeengt und darauf mittelst (4 g) *p*-Nitrophenylhydrazonchlorhydrat in der Wärme ein rothes Nitrosazon gefällt. Dies löste sich bis auf einen geringen Rückstand (Schmp. 231°) in Methylalkohol und schied sich langsam aus demselben als rothes, nach dem Trocknen braunes Krystallpulver ab, das den Schmp. 208° besass und sich in jeder Beziehung als identisch mit Nitrorhamnosazon erwies (s. unten). Dieselben Producte konnten auch aus den Melassesyrüpen des Methylstrophantobiosids — nachdem sie vorsichtshalber mit Salzsäure oder Schwefelsäure (1-proc.) gekocht waren — durch die gleichen Proceduren isolirt werden. Von dem so aus dem Filtrat des Mannoseplumbats erzeugten Nitrophenylosazon schmolzen sämtliche Abscheidungen bei 208° und waren in jeder Beziehung identisch mit Nitrophenylrhamnosazon. Die erste und dritte Abscheidung wurden analysirt:

0.0622 g Sbst.: 0.0269 g H₂O, 0.1147 g CO₂. — 0.0346 g Sbst.: 0.0395 g H₂O, 0.1734 g CO₂. — 0.0850 g Sbst.: 15.7 ccm N (19°, 713 mm). — 0.0342 g Sbst.: 6.0 ccm N (17°, 733 mm).

C₁₈H₂₀N₆O₇. Ber. C 50.00, H 4.65, N 19.44
Gef. » 50.29, 49.99, » 4.80, 4.65, » 19.79, 19.58.

Andererseits wurde ein Theil der Lösung hydrolysirten Syrups — statt mit Bleiacetat und Ammoniak — direct mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt, das wenige in der Kälte abgeschiedene harzige Hydrazon entfernt und durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelbes Osazon abgeschieden. Nach Waschen mit verdünntem Aceton — zur Entfernung beigewengten Rhamnosazons — schmolz es (rasch erhitzt) bei 105° unter Zersetzung und lieferte, nach dem Trocknen bei 100°, auf Glucosazon stimmende Analysenwerthe:

C₁₈H₂₂N₄O₄. Ber. C 60.33, H 6.14, N 15.64.
Gef. » 60.51, » 6.33, » 14.79.

Auch bei vorstehenden Versuchen hatte ich mich der umsichtigen Unterstützung des Hrn. Dr. Molz zu erfreuen.

Zürich. Eidgen. Polytechnicum.

¹⁾ Im Rohproduct wurden 13.2 pCt. Stickstoff gefunden. Berechnet für das Hydrazon 10.37 pCt.; für Glucosazon 15.64 pCt.

381. Franz Feist: Notiz über Hydrazone und Osazone aus *p*-Nitrophenylhydrazin.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Als Vergleichspräparate wurden im Verlauf der in den vorhergehenden Abhandlungen niedergelegten Studien einige neue Hydrazone und Osazone mit Hilfe des *p*-Nitrophenylhydrazins¹⁾ dargestellt, die sich in Bezug auf Beständigkeit, leichte Abscheidung und charakteristische Eigenschaften den bereits bekannten analogen Derivaten²⁾ dieses Hydrazins vollkommen an die Seite stellen.

Furfurol-*p*-nitrophenylhydrazon,
 $C_4H_3O \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Als hellrother Niederschlag fällt diese Verbindung beim Mischen einer wässrigen Furfurollösung mit einer filtrirten Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin in Doppelnormal-Salzsäure aus. Es wird aus Alkohol umkrystallisirt. In Natronlauge löst es sich himbeer-rothviolett. Schmp. 127°.

0.0934 g Sbst.: 15.8 ccm N (23°, 721 mm).

$C_{11}H_9N_3O_3$. Ber. N 18.18. Gef. N 18.02.

α -Methylfurfurol-*p*-nitrophenylhydrazon,
 $CH_3 \cdot C_4H_2O \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Das α -Methylfurfurol wurde durch Destillation von 8 g krystallisirter Rhamnose (Kahlbaum) mit einem Gemisch von 40 ccm concentrirter Schwefelsäure und 140 ccm Wasser gewonnen. Das Destillat zeigt die von Tollens⁴⁾ angegebenen charakteristischen Reactionen des α -Methylfurfurols. Es wurde direct mit einer salzsauren Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt, wobei das Hydrazon sofort als scharlachrother Niederschlag ausfällt, der sich harzig zusammenballt. Aus sehr verdünntem Alkohol erhält man es als rubinrothes Pulver. Schmp. 130°. In verdünnter Natronlauge löst es sich, etwas schwerer als das Hydrazon des Furfurols, mit kirschrother Farbe.

0.1133 g Sbst.: 18.6 ccm N (19°, 704 mm).

$C_{12}H_{11}N_3O_3$. Ber. N 17.14. Gef. N 17.45.

¹⁾ Bamberger und Kraus, diese Berichte 29, 1834.

²⁾ Hyde, diese Berichte 32, 1813.

³⁾ Bamberger und Djerdjian, diese Berichte 33, 540.

⁴⁾ Widtsøe und Tollens, diese Berichte 33, 144. Methylfurfurol dampf färbt Anilinacetatpapier allerdings zuerst schwefelgelb; die Färbung geht aber bald in roth über, die indessen der durch Furfurol bewirkten an Intensität nachsteht.

Lävulinsäure-*p*-nitrophenylhydrazon,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

fällt ebenfalls sofort als hellgelber Niederschlag aus. Umkrystallisirt aus Alkohol, stellt es glänzende Nadelchen dar. Schmp. 174–175°.

In Natronlauge löst es sich feurig-almandinroth

0.1220 g Sbst.: 19.2 ccm N (24°, 720 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.66.

p-Nitrophenylrhamnosazon,
 $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH} : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

1 g Rhamnose mit 4 Mol.-Gew. Nitrobase, in verdünnter Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt, scheidet in wenigen Minuten das dunkelrothe Osazon ab. Es löst sich ziemlich schwer in Alkohol und scheidet sich langsam wieder aus in mikroskopischen zinnüberrothen Nadelchen. Nach dem Trocknen ist es dunkelbraunroth. In Natronlauge löst es sich, gleich dem Nitroglucososazon, mit tiefblauer Farbe (wie ammoniakalische Kupferlösung), die bei schwachem Erwärmen in dunkelviolett übergeht. Schmp. 208° unter Aufschäumen.

0.0992 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 723 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_7$. Ber. N 19.44. Gef. N 19.50.

332. W. Autenrieth und P. Rudolph: Die »Phosphorylirung«
 der aromatischen Aminbasen.

(Mittheilung aus der medicinischen Abtheilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Brg.)

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn O. Ruff.)

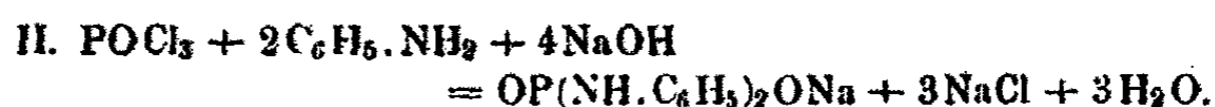
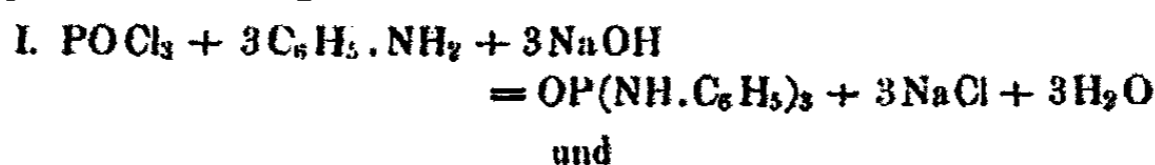
Wie der Eine von uns vor einiger Zeit gezeigt hat¹⁾, lassen sich einwerthige Phenole und ihre Substitutionsproducte nach Art der Schotten-Baumann'schen Methode der Benzoylirung leicht phosphoryliren, wenn man ihre Lösung in überschüssiger Natronlauge mit Phosphoroxchlorid tüchtig durchschüttelt. Hierbei erhält man ein neutrales Phosphorsäurederivat der allgemeinen Formel $\text{OP}(\text{OR})_3$ und die entsprechende disubstituirte Phosphorsäure, $\text{OP}(\text{OR})_2\text{OH}$. Der neutrale Phosphorsäureester scheidet sich bei dieser Reaction direct aus, während die betreffende Säure als Natriumsalz in Lösung bleibt. — Seit einiger Zeit mit dieser Reaction beschäftigt, haben wir versucht, dieselbe auch auf primäre Aminbasen, besonders auf die-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2369.

jenigen der aromatischen Reihe zu übertragen. Eingehendere Untersuchungen, welche in dieser Richtung von uns ausgeführt wurden, haben ergeben, dass sich die primären, aromatischen Basen gegen Phosphoroxychlorid bei Gegenwart von Kalilauge, Natronlauge oder Sodälösung ähnlich verhalten, wie die Phenole, d. h., dieselben lassen sich gleichfalls leicht phosphoryliren. Auch hierbei erhält man stets zwei Abkömmlinge der Orthophosphorsäure, nämlich die neutrale Verbindung der betreffenden Aminbase von der allgemeinen Formel $OP(NH.R)_3$ und das Alkalisalz der entsprechenden disubstituirten einbasischen Phosphorsäure von der Zusammensetzung



R soll hierbei einen beliebigen, aromatischen Rest bedeuten. Die Phosphorylirung des Anilins z. B. vollzieht sich im Sinne der beiden folgenden Gleichungen:



Das neutrale Orthophosphorsäurederivat scheidet sich direct aus, während die Säure als Natriumsalz in Lösung bleibt. Die ersteren Verbindungen zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus und können daher durch Umkrystallisiren, meist aus Alkohol, leicht rein erhalten werden; sie sind zudem recht beständige Substanzen, welche durch Wasser, Alkalien und Mineralsäuren in der Kälte nicht verändert werden; selbst bei mehrstündigem Kochen mit viel alkoholischer Kalilauge werden sie nicht zersetzt, wohl aber beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Druck, wobei glatt Phosphorsäure und die betreffende Aminbase entstehen. — Die disubstituirten Phosphorsäuren, $OP(NH.R)_2OH$, hingegen werden nicht so leicht im krystallisirten Zustande erhalten und sind zudem viel weniger beständig, indem sie schon durch längeres Kochen mit Wasser oder Salzsäure in die Bestandtheile zerlegt werden. Krystallisirt bekommt man diese Säuren, wenn man ihre alkoholische oder alkoholisch-ätherische Lösung mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt und diese Mischung in Eiswasser stehen lässt; hierbei scheiden sich die Säuren meist in glänzenden Blättchen aus; der Zusatz der Salzsäure ist nothwendig. Sie zeigen also dasselbe merkwürdige Verhalten, wie die diphenylirten Phosphorsäuren von der allgemeinen Formel $OP(OR)_2OH$, welche nach Versuchen von W. Autenrieth¹⁾ aus ihrer kalt bereiteten, wässrigen Lösung durch

¹⁾ Diese Berichte 30, 2371.

viel concentrirte Salzsäure im krystallisirten Zustande ausgefällt werden.

Bei der Phosphorylirung der Aminbasen muss ein bedeutender Ueberschuss an Phosphoroxychlorid genommen werden; wie uns viele Versuche gezeigt haben, ist die Ausbeute an Phosphorylirungsproducten die beste, wenn man Phosphoroxychlorid und die Aminbase im Verhältniss gleicher Moleküle auf einander einwirken lässt. Hierbei hat sich die Gesetzmässigkeit ergeben, dass bei Anwendung von 10-procentiger Kali- oder Natron-Lauge die betreffende »dianilirte« Phosphorsäure in grösserer Menge entsteht, während bei Gegenwart von 25-procentiger oder noch stärkerer Lauge vorzugsweise das neutrale Derivat gebildet wird. Auch die Temperatur, bei welcher die Reaction ausgeführt wird, ist von grossem Einfluss auf die Ausbeute; bei guter Kühlung mit Eis erhielt man die beste Ausbeute; freilich haben wir die interessante Thatsache constatiren können, dass sich Aminbasen, auch wenn nicht gekühlt wird, sogar bei Verwendung von 30-procentiger Kalilauge und raschem Zufließenlassen des Phosphoroxychlorids, noch phosphoryliren lassen; hierbei erwärmt sich das Reactionsgemisch sehr bedeutend und steigt manchmal die Temperatur desselben auf 60–80° und noch höher. Im Allgemeinen haben wir nach dem folgenden Verfahren gearbeitet: Die betreffende Aminbase (1 Mol.) wird in einem geräumigen Kolben mit der entsprechenden, vorher abgemessenen Menge 10- bzw. 25-procentiger Natronlauge — je nachdem man grössere Ausbeute an »Säure« oder neutralem Derivat zu erhalten wünscht — zu einer möglichst feinen Emulsion angeschüttelt und in dieselbe in kleinen Portionen und unter kräftigem Umschütteln das Phosphoroxychlorid (1 Mol.) eingetragen. Da sich die Phosphorylirung unter beträchtlicher Erwärmung vollzieht, so muss der Kolben von Zeit zu Zeit in Eiswasser gestellt werden. Die Reaction der Mischung muss während der ganzen Operation eine alkalische bleiben; zweckmässig nimmt man daher von vornherein etwas mehr als die berechnete Menge Lauge. Hierbei scheidet sich das neutrale Phosphorsäurederivat aus, manchmal als eine körnige oder krümliche Masse; häufig ist dasselbe noch mit Base, die sich der Reaction entzogen hat, gemengt, und in diesem Falle fällt es meist dickflüssig aus. Um die phosphorylirten Producte zu isoliren, lässt man die alkalisch reagirende Flüssigkeit erkalten und übersättigt mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure; hierdurch wird unverändert gebliebenes Amin als Salz gelöst und gleichzeitig die disubstituirte Phosphorsäure ausgefällt. Der meist rein weisse, körnige oder flockige Niederschlag, der also aus dem neutralen Derivat und der entsprechenden Säure besteht, wird abgesaugt, gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit überschüssiger Sodalösung oder Ammoniak gut durchgerührt und wiederum abfiltrirt.

Das betreffende Orthophosphorsäureanilid bleibt bei dieser Behandlung zurück und wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten, während die entsprechende Säure als Natrium- bzw. Ammonium-Salz in Lösung geht und aus derselben durch concentrirte Salzsäure, meist als rein weisser, flockiger Niederschlag unverändert ausgefällt wird. Die Ausbeute an Phosphorylirungsproducten ist fast immer eine recht befriedigende und kann 50–80 pCt. der theoretischen Menge betragen, besonders wenn während der ganzen Operation gut gekühlt und das Phosphoroxchlorid sehr allmählich eingetragen wird. Bei einem quantitativen Versuche wurden aus 6 g Anilin (1 Mol.) bei Anwendung von 10 g Phosphoroxchlorid (1 Mol.) und 140 ccm 10-procentiger Natronlauge bei guter Eiskühlung 0.5 g Trianilidophosphat und 4.6 g Dianilidophosphorsäure erhalten. Bei Verwendung von 60 ccm 25-procentiger Natronlauge lieferte dieselbe Menge Anilin und Phosphoroxchlorid 1.9 g neutrales Derivat und 1.6 g reine, bei 100° getrocknete Säure.

An Stelle der Kali- oder Natron-Lauge kann bei der Phosphorylirung der Aminbasen mit grossem Vortheil eine 30–40-procentige Sodaauslösung verwendet werden, die man im geringen Ueberschuss mit dem betreffenden Amin zu einer Emulsion anschüttelt und zu der man das Phosphoroxchlorid portionsweise unter Umschütteln hinzufügt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich hierbei nicht so stark und die Ausbeute an Phosphorylirungsproducten ist meist eine vorzügliche, wie Versuche mit Anilin und *p*-Toluidin gezeigt haben. Auch werden die betreffenden Verbindungen fast rein weiss, also frei von Farbstoffen, erhalten.

Die Phosphorylirung der aromatischen Aminbasen scheint einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein; wir haben bis jetzt das Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, *p*-Chloranilin und *p*-Phenetidin in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und dieselben in der angegebenen Weise leicht phosphoryliren können.

Aus den disubstituirten Säuren erhält man die entsprechenden Säurechloride der allgemeinen Formel $OP\begin{matrix} \searrow \\ \text{Cl} \end{matrix} (NH.R)_2$, wenn man ihre trockenen Natriumsalze mit Phosphorpentachlorid in Reaction bringt; diese Chloride sind feste, krystallisirende Substanzen, die gegen kaltes Wasser beständig sind.

Es sei noch erwähnt, dass monosubstituirte Phosphorsäuren von der Zusammensetzung $OP(NH.R)(OH)_2$ bei der Phosphorylirung der Aminbasen niemals gebildet werden. Auch bei der Verseifung der Dianilidophosphorsäuren durch Erhitzen mit Wasser konnten dieselben als intermediäre Producte nicht nachgewiesen werden. Es scheint uns daher, als ob dieselben überhaupt nicht existenzfähig

wären, eine Vermuthung, welche bereits Michaelis (l. c.) ausgesprochen hat.

Experimenteller Theil.

Orthophosphorsäureanilid, $OP(NH.C_6H_5)_3$.

Diese Verbindung ist schon seit längerer Zeit bekannt und wiederholt näher untersucht worden. Hugo Schiff¹⁾ hat sie zuerst beschrieben und erhalten durch Zusammenbringen von Phosphoroxychlorid mit Anilin, wobei das Gemisch unter starker Erhitzung rasch zu einer festen Masse erstarrte. Einige Jahre später haben Michaelis und v. Soden²⁾ durch allmähliches Zufließenlassen von Anilin zu dem Phosphoroxychlorid, darauffolgendes Erwärmen und Auskochen mit Wasser und Salzsäure, dieses Anilid dargestellt und eingehender untersucht.

Durch Phosphorylirung des Anilins wird das Orthophosphorsäureanilid leicht und innerhalb kurzer Zeit im reinen Zustande erhalten. Die Ausbeute an Trianilidophosphat ist eine besonders günstige, wenn man Anilin und Phosphoroxychlorid im Verhältniss gleicher Moleküle und bei Gegenwart von 25-procentiger Natronlauge in Reaction bringt. Wie bereits oben erwähnt ist, verwendet man bei der Phosphorylirung des Anilins als Neutralisationsmittel mit grossem Vortheil eine 30–40-procentige Sodalösung. Bei einem derartigen Versuche wurden aus 6 g Anilin 2.6 g reines Trianilidophosphat gewonnen. — Der Farbstoff, welcher dem Präparat manchmal hartnäckig anhaftet und der häufig selbst bei längerer Digestion der alkoholischen Lösung mit Thierkohle nicht vollständig entfernt wird, kann durch Erhitzen der Substanz mit alkoholischer Kalilauge leicht beseitigt werden. Bei einer Untersuchung, welche bezweckte, das Verhalten des Trianilidophosphats gegen Alkali kennen zu lernen, wurde ein stark gefärbtes Präparat 8 Stdn. lang mit viel alkoholischer Kalilauge unter Rückfluss gekocht; auf Zusatz von viel Wasser zu der alkalisch-alkoholischen Lösung wurde das Anilid fast quantitativ wieder ausgefällt und nun durch Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden, rein weissen Prismen vom Schmp. $212 - 215^\circ$ erhalten. Michaelis und von Soden (l. c.) haben den Schmelzpunkt zu 208° angegeben. Im Uebrigen zeigt das Trianilidophosphat die von diesen Autoren angegebenen Eigenschaften; beim Erhitzen im geschlossenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf etwa 200° erfolgt unter theilweiser Verharzung und Dunkelfärbung vollständige Verseifung des Phosphorsäureanilids. Der Röhreninhalt ist alsdann in Wasser fast ohne Rückstand löslich, und in dieser Lösung lassen sich Anilin und Phosphorsäure nachweisen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 101, 302.

²⁾ Ann. d. Chem. 229, 334.

Dianilido-orthophosphorsäure, $OP\begin{matrix} \leftarrow (NH.C_6H_5)_2 \\ \leftarrow OH \end{matrix}$.

Diese Säure ist zuerst von Michaelis und v. Soden¹⁾ dargestellt worden, und zwar durch Einwirkung von Anilin auf überschüssiges Phosphoroxychlorid und Zersetzung des hierbei entstehenden Monochlorids, $OP(NH.C_6H_5)_2Cl$, mit Natronlauge, wobei die Dianilidophosphorsäure als Natriumsalz in Lösung geht.

Bei der Phosphorylirung des Anilins wird stets diese Säure neben dem neutralen Derivat gebildet, in grösserer Menge besonders dann, wenn man viel Phosphoroxychlorid (1 Mol.) unter guter Kühlung und bei Gegenwart von nur 10-procentiger Lauge auf das Anilin (1 Mol.) einwirken lässt; nach diesem Verfahren wurden bei einem Versuche aus 6 g Anilin 4.8 g reine Dianilidophosphorsäure erhalten. Die nach den obigen Angaben mit Natriumcarbonat oder Ammoniak erhaltene Lösung des Natrium- bzw. Ammonium-Salzes der Säure wird zunächst wiederholt mit Aether oder Chloroform gut ausgeschüttelt, damit noch vorhandenes freies Anilin und stets anhaftender Farbstoff möglichst entfernt wird, dann wird dieselbe mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt; hierbei fällt die Dianilidophosphorsäure als weisser, flockiger Niederschlag aus. Diese Säure ist nicht so leicht im krystallisirten Zustande zu erhalten, als das Trianilidophosphat; daher kommt es wohl auch, dass ihre Entdecker dieselbe als ein amorphes, weisses Pulver beschrieben haben. Man erhält aber eine krystallisirte Dianilidophosphorsäure, wenn man den abgesaugten und ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag in heissem Alkohol, ohne zu kochen, löst, die Lösung rasch abkühlt, dann ein wenig Wasser und concentrirte Salzsäure zufügt und eventuell längere Zeit in Eis stehen lässt. Hierbei krystallisirt die Dianilidophosphorsäure in silberglänzenden, meist vierseitigen Blättchen aus, welche unter schwacher Braunfärbung bei $214-216^\circ$ schmelzen. Noch leichter erhält man eine krystallisirte Säure, wenn man als Lösungsmittel eine Mischung aus 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether nimmt, die gesättigte Lösung in Eis stellt und 20-30 Tropfen concentrirter Salzsäure zufügt. Alsbald scheiden sich dann reichlich die glänzenden Blättchen der Dianilidophosphorsäure aus. Ist die Säure einmal krystallisirt gewesen, so zeichnet sie sich durch ein gewisses Krystallisationsvermögen aus und wird dann selbst aus einer verdünnten ammoniakalischen Lösung durch überschüssige Salzsäure direct im krystallisirten Zustande ausgefällt.

$C_{12}H_{12}N_2O_2P$. Ber. C 58.06, H 5.24, N 11.29.

Gef. » 58.50, » 5.52, » 10.98.

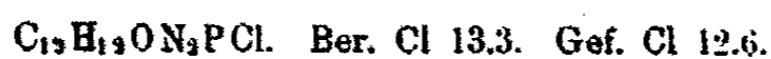
Die Dianilidophosphorsäure wird von kaltem Wasser nicht verändert und ist darin nahezu unlöslich; beim Kochen mit Wasser

¹⁾ Ann. d. Chem. 229, 338.

geht sie alsbald in Lösung, und zwar unter vollständiger Spaltung in Anilin und Phosphorsäure. Zum Nachweis des Anilins wurde die mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, dieser eingedunstet und das zurückgebliebene Oel mit Chlorkalklösung und durch die Isonitrilprobe als Anilin erkannt. Kalte Salzsäure, selbst die concentrirte, ist ohne Einwirkung auf die Dianilidophosphorsäure; beim Erhitzen unter Druck wird aber die Säure vollständig zersetzt. Gegen Alkalien ist sie recht beständig; bei einem derartigen Versuche wurden 2 g der Säure mit einem bedeutenden Ueberschuss von 10-procentiger Natronlauge 6 Stdn. lang unter Rückfluss gekocht, ohne dass eine merkliche Spaltung der Säure eingetreten wäre; dieselbe wurde fast ohne Verlust wieder gewonnen. — Die noch feuchte Dianilidophosphorsäure ist in Alkohol und in Aceton leicht löslich; die bei 100° getrocknete Säure ist auffallender Weise in diesen Lösungsmitteln nur wenig löslich; sie ist ferner schwer löslich in Aether, in Petroläther und fast unlöslich in Chloroform.



Dieses Chlorid erhält man leicht aus dem Natriumsalz der Dianilidophosphorsäure mit Hilfe von Phosphorpentachlorid, indem man das staubtrockne Salz (1 Mol.) mit der berechneten Menge trocknen Phosphorpentachlorids (1 Mol.) innig verreibt. Unter Entwicklung von wenig Chlorwasserstoff wird die Masse dickflüssig und beim Eingiessen in Wasser, das Eisstückchen enthält, erstarrt sie nach einigem Stehen vollständig. Zur Reindarstellung wird das ausgeschiedene Chlorid mit kaltem Wasser chlorfrei gewaschen, dann in heissem Alkohol gelöst und die völlig erkaltete Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Opalescenz versetzt. Hierbei erhält man das Dianilido-orthophosphorsäurechlorid in rein weissen, feinen Nadelchen, die bei 159° schmelzen.



Die Chlorbestimmung wird am einfachsten in der Weise ausgeführt, dass das Chlorid mit viel Wasser 2 Stdn. lang unter Rückfluss gekocht wird, wobei es in Lösung geht und vollständig in Anilin, Salzsäure und Phosphorsäure zerfällt; die mit Salpetersäure versetzte Lösung wird dann mit Silbernitrat ausgefällt. Von kaltem Wasser wird das Chlorid nicht verändert und ist auch darin nahezu unlöslich; in Alkohol, Aether und Chloroform ist es sehr leicht löslich. Schüttelt man das Chlorid mit concentrirtem Ammoniak gut durch und lässt diese Mischung einige Stunden damit stehen, so geht es ohne Zweifel in das

Dianilido-orthophosphorsäureamid, $OP\begin{matrix} (NH.C_6H_5)_2 \\ NH_2 \end{matrix}$,

über, dass aber bis jetzt nicht im reinen Zustande erhalten werden konnte.

Orthophosphorsäure-*p*-toluid, $OP(NH.C_6H_4.CH_3)_3$,

Fein zerriebenes *p*-Toluidin reagirt bei Gegenwart von Kali- oder Natron-Lauge sehr lebhaft mit Phosphoroxychlorid; auch hierbei ist ein erheblicher Ueberschuss an Phosphoroxychlorid nothwendig, ferner muss während der ganzen Operation gut gekühlt werden, da sich die Reaction unter bedeutender Wärmeentwicklung vollzieht. Vergleichende Versuche haben ergeben, dass die beste Ausbeute an Phosphorylirungsproducten erzielt wird, wenn man auf 1 Mol. *p*-Toluidin 2 Mol. Phosphoroxychlorid einwirken lässt, und zwar erhält man bei Gegenwart von 25-procentiger Lauge hauptsächlich das neutrale Derivat, während eine verdünntere Natronlauge (10-proc.) grössere Mengen der Di-*p*-Toluidophosphorsäure entstehen lässt. Die beiden Producte der Reaction werden nach den beim Trianilidophosphat gemachten Angaben getrennt. Aus 10 g *p*-Toluidin (1 Mol.) und 30 g Phosphoroxychlorid (2 Mol.) bei Gegenwart von 25-procentiger Natronlauge wurden 6 g Phosphorsäure-*p*-toluid und nur 0.8 g Säure erhalten. — Besonders glatt und ohne starke Erwärmung verläuft die Phosphorylirung des *p*-Toluidins bei Anwendung einer 30–40-procentigen Sodalösung als Neutralisationsmittel. Nach diesem Verfahren wurden einmal aus 30 g *p*-Toluidin 16 g reines, neutrales Derivat und 6 g Säure gewonnen und zwar beide im ganz ungefärbten Zustande.

$C_{11}H_{11}ON_3P$. Ber. N 11.5. Gef. N 11.4.

Das Orthophosphorsäure-*p*-toluid krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen, die bei 192–194° schmelzen und in Wasser ganz unlöslich, in Aether und Benzol schwer, in Aceton, heissem Alkohol, sowie in Chloroform leicht löslich sind. Die von uns dargestellte Substanz ist identisch mit dem von P. Rudert¹⁾ durch directe Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das *p*-Toluidin erhaltene Toluid.

Ortho-Phosphorsäuremonobrom-*p*-toluid,
 $OP(NH.C_6H_4Br.CH_3)_3$.

Die neutralen Ortho-Phosphorsäurederivate der aromatischen Aminbasen lassen sich leicht bromiren. — Um das Monobromderivat des Ortho-Phosphorsäure-*p*-toluids darzustellen, vertheilt man das fein zerriebene Toluid (1 Mol.) unter wenig Wasser und fügt

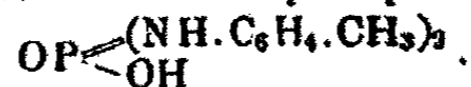
¹⁾ Diese Berichte 26, 569.

unter Umschütteln und gelindem Erwärmen in kleinen Portionen das Brom (6 At.) hinzu, das fast völlig gebunden wird. Das Reactionproduct, das sich hierbei als bräunlich gefärbte, krümlige Masse ausscheidet, wird mit Wasser gründlich ausgewaschen, dann mit verdünntem Alkohol ausgekocht, um nicht bromirtes Toluol in Lösung zu bringen, und der hierbei ungelöst bleibende Antheil aus viel Alkohol umkrystallisirt. Eine Brombestimmung der erhaltenen Krystalle zeigte, dass ein Monobromderivat des Phosphorsäure-*p*-toluids vorgelegen hat.

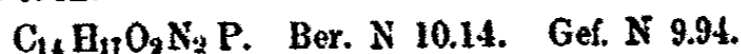


Das Brom-ortho-phosphorsäure-*p*-toluid krystallisirt aus Wasser in sehr feinen, weissen Nadeln, die bei 222° schmelzen; es ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol, in Aether und in Chloroform schwerlöslich, wird aber von heissem Eisessig ziemlich leicht gelöst.

Di-*p*-toluido-orthophosphorsäure,



Diese Säure wird bei der Phosphorylirung des *p*-Toluidins stets neben dem neutralen Derivat gebildet und zwar in grösserer Menge, wenn man viel Phosphoroxychlorid und nur 10-proc. Lauge verwendet. Z. B. wurden bei einem derartigen Versuch aus 10 g *p*-Toluidin 3.6 g reine Di-*p*-toluidophosphorsäure erhalten. Aus der Alkalisatlösung wird die Säure durch Salzsäure als weisser, flockiger Niederschlag gefällt; wird derselbe gut ausgewaschen, in heissem Alkohol, ohne zu kochen, gelöst und die erkaltete Lösung mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, so scheiden sich beim Stehen in Eiswasser alsbald glänzende Blättchen vom Schmp. 195° aus, die nach der Analyse aus reiner Di-*p*-toluidophosphorsäure bestehen. An dieser Säure kann man sehr schön sehen, dass bei der Herstellung der krystallisirten Säuren der allgemeinen Formel $OP(NH.R)_2OH$ ein Zusatz von Salzsäure unbedingt nothwendig ist, wie folgender Versuch zeigt. Stellt man sich eine alkoholische Lösung der Säure her, theilt die Lösung in zwei gleiche Theile und fügt zu dem einen Theil einige Tropfen concentrirte Salzsäure und zu dem anderen die gleiche Menge Wasser, so erhält man nur im ersteren Fall reichlich Krystallblättchen, besonders beim Stehen in Eis. — Die so gewonnenen Blättchen lösten sich in Ammoniak, in Natronlauge und in Alkalicarbonatlösung völlig klar auf und sind somit frei von neutralem Derivat gewesen. Eine Stickstoffbestimmung der Krystalle lieferte zudem einen für die Säure gut stimmenden Werth.



Es dürfte somit keinem Zweifel unterliegen, dass die von uns erhaltenen Blättchen vom Schmp. 195° aus der reinen Di-*p*-toluidophosphorsäure bestehen. P. Rudert (l. c.) hat diese Säure als ein weisses, amorphes Pulver beschrieben, das bei 124° schmilzt. Die Differenz in den Schmelzpunkten ist wohl darauf zurückzuführen, dass Rudert eine noch wasserhaltige, amorphe, noch nicht ganz reine Säure in Händen gehabt hat, welche erheblich niedriger schmelzen dürfte, als die krystallisirte Säure.

Orthophosphorsäure-*p*-Chloranilid, $OP(NH.C_6H_4.Cl)_3$.

p-Chloranilin lässt sich nach dem angegebenen Verfahren leicht phosphoryliren. Will man farblose Producte erhalten, so muss für die Reaction ein frisch destillirtes Chloranilin verwendet werden, denn gerade dem Tri-*p*-Chloranilidophosphat und der entsprechenden Säure haftet leicht hartnäckig etwas Farbstoff an, den man selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren unter Zuhilfenahme von Blutkohle nur schwer entfernen kann. Die beste Ausbeute wird erhalten, wenn man die Phosphorylirung unter guter Eiskühlung ausführt. — Das Orthophosphorsäure-*p*-Chloranilid krystallisirt aus mässig verdünntem Alkohol in sehr feinen, weissen Nadelchen, die bei 248—250° unter schwacher Braunfärbung schmelzen und sich gegen Lösungsmittel und chemische Agentien genau so verhalten, wie das Trianilidophosphat.

$C_{18}H_{15}OCl_3N_3P$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.92.

Di-*p*-Chloranilido-orthophosphorsäure,



wird aus der Natriumazidlösung durch concentrirte Salzsäure als ein amorpher Niederschlag gefällt, der meist röthlich gefärbt ist. Im krystallisirten Zustande erhält man die Säure, wenn man den Niederschlag in heissem Alkohol oder Aceton löst, die Lösung erkalten lässt, dann Wasser bis zur Opalescenz und einige Tropfen Salzsäure zufügt; beim Stehenlassen in Eis krystallisirt die Di-*p*-Chloranilidophosphorsäure alsbald in hübschen, glänzenden Blättchen aus, die, anfangs farblos, sich an der Luft alsbald röthlich färben.

$C_{12}H_{11}O_2Cl_2N_2P$. Ber. N 8.83, Cl 22.35.

Gef. » 8.90, » 21.79.

Die Di-*p*-Chloranilidophosphorsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aceton sehr leicht löslich, in Chloroform, sowie in Benzol fast unlöslich; von Aether wird sie reichlich gelöst; sie schmilzt unscharf bei 218° unter Braunfärbung. Wie die anderen disubstituirten Phosphorsäuren von der Zusammensetzung $OP(NH.R)_2OH$ wird auch die Di-*p*-chloranilidophosphorsäure beim

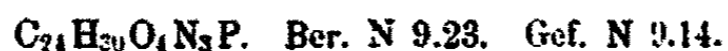
Kochen mit Wasser vollständig gespalten und zwar in *p*-Chloranilin und Phosphorsäure. Gegen Alkalien ist die Säure indessen sehr beständig.

Orthophosphorsäure-*p*-Phenetidid, $OP(NH.C_6H_4.O C_2H_5)_3$.

Für die Darstellung dieser Verbindung durch Phosphorylirung muss ein frisch destillirtes *p*-Phenetidin verwendet werden, welches bei 242—244° fast unzersetzt und farblos übergeht. Die Phosphorylirung dieser Base verläuft dann glatt, ohne Bildung von gefärbten Nebenproducten, und die Ausbeute an Phosphorsäurederivaten ist auch eine recht befriedigende, wenn man während der ganzen Operation gut kühlt und Phosphoroxychlorid im Ueberschuss anwendet. Auch bei dem *p*-Phenetidin hat sich ergeben, dass bei Verwendung von 25-procentiger Lauge vorzugsweise neutrales Derivat entsteht, während bei Gegenwart von schwächerer Natronlauge (10-procentig) hauptsächlich Diphenetidinosphorsäure gebildet wird. 10 g Phenetidin (1 Mol.) lieferten mit 10 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.) und 25-procentiger Kalilauge 6 g reines *o*-Phosphorsäure-*p*-phenetidid und 0.8 g Di-*p*-phenetidinosphorsäure; bei Verwendung von nur 10-procentiger Lauge wurden aus derselben Menge Phenetidin und Phosphoroxychlorid 2 g neutrales und 2.6 g saures Orthophosphorsäure-phenetidinderivat erhalten.

Ein Versuch, das Orthophosphorsäure-*p*-phenetidid nach dem von Michaelis und seinen Mitarbeitern bei anderen aromatischen Aminen vielfach benutzten Verfahren, nämlich direct aus *p*-Phenetidin und Phosphoroxychlorid darzustellen, lieferte ein ungünstiges Ergebniss. Lässt man Phosphoroxychlorid (1 Mol.) zu der Base (6 Mol.) langsam zutropfen, so tritt wohl lebhafte Reaction ein unter Entwicklung von Chlorwasserstoff; es bildet sich aber eine stark dunkel gefärbte Masse, aus der sich ein einheitlich zusammengesetztes Product kaum isoliren lässt.

Das durch Phosphorylirung erhaltene neutrale Derivat muss man öfters aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren, um ein ganz farbloses Präparat zu erhalten.



Das Orthophosphorsäure-*p*-phenetidid bildet weisse, glänzende Prismen, die bei 168° schmelzen; es ist in Wasser, auch siedendem, unlöslich, in kaltem Alkohol und in Aether ziemlich schwer löslich, während es von heissem Alkohol sowie von Chloroform leicht gelöst wird. Gegen alkoholische Kalilauge ist es beständig, wird aber durch starke Salzsäure beim Erhitzen allmählich gespalten, sodass dann die Indophenolreaction sehr schön eintritt.

Nitro-orthophosphorsäure-*p*-phenetidid,
 $OP[NH.C_6H_4(NO_2).OC_2H_5]_1$.

Orthophosphorsäure-*p*-phenetid lässt sich wie das Phenacetin leicht nitriren; man erhitzt das fein zerriebene *p*-Phenetidid mit überschüssiger 15–20-procentiger Salpetersäure unter Umschütteln fast zum Sieden; hierbei färbt sich die Substanz intensiv gelb und geht zum Theil mit gelb- bis braun-rother Farbe in Lösung. man lässt dann erkalten und krystallisirt den gut ausgewaschenen Niederschlag aus verdünntem Alkohol oder besser Eisessig um. — Oder man löst das Phenetidid in Eisessig und giebt unter guter Eiskühlung allmählich ein gleiches Volum concentrirter Salpetersäure hinzu. Schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich hierbei die Nitrirung, indem sich die Flüssigkeit blutroth bis braunroth färbt. Durch Eingiessen in Wasser wird dann das Nitroderivat als gelber Niederschlag gefällt, der nach gründlichem Auswaschen wiederholt aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt werden muss.

$C_{11}H_{17}O_{10}N_2P$. Ber. N 14.24. Gef. N 14.38.

Das Nitro-orthophosphorsäure-*p*-phenetidid schmilzt unscharf bei 126° unter Zersetzung, ist in Wasser sehr wenig löslich, in Aether fast unlöslich, wird aber von Alkohol und Chloroform reichlich gelöst.

Di-*p*-phenetidiphosphorsäure, $OP\left\langle \begin{array}{l} (NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2 \\ OH \end{array} \right\rangle$.

Diese Säure wird dem Phosphorylirungsproduct des *p*-Phenetidins mit Ammoniak oder verdünnter Sodalösung entzogen, wobei das neutrale Phenetidid ungelöst bleibt; die erhaltene Salzlösung muss zunächst mit Aether ausgeschüttelt werden, um stets vorhandenen Farbstoff in diesen überzuführen. Beim Ansäuern der wässrigen Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure wird dann die Di-*p*-phenetidiphosphorsäure als rein weisser Niederschlag gefällt, der nach dem obigen für die Di-*p*-toluidinophosphorsäure angegebenen Verfahren im krystallisirten Zustande erhalten wird.

$C_{16}H_{21}O_4N_2P$. Ber. N 7.71. Gef. N 7.46.

Die Di-*p*-phenetidiphosphorsäure schmilzt bei 202°, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und in Aether schwer löslich, wird aber von siedendem Alkohol reichlich gelöst. Sie ist eine ziemlich starke Säure und löst sich als solche in Ammoniak, wie auch in stark verdünnten Lösungen der Alkalicarbonate leicht und vollständig auf; aus diesen Lösungen fällen Mineralsäuren die Säure wieder unverändert aus.

Das Natriumsalz der Di-*p*-phenetidiphosphorsäure wird am Besten in der Weise hergestellt, dass man die Säure in Sodalösung im geringen Ueberschuss löst, die Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol auskocht und die durch Ein-

dampfen concentrirte alkoholische Lösung mit viel Aether versetzt; hierdurch wird das Natriumsalz in Form glänzender, feiner Nadelchen ausgeschieden; auch aus der gesättigten Lösung in Aceton erhält man das Natriumsalz in glänzenden Prismen, wenn dieselbe mit viel Aether versetzt wird. Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich.

A n h a n g.

Die Phosphorylirung des Phenylmercaptans. Von W. Antenrieth und O. Hildebrand.

Wie eingangs dieser Abhandlung erwähnt worden ist, lassen sich Phenole in alkalischer Lösung mit Hilfe von Phosphoroxychlorid leicht in Phosphorsäurederivate überführen. Es liegt der Gedanke nahe, diese Reaction auf Mercaptane der aromatischen Reihe zu übertragen. Ein in dieser Richtung von uns mit dem Phenylmercaptan ausgeführter Versuch hat in der That ergeben, dass sich dieses Mercaptan gerade so leicht phosphoryliren lässt, wie die Phenole. Um das

Trithiophenylphosphat, $OP(SC_6H_5)_3$,

darzustellen, löst man reines Phenylmercaptan in überschüssiger verdünnter Natronlauge auf und fügt unter kräftigem Umschütteln und gutem Kühlen etwas mehr als die berechnete Menge Phosphoroxychlorid in kleinen Portionen hinzu. Das Gemisch wird dann ausgeäthert und der Aetherrückstand zur Entfernung von stets vorhandenem Phenyldisulfid wiederholt aus grösseren Mengen Alkohol umkrystallisirt. Hierbei erhält man schliesslich das Trithiophenylphosphat in grossen, klaren Prismen, während das Phenyl-disulfid in Lösung bleibt.

$C_{18}H_{15}OS_3P$. Ber. C 57.75, H 4.00, S 25.64.
Gef. „ 57.80, „ 4.82, „ 24.98.

Das Trithiophenylphosphat schmilzt bei 114° , ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und in Chloroform ziemlich leicht löslich. — Schwarze¹⁾ will durch mehrstündiges Kochen von Phenylmercaptan mit Phosphoroxychlorid unter Rückfluss ein Trithiophenylphosphat bereits erhalten haben und giebt für sein Product den Schmelzpunkt zu 72° , während doch die reine Verbindung, wie wir gefunden haben, erst bei 114° schmilzt und zwar ohne vorhergehendes Zusammensintern. Ohne Zweifel hat Schwarze eine sehr unreine, mit viel Phenyldisulfid (Schmp. 63°) vermengte, phosphorhaltige Substanz in Händen gehabt.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 10, 226.

333. W. Autenrieth und P. Rudolph:
 Ueber die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine bei Gegenwart von Alkali.

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Im Hinblick auf die in der vorhergehenden Abhandlung angeführten Ergebnisse unserer Untersuchungen mit Phosphoroxychlorid schien es uns von einigem Interesse zu sein, das Verhalten des Phosphorsulfochlorids gegen aromatische Aminbasen bei Gegenwart von Alkali näher kennen zu lernen. Es war von vornherein anzunehmen, dass das Phosphorsulfochlorid, das ja gegen Alkalien viel beständiger ist, als sein sauerstoffhaltiges Analogon, in ähnlicher Weise mit den primären Aminen reagiren würde, wie das Phosphoroxychlorid. Der Versuch hat diese Annahme vollauf bestätigt; man erhält bei dieser Reaction vorzugsweise leicht die neutralen Derivate der Orthosulfophosphorsäuren von der allgemeinen Formel $SP(NH.R)_3$, Substanzen, die ausnahmslos hübsch krystallisiren. Auch disubstituirte Sulfophosphorsäuren von der Zusammensetzung $SP(NH.R)_2OH$ werden hierbei fast immer gebildet, doch in weit geringerer Menge, als die neutralen Derivate. Da diese Säuren nur schwer krystallisiren und zudem sehr zersetzlich sind, so wurden sie zunächst nicht näher untersucht. — Die Hauptreaction der Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf eine primäre Aminbase, z. B. Anilin — welchen Vorgang man kurz mit »Sulfophosphorylirung« bezeichnen kann — findet also in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck:

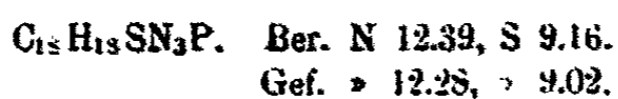


Man verwendet auch bei dieser Reaction einen Ueberschuss von Phosphorsulfochlorid an, etwa 1 Molekül desselben auf 2 Moleküle der Aminbase. In einem geräumigen Kolben versetzt man das Amin mit etwas mehr als der berechneten Menge 10-procentiger Natronlauge, fügt das Phosphorsulfochlorid unter kräftigem Umschütteln allmählich in kleinen Portionen hinzu und kühlt gut ab, indem man den Kolben von Zeit zu Zeit in Eiswasser stellt. Dann übersättigt man das Reactionsproduct mit starker Salzsäure, wodurch das Amin, das sich der Reaction entzogen hat, gelöst und gleichzeitig die disubstituirte Sulfophosphorsäure, $SP(NH.R)_2OH$, gefällt wird. Der Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mit Sodalösung oder Ammoniak im Ueberschuss gut verrührt; hierbei geht die betreffende Sulfophosphorsäure in Lösung, während das neutrale Derivat zurückbleibt und am besten wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wird. — Will man die »Sulfophosphorsäure« gewinnen, so übersättigt man die mit Soda oder Ammoniak erhaltene Lösung

mit Salzsäure, wodurch dieselbe meist als rein weisser, amorpher Niederschlag erhalten wird. Ein geeignetes Krystallisationsmittel für diese Dianilidosulfophosphorsäuren haben wir bis jetzt nicht finden können.

Orthosulfophosphorsäureanilid, $SP(NH.C_6H_5)_3$.

wird aus Anilin und Phosphorsulfochlorid nach dem angegebenen Verfahren in guter Ausbeute erhalten und krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen, glänzenden Prismen, die bei $153-154^\circ$ schmelzen. — Ein Thiophosphorsäureanilid will schon Chevrier¹⁾ in Händen gehabt und dasselbe aus Anilin und Phosphorsulfochlorid durch directe Einwirkung der beiden Stoffe erhalten haben; er beschreibt dasselbe als eine amorphe, gelbe Substanz vom Schmp. 78° . Ferner hat A. Knop²⁾ durch Erhitzen von Anilin mit Phosphorpentasulfid auf 150° eine aus Alkohol in monoklinen Prismen krystallisirende Substanz dargestellt, welcher er die Constitutionsformel $SP(C_6H_4.NH_2)_3$ beilegt. Knop nimmt also an, dass in dieser Verbindung nicht der Stickstoff, sondern der Kohlenstoff an Phosphor gebunden ist. Wie P. Rudert³⁾ mit Recht anführt, ist diese Auffassung ohne Zweifel unrichtig, denn eine Verbindung von der angenommenen Constitution mit 3 Amidogruppen müsste sicher eine Base sein. Dies ist aber bestimmt nicht der Fall, denn die Knop'sche Substanz ist ja selbst in warmer concentrirter Salzsäure völlig unlöslich. — Dem durch uns aus Anilin durch Sulfophosphorylirung⁴⁾ dargestellten Derivat muss unbedingt die Constitution $SP(NH.C_6H_5)_3$ zukommen, denn nach den bis jetzt gesammelten Erfahrungen reagiren mit Phosphorsulfochlorid nach Art der Schotten-Baumann'schen Methode der Benzoylirung nur primäre Aminbasen und Phenole; also nur Wasserstoff der Amido- bzw. Hydroxyl-Gruppe wird hierbei durch den Rest der Sulfophosphorsäure (SP) ersetzt. Wie eine vergleichende Untersuchung gezeigt hat, ist aber die Knop'sche Substanz bestimmt identisch mit dem von uns gewonnenen Orthosulfophosphorsäureanilid und dadurch also die Constitutionsformel für dieselbe als $SP(NH.C_6H_5)_3$ gegeben.



Die von Chevrier (l. c.) dargestellte amorphe, gelb gefärbte Verbindung vom Schmp. 78° dürfte schwerlich eine reine, einheitlich zusammengesetzte Substanz gewesen sein; auf jeden Fall darf dieselbe nicht als Orthothiophosphorsäureanilid, $SP(NH.C_6H_5)_3$, angesehen werden.

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 11, 539.

²⁾ Diese Berichte 20, 5353.

³⁾ Diese Berichte 26, 568.

Orthosulfophosphorsäure-*p*-toluid, $\text{SP}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3)_3$,
wird durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf *p*-Toluidin bei Gegenwart von 10-procentiger Natronlauge gebildet und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadelchen erhalten, die bei 186° schmelzen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{SN}_3\text{P}$. Ber. N 11.02, S 8.39.
Gef. » 11.01, » 8.19.

Das Orthosulfophosphorsäure-*p*-Toluid ist in Wasser unlöslich, in Aether und Benzol sehr schwer löslich, wird aber von heissem Alkohol, Aceton und Eisessig reichlich gelöst. Gegen die Alkalien, sowie gegen verdünnte Salzsäure ist dasselbe recht beständig.

Orthosulfophosphorsäure-*p*-phenetidid,
 $\text{SP}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

p-Phenetidin reagirt mit Phosphorsulfochlorid und Natronlauge sehr lebhaft, indem mit guter Ausbeute das Tri-*p*-phenetidinosulfophosphat, $\text{SP}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_3$ entsteht. Will man ein farbloses Präparat erhalten, so muss für die Reaction ein frisch destillirtes *p*-Phenetidin verwendet und während der ganzen Operation gut gekühlt werden. Das *p*-Phenetidid scheidet sich hierbei als eine krümelige Masse aus, welche ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt wird.

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{SPN}_3$. Ber. N 8.9, S 6.8.
Gef. » 8.7, » 6.5.

Das Orthosulfophosphorsäure-*p*-phenetidid bildet farblose, feine Prismen, die aber häufig röthlich gefärbt erhalten werden, da sie sehr hartnäckig etwas Farbstoff zurückhalten; es schmilzt bei 152° , ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol, sowie in Chloroform, Aceton und heissem Eisessig aber leicht löslich; von Aether wird es so gut wie nicht gelöst. Gegen die fixen Alkalien ist das Orthosulfophosphorsäure-*p*-phenetidid sehr beständig und wird selbst bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge nur in Spuren zersetzt. Bei einem Versuche wurden 0.5 g des *p*-Phenetidids 3 Stunden mit 10-procentiger alkoholischer Kalilauge unter Rückfluss gekocht und nach dem Verdunsten des Alkohols 0.4 g des Ausgangsmaterials wiedergewonnen.

Neben dem neutralen Derivat entsteht bei der Sulfophosphorylirung des *p*-Phenetidins stets in reichlicher Menge die Di-*p*-phenetidinosulfophosphorsäure, $\text{SP}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$, welche sich in der alkalisch reagirenden Flüssigkeit des Reactionsproductes als Natriumsalz vorfindet und auf Zusatz von Salzsäure als rein weisser

Niederschlag gefällt wird. — Die Säure ist in Alkohol sehr leicht löslich, wird aber durch längeres Kochen ihrer alkoholischen Lösung, wie auch beim Erhitzen mit Wasser, verhältnissmässig leicht zersetzt; sie ist bis jetzt im krystallisirten Zustande nicht erhalten worden.

Freiburg i/B., Juni 1900.

334. Frhr. von Braackel: Ueber die Umwandlung von untersalpetriger Säure in Hydrazin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Im Verlaufe einiger Versuche über das Verhalten der hyposalpetrigen Säure zur schwefligen Säure wurde aus der hyposalpetrigen Säure Hydrazin dargestellt. Silberhyponitrit wurde aus Oxyamidosulfonsäure nach Kirschner gewonnen, indem eiskalte concentrirte Natronlauge unter Abkühlung auf hydroxylamindisulfonsaures Kalium, das mit wenig Wasser gekocht und wieder erkaltet war, zur Einwirkung gebracht wurde. Nachdem die Stickoxydulentwicklung beendet war, wurde die in einem Liter Wasser gelöste Salzmasse mit gelbem Quecksilberoxyd versetzt und nach dem Filtriren und starken Verdünnen der Lösung die untersalpetrige Säure mit Silbernitrat als Silberhyponitrit gefällt. Das oxyamidosulfonsaure Salz erhielt ich theils durch die Liebenswürdigkeit der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik zu Ludwigshafen, theils wurde dasselbe nach dem von Raschig angegebenen Verfahren (Ann. d. Chem. 241, 183) durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Natriumbisulfit und Ausfällen des Kaliumsalzes durch die äquivalente Menge Chlorkalium dargestellt. Durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf eine durch Umsetzen von äquivalenten Mengen Silberhyponitrit und Salzsäure erhaltene wässrige Lösung von hyposalpetriger Säure in saurer Lösung bei niedriger Temperatur wurde ein Reactionsproduct erhalten, das Fehling'sche Lösung schon in der Kälte stark reducirte. Die im Vacuumexsiccator eingedampfte Lösung wurde der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig unter Kühlung unterworfen; die vom Zink befreite Lösung reducirte Fehling'sche Lösung in der Kälte. Dieselbe ergab mit Benzaldehyd geschüttelt einen gelben Niederschlag von Benzalazin, wobei die Temperatur der Lösung stets möglichst tief gehalten werden musste.

Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, hatten die feinen Nadeln den richtigen Schmp. 93°. Die Analyse ergab:

0.1816 g Subst.: 0.5362 g CO₂, 0.0943 g H₂O. — 0.3374 g Subst.: 40.1 ccm N (23°, 750 mm).

(C₆H₅.CH₂)₂N₂. Ber. C 80.77, H 5.77, N 13.46.

Gef. » 80.54, » 5.91, » 13.5.

Nach Beendigung der Versuche fand ich in Erdmann's Lehrb. d. anorg. Chemie die Angabe, dass Hydrazin durch Reduction der hyposalpextrigen Säure gewonnen werden kann. Da aber weder dort noch sonst in der Literatur sich weitere Angaben darüber finden und ich auf eine briefliche Anfrage von Hrn. Prof. Dr. Erdmann die Mittheilung erhielt, er habe sich mit der Reduction der hyposalpextrigen Säure zu Hydrazin beschäftigt, die näheren Angaben darüber würden in der nächsten Auflage seines Lehrbuches erscheinen, veröffentliche ich den Versuch.

335. Ernst Täuber und Franz Walder: Directe Nitrosirung eines primären aromatischen Amins

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die directe Nitrosirung eines primären aromatischen Amins ist bisher noch nicht ausgeführt, wahrscheinlich nicht einmal ernstlich versucht worden, weil derartige Versuche kaum einen Erfolg erwarten liessen.

Gelegentlich unserer Arbeiten über das Bismarckbraun haben wir nun zufällig die Beobachtung gemacht, dass das *m*-Phenylendiamin, trotz seiner beiden primären Amidogruppen, sich unter gewissen Bedingungen durch salpetrige Säure direct nitrosiren lässt, unter Bildung des bisher unbekanntes Mononitroso-*m*-phenylendiamins.

Die Nitrosirung verläuft allerdings niemals glatt in der ange-deuteten Richtung, vielmehr entsteht dabei stets als Hauptproduct das Bismarckbraun, aber es gelingt doch, 20 pCt. des verarbeiteten Diamins an reiner Nitrosobase zu gewinnen, wenn man bestimmte Bedingungen innehält, die durch eine lange Reihe von Versuchen ermittelt wurden.

Zur Gewinnung der Nitrosoverbindung verfährt man im Grossen und Ganzen ebenso wie bei der Darstellung des Bismarckbrauns, jedoch mit dem Unterschiede, dass man die Nitritlösung so plötzlich wie möglich in die säurehaltige Lösung des *m*-Phenylendiamins einfliessen lässt.

Die relative Menge der vorhandenen Säure ist von grösstem Einfluss auf die Ausbeute an Nitrosoverbindung; ein gewisser Ueberschuss an Säure hindert die Nitrosirung gänzlich. Schon diejenige Menge Säure, welche für die glatte Nitrosirung des Phenylendiamins

theoretisch erforderlich wäre, d. h. 2 Mol. Säure auf 1 Mol. Diamin und 1 Mol. Natriumnitrit, ergibt nur Spuren von Nitrosoverbindung. Die Mengen von Base, Mineralsäure und Natriumnitrit, welche aus die besten Ausbeuten an Nitrosobase ergeben haben, stehen nicht in einem einfachen Molekularverhältnisse, annähernd aber in dem Verhältnisse von 3 zu 4 zu 2 Molekülen.

Wir haben für unsere Versuche allerdings niemals absolut reines *m*-Diamin angewendet, sondern uns mit technischem Product von sehr guter Beschaffenheit begnügt. Da sich gezeigt hat, dass das verwendete Material gewisse, nicht zu vernachlässigende Quantitäten an *o*-Diamin enthielt, so dürfte unsere weiter unten gegebene Vorschrift zur Darstellung der Nitrosobase nicht ohne Weiteres für jedes technische Product, oder für absolut reines *m*-Diamin zu empfehlen sein, sondern sie wird in der Regel kleine Abänderungen erfahren müssen, die erst durch Vorversuche zu ermitteln wären.

Die entstandene Nitrosoverbindung findet sich in den Mutterlaugen des Bismarckbrauns, wenn man den Farbstoff mit etwa 10 pCt. der Lösung an festem Kochsalz ausgesalzen hat. Man kann aus diesen Mutterlaugen die Base direct fast rein und krystallisirt erhalten, wenn man die Lösung mit viel Aether überschichtet und dann zer kleinerte Krystallsoda in kleinen Portionen bis zum reichlichen Ueberschuss zufügt. Der Aether, in welchem die Nitrosobase vollständig unlöslich ist, fördert ihre Abscheidung und dient gleichzeitig zu ihrer Reinigung, da er ihr kleine Mengen noch beigemengter Farbstoffbase entzieht.

Das Nitroso-*m*-phenylendiamin lässt sich als solches wie auch in Form seiner Salze leicht umkrystallisiren und in reinem Zustande gewinnen, aber trotz der sorgfältigsten Reinigung lieferte die Analyse stets etwas zu hohe Kohlenstoffzahlen, was wohl durch den reichlichen Stickstoffgehalt der Substanz veranlasst wird. Es besteht indessen kein Zweifel, dass wirklich die bezeichnete Verbindung vorliegt, nachdem folgende Thatsachen festgestellt sind: Die Base besitzt die für das einfache Molekül berechnete Molekulargrösse, die nach der Siedepunktmethode ermittelt wurde; sie geht bei der Reduction in saurer Lösung in 1.2.4-Triamidobenzol über; sie spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak ab, unter Bildung einer schön krystallisirenden Substanz, die die Zusammensetzung und Eigenschaften eines Nitrosoamidophenols besitzt; sie liefert nicht die Liebermann'sche Nitrosaminreaction; sie reagirt beim Erhitzen mit β -Naphthol unter Bildung eines Farbstoffs, ähnlich wie das Nitrosodimethylanilin.

Die nähere Untersuchung der Substanz ist im hiesigen Laboratorium von Hrn. Kurt Bertels in Angriff genommen.

Es wird ferner beabsichtigt, die Reaction auf andere *m*-Diamine auszudehnen und schliesslich den Versuch zu machen, ob auch primäre aromatische Monamine einer directen Nitrosirung fähig sind. Wir bitten daher, uns dieses Arbeitsgebiet für einige Zeit zu überlassen.

Experimentelles.

Die Darstellung des Nitroso-*m*-phenylendiamins geschah in folgender Weise:

324 g *m*-Phenylendiaminbase (destillirt) wurden in 2.5 L Wasser und 444 g 33-procentiger Salzsäure gelöst und 3 kg Eis in wallnussgrossen Stücken zugefügt. Nachdem die Temperatur der Mischung auf 0° oder darunter gesunken war, wurde unter kräftigem Rühren eine kalte Lösung von 156 g Natriumnitrit in 600 ccm Wasser auf einmal hinzugefügt und dann noch etwa 5 Minuten weitergeführt. Nach einigen Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 50° erwärmt und das entstandene Bismarckbraun mit 800 g Kochsalz ausgesalzen. Bei 30° wurde der Farbstoff abfiltrirt und mit 1 L 10-procentiger Kochsalzlösung ausgewaschen.

Das Filtrat wurde nun mit 3 L Aether überschichtet und 800 g pulverisirte Krystallsoda portionenweise zugefügt. Nach einiger Zeit begann die Nitrosobase sich in Krystallen, die an der Grenze der beiden Flüssigkeitsschichten schwammen, auszuschcheiden. Nach etwa 12 Stunden, während welcher Zeit die Masse öfter kräftig durchgeschüttelt wurde, wurden die Krystalle abgesaugt und mit Aether ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren aus der 20-fachen Gewichtsmenge siedenden Wassers wurde die Verbindung rein, in gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

Das Nitroso-*m*-phenylendiamin bildet graurothe, glänzende Blättchen oder Nadeln, die dem monoklinen System angehören. Es ist in Aether und in Benzol völlig, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser löst es sich reichlich, ebenso in Alkohol. Die Base schmilzt bei 210° und bläht sich nach dem Schmelzen stark auf. Das salzsaure Salz bildet lange, rothbraune, leicht lösliche Nadeln oder glänzende, nahezu schwarze Prismen.

$C_7H_7N_2O$. Ber. C 52.56. H 5.11, N 30.66.

Gef. » 53.16, 53.51, 53.37, 5.26, 5.38, 5.33, » 30.26, 31.19, 30.99.

Molekulargewichtsbestimmungen:

$C_7H_7N_2O$. Ber. 137.

Gef. 123, 132, 136, 140, 139, 116.

Die Bestimmungen sind theils in absolutem Alkohol, theils in Wasser als Lösungsmittel ausgeführt worden.

Mittheilungen über die Abkömmlinge der neuen Nitrosobase und über analoge Verbindungen werden später erfolgen.

Technolog. Institut der Universität Berlin.

336. Adolf Jolles: Ueber eine quantitative Reaction bei den Ureiden und Purinderivaten.

(2. Mittheilung.)

[Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.]

Eingegangen am 29. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn O. Ruff.)

In Verfolgung der Oxydationsversuche mit Purinbasen¹⁾ habe ich die bei der Oxydation von methyilirten Purinbasen entstehenden Producte untersucht. Gemäss ihrer analogen Constitution ergaben Caffein und Hydroxycaffein dieselben Spaltungsproducte. Aus je einem Molekül dieser Basen entstanden 3 Moleküle Methylamin, die durch ihre Fällbarkeit mit Phosphorwolframsäure isolirt wurden. Ihr Nachweis erfolgte durch die Isonitril-Reaction und die Analyse des Platin-Doppelsalzes. Die Menge des entstandenen Methylamins wurde durch die Stickstoff-Bestimmung im Phosphorwolframsäure-Niederschlag ermittelt. Der vierte im Molekül vorhandene Stickstoff wurde merkwürdiger Weise als Harnstoff wiedergefunden. Der Nachweis erfolgte durch die Abscheidung des Harnstoffes als Oxalat, aus diesem wurde der Harnstoff rein dargestellt und durch den Schmelzpunkt identificirt. Die quantitative Bestimmung erfolgte sowohl durch volumetrische Messung des im oxalsäuren Niederschlag enthaltenen Stickstoffes, als auch nach der Methode von Kjeldahl. Die Bildung von Harnstoff ist insofern auffallend, als im Caffein nur ein nicht methyilirter Stickstoff vorhanden ist, somit der Harnstoff aus 2 Stickstoffen gebildet wird, die vorher in verschiedenen Molekülen vorhanden waren. Als naheliegendste Erklärung erscheint es mir, die intermediäre Bildung zusammengesetzter Moleküle anzunehmen. In welcher Art dieser Vorgang stattfindet, dafür liegen vorläufig keine Anhaltspunkte vor. Was die Bedingungen dieser Harnstoff-Bildung betrifft, so habe ich mich überzeugt, dass speciell bei Trimethyl-Xanthin die Säureconcentration innerhalb ziemlich weiter Grenzen ohne Einfluss auf den Verlauf der Reaction ist.

Beim Theophyllin, 1,3-Dimethylxanthin, wurde die Hälfte des Stickstoffes durch Bromlauge entwickelt, die andere Hälfte fand sich im Phosphorwolframsäure-Niederschlag. Oxalsaurer Harnstoff wurde nicht in jener Menge gefunden, die dem volumetrisch gefundenen Stickstoff entspricht. Es findet also beim Theophyllin unter den angegebenen Oxydationsverhältnissen nicht nur die Bildung von Harnstoff, sondern auch jene von Ammoniak statt, was auf die volumetrische Bestimmung natürlich ohne Einfluss ist.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1246.

Das Paraxanthin, 1.7-Dimethylxanthin, zerfällt unter den gleichen Bedingungen vollständig in Methylamin und Ammoniak¹⁾.

Von den monomethylirten Producten habe ich das Heteroxanthin, 7-Methylxanthin, oxydirt und zwar ebenfalls nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren und ausserdem mit der Modification, dass statt 10 ccm Schwefelsäure nur circa 2—3 ccm Schwefelsäure auf die gleiche Flüssigkeitsmenge ceteris paribus angewendet wurden. Bei der concentrirten Lösung trat ein Stickstoff als Methylamin und drei Stickstoffe als Ammoniak auf. Bei der verdünnten Lösung wurde neben 1 Mol.-Gew. Methylamin die Anwesenheit sehr erheblicher Mengen von Harnstoff nachgewiesen.

Dieses deutet darauf hin, dass auch hier der Stickstoff ursprünglich in Form von Harnstoff entsteht, welcher je nach der Concentration der Säure sogleich zerlegt wird oder zum Theil bestehen bleibt.

Nachstehende Tabelle umfasst die Resultate der quantitativen Bestimmungen. Der genaue Gang des Nachweises der Spaltungsproducte ist in der ausführlichen Publication der »Zeitschrift für physiologische Chemie« enthalten.

Tabelle.

| Substanz | Stickstoff | | | | | Bemerkungen |
|-----------------|--------------------------|------------------|---------------------------|---------------------------------|---|--|
| | theo- retisch pct. | gefunden pct. | volu- metrisch pct. | im oxal- sauren Harnstoff | im Phosphor- wolfram- säure- Niederschlage | |
| Caffein | 28.85 | 28.78 | 7.16 | 7.05 | 21.08 | } mit concentrirter Säure (30 ccm) dasselbe Er- gebniss |
| Hydroxycaffein | 26.67 | 26.58 | 6.56 | 6.39 | 20.57 | |
| Theophyllin . | 32.61 | 32.57 | 16.83 | 8.63 | 17.04 | |
| Heteroxanthin | 33.73 | 32.76 | 24.54 | — | 8.15 | } in verdünnterer Säurelösung Harn- stoffbildung |
| Xanthin | 36.84 | 36.62 | 36.59 | 36.60 | — | |
| Harnsäure . . | 33.33 | 33.32 | 33.15 | 33.35 | — | |

Aus vorstehender Tabelle ergibt sich bei Betrachtung der Stickstoffmenge im Phosphorwolframsäure-Niederschlage und des volumetrisch gemessenen Stickstoffes, dass von den in den untersuch-

¹⁾ Bei der Oxydation von Paraxanthin in Gegenwart geringer Säuremengen (2—3 ccm auf die gleiche Flüssigkeitsmenge) erhielt ich mit überreicher Oxalsäurelösung einen Niederschlag, dessen Natur ich in Folge der Mangelhaftigkeit der vorhandenen Angaben über Methylharnstoff noch nicht mit Sicherheit feststellen konnte.

ten Purinbasen enthaltenen 4 N-Atomen ebenso viele im Phosphorwolframsäure-Niederschlag wiedergefunden werden, als Methylgruppen im Molekül vorhanden sind. Somit finden wir beim Xanthin und bei der Harnsäure keinen stickstoffhaltigen Phosphorwolframsäure-Niederschlag. Der übrige Theil des Stickstoffes lässt sich durch Bromlauge freimachen, und zwar tritt er entweder als Harnstoff oder als Ammoniak auf. Während bei den Trimethyl-Verbindungen die Harnstoffbildung, ohne innerhalb ziemlich weiter Grenzen von der Säure-Concentration beeinflusst zu werden, quantitativ vorsichgeht, zeigten die Dimethyl- und Monomethyl-Verbindungen ein anderes Verhalten, indem mit steigender Säure-Concentration der Harnstoff resp. Methylharnstoff zerfällt und sich so — je nach der Säure-Concentration — wechselnde Mengen von Ammoniak bilden.

337. Georg Wagner und Wacław Brykner: Bornylen, ein neues Terpen.

[Mittheilung aus dem Laborat. für organ. Chemie der Universität Warschau.]
(Eingegangen am 12. Juli.)

In unserer letzten, vor einem Jahre erschienenen Abhandlung¹⁾, haben wir mitgetheilt, dass Bornyljodid, welches sich, sowohl aus Borneol, als auch aus Pineu, mittelst Jodwasserstoff darstellen lässt, kein Erwärmen mit weingeistiger Kalilauge, bei der Temperatur des kochenden Wasserbades, Camphen, dem eine höher schmelzende und niedriger siedende Verbindung beigemischt ist, liefert. Bezüglich dieser Beimischung wurde die Vermuthung, dieselbe sei das eigentliche, direct aus dem Jodür entstehende Terpen, ausgesprochen²⁾ und aus dem Nachfolgenden wird ersichtlich, dass diese Vermuthung wirklich richtig war.

Wegen der Langsamkeit und Unvollkommenheit, mit der die Zersetzung in der angegebenen Weise sich vollzieht, wurde vor Allem angestrebt, Bedingungen, welche für die Darstellung der fraglichen Verbindung geeigneter wären, aufzufinden. Dabei hat es sich ergeben, dass, wenn zur Jodwasserstoffabspaltung statt der Kalilauge Kaliumphenolat verwendet wird, die Reaction zwar schon in 20—25 Minuten sich vollendet, dafür aber ausschliesslich zu dem gewöhnlichen Camphen führt. Der Versuch wurde in der nachfolgenden Weise ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2302—2325. ²⁾ l. c. 2316.

Man erhitzte 35 g Pinenjodhydrat¹⁾ vom Sdp. 118—119° (15 mm), nach der von Reychler für das Chlorhydrat gegebenen Vorschrift²⁾, mit 90 g Kaliumphenolat 20 Minuten in mit einem Kühler versehenen Kolben auf 160—170° und destillierte darauf das gebildete Camphen ab, wobei die Temperatur allmählich auf 190° gesteigert wurde. Das Destillat wurde mit wässriger Kalilauge durchgeschüttelt, das ungelöst Gebliebene mit Wasserdampf übergetrieben, zwischen Leinwand abgepresst und über Kalihydrat entwässert. Das so gewonnene Präparat war vollkommen jodfrei, ging vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 158° und 159° über, schmolz bei 48—48.5° und zeigte in einer 10-procentigen alkoholischen Lösung, bei $l = 1$, eine Ablenkung des Lichtstrahls = $- 5.50''$.

Dagegen gelangten wir zu dem gewünschten Ziele, indem wir zur weingeistigen Kalilauge zurückgriffen, dieselbe aber in weit concentrirterem Zustande, als früher, verwendeten und das Erhitzen in einem Autoclaven bei 170° 4 Stunden hindurch vornahmen. Zur Einwirkung kamen 210 g Jodür, 120 g Kalihydrat und 180 g Alkohol (96-proc.). Die resultirende alkoholische Lösung wurde zuerst im Wasserbade destillirt und darauf der von den Alkoholdämpfen nicht mitgerissene Theil mittelst Wasserdampf übergetrieben. Das weingeistige Destillat gab, nach dem Versetzen mit Wasser, ein festes öl- und jod-freies Product, wogegen das mit den Wasserdämpfen Uebergegangene ölhaltig war und Spuren von Jod enthielt. Beide Producte wurden, jedes für sich, fractionirt und lieferten schliesslich neben einem ca. 98 g betragenden, zwischen 152° und 160° übergehenden, festen Kohlenwasserstoffgemenge 6.5 g eines zwischen 175 und 220° siedenden Oels. Letzteres reducirte Kaliumpermanganat in der Kälte nur langsam, siedete grösstentheils bei 200—210° und bestand in der Hauptsache anscheinend aus dem Aethyläther des Borneols oder Isoborneols. Zur Trennung des Kohlenwasserstoffgemenges erwies sich ein 3-stündiges Erhitzen desselben, im geschlossenen Rohr, mit schwefelsäurehaltiger Essigsäure³⁾ auf 55—60° geeignet. Das gewöhnliche Camphen geht dabei in Isobornylacetat über, während

¹⁾ Bezüglich einer der unseren widersprechenden Angabe von Aschan (diese Berichte 33, 1009), welche den Siedepunkt des Pinenjodhydrats angeht, mag bemerkt werden, dass im hiesigen Laboratorium von verschiedenen Personen und zu verschiedenen Zeiten mehrere Kilogramme des Jodürs dargestellt wurden, aber an keinem einzigen Präparate ein anderer Siedepunkt, als der von uns angegebene, sich beobachten liess.

²⁾ Diese Berichte 29, 697.

³⁾ 250 g Eisessig und 10 g 50-procentiger Schwefelsäure. Diese Vorschrift empfehlen Bertram und Walbaum (Journ. für prakt. Chem. 49, 1) zur Ueberführung des Camphens in Isobornylacetat.

das neue zurückbleibt und durch fractionirte Destillation und Abdrücken zwischen Leinwand sich isoliren lässt. Bei der Ausführung aller dieser Operationen muss man, um grossen Verlusten vorzubeugen, die enorme Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs berücksichtigen.

Das neue Terpen ist ein fester, bei $97.5-98^{\circ}$ schmelzender und bei $149-150^{\circ}$ (750 mm) siedender Körper, welcher ungemein flüchtig ist und an den Gefässwandungen in durchsichtigen, prächtig glänzenden Krystallen sublimirt. Streut man kleinere Quantitäten desselben auf ein Uhrglas, so verschwinden dieselben fast augenblicklich. Diese Eigenschaft erschwert sehr das Arbeiten, sodass es uns bisher nicht gelungen ist, vollkommen einwurfsfreie analytische Resultate zu erzielen.

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.23, H 11.76.
Gef. » 87.77, » 11.96.

Wie sein Verhalten gegenüber Permanganat beweist, ist das neue Terpen von dem gewöhnlichen Camphen structurverschieden, wird jedoch von dem genannten Oxydationsmittel, obwohl es in der Fähigkeit, Essigsäure zu addiren von jenem Camphen, wie wir gesehen haben, stark abweicht, in der Kälte nicht merklich schwerer angegriffen. Zur Oxydation werden 2.5 g des in reinem Benzol aufgelösten Terpens und 7.7 g Permanganat in einprocentiger Lösung verwendet. Nach etwa 12-stündigem Schütteln bei Zimmertemperatur auf der Maschine wurde der Rest des unverbrauchten Oxydationsmittels durch wenige Tropfen schwefliger Säure entfernt und dann das entstandene saure Product in der üblichen Weise isolirt. Letzteres gab sich als active Camphersäure, welche nach dem Lagern auf einer porösen Thonplatte 2 g wog und den Schmp. 182° zeigte, zu erkennen. 1.9 g der Säure wurden bei Zimmertemperatur, nach der Vorschrift von Aschan¹⁾, vermittelst Acetylchlorid in das zugehörige Anhydrid, von welchem 1.7 g entstanden waren und welches nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmp. $220-221^{\circ}$ aufwies, übergeführt.

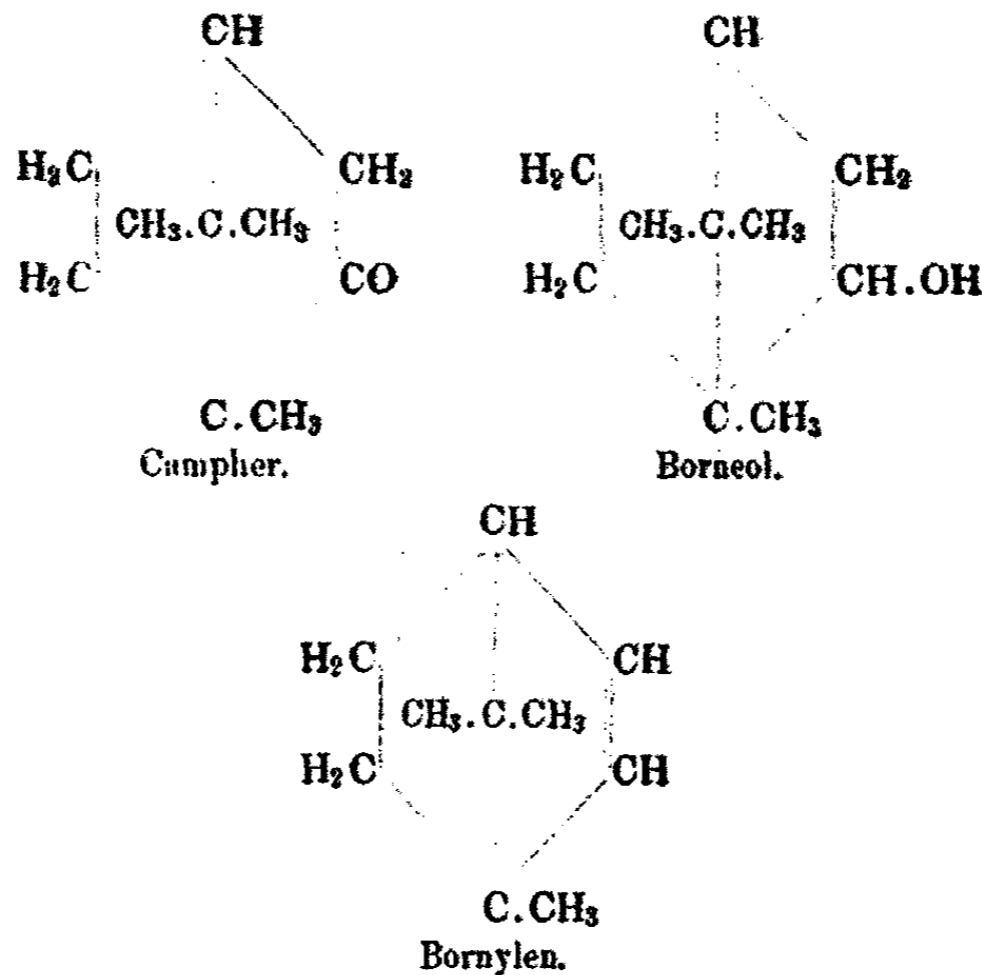
$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 65.93, H 7.69.
Gef. » 65.44, » 7.82.

Die aus dem Anhydrid regenerirte Säure schmolz bei 186° .

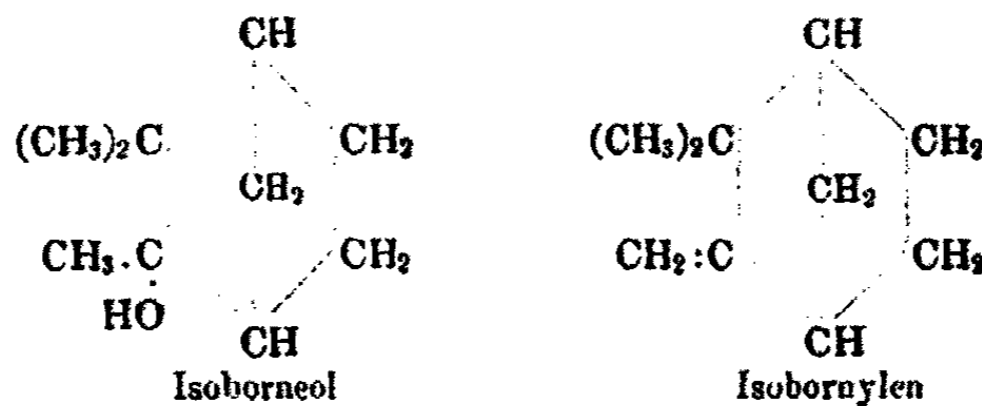
Aus den angeführten Ergebnissen ist zu ersehen, dass in dem neuen Terpen das eigentliche, dem Campher und dem Borneol entsprechende Camphen vorliegt, das sich mit Chlorwasserstoff voraus-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2003.

sichtlich zum Chloranhydrid des Borneols (Pinenhydrochlorid) verbinden lassen wird, vorliegt:



Wir schlagen deshalb vor, demselben den Namen »Bornylen« beizulegen. Das andere Camphen, welches sich durch Permanganat zu Camphencamphersäure, Camphenylsäure und Camphenylon oxydiren lässt¹⁾, nach den, im vorigen Herbst in dem Journal der russ. phys.-chem. Gesellschaft²⁾ zum Abdruck gelangten Ausführungen des Ersten von uns dem Isoborneol entspricht und wahrscheinlich die nachfolgende Structur hat,



glauben wir als Isobornylen bezeichnen zu dürfen.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass bereits Spitzer³⁾ in dem aus Campherdichlorid gewonnenen Camphen, welches zwischen

¹⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1896, 78; 1897, 124.

²⁾ loc. cit. 1899, 680.

³⁾ Ann. d. Chem. 197, 129.

150—158° überdestillirte und dessen höher siedender Theil (155—158°) bei 55—59° schmolz, während die niedrigere Fraction erst bei 83° flüssig wurde, wahrscheinlich Bornylen unter den Händen gehabt hat. Ebenso kann wohl kaum bezweifelt werden, dass als identisch mit Bornylen sich auch das von Tshugajew¹⁾ soeben aus Bornylxanthogensäureester gewonnene Terpen vom Sdp. 149° und Schmp. 103—104° erweisen wird.

Die weitere Untersuchung des Bornylens behalten wir uns ausdrücklich vor.

Warschau, 10. Juli 1900.

338. Henry Moissan und Alfred Stock: Ueber die beiden Borsiliciumverbindungen SiB_3 und SiB_4 .

(Eingegangen am 12. Juli.)

Verbindungen des Bors mit dem Silicium waren bis jetzt nicht bekannt. Ihre Existenz liess sich aber voraussehen, seitdem Verbindungen des Bors mit dem Kohlenstoff dargestellt waren. Eine solche ist der Körper CB_6 , den wahrscheinlich schon Wöhler und Deville als einen der Bestandtheile ihres sogenannten »krystallisirten Bors« unter den Händen hatten, dessen Reindarstellung und Analyse Joly zu verdanken ist und für dessen Darstellung im grösseren Maassstabe der Eine von uns mehrere Wege angegeben hat²⁾.

Während man den Borkohlenstoff stets mit Leichtigkeit rein erhalten kann, sobald man nur ein Gemenge seiner Bestandtheile auf genügend hohe Temperatur erhitzt, bietet die Herstellung des Borsiliciums erhebliche Schwierigkeiten. Aus unseren ersten Versuchen ging bereits hervor, dass die Reaction zwischen diesen beiden Metalloïden gleichfalls nur bei sehr hoher, dem Schmelzpunkte des Siliciums naheliegender Temperatur erfolgt. Und da kam dann zu zu den Schwierigkeiten, welche die Wahl des Gefässmateriales bei diesen hohen Hitzegraden stets bietet, eine weitere, nämlich der schädliche Einfluss der Kohlensäure und des Kohlenoxydes auf das Bor. Da dieselben mit letzterem schon bei niedriger Temperatur unter Kohleabscheidung reagiren, so erhielten wir bei einer langen Reihe von Experimenten, die wir im Gebläsefeuer und im gewöhnlichen elektrischen Ofen unternahmen, ausschliesslich durch Carborundum und Borkohlenstoff stark verunreinigte Producte. An deren Entfernung

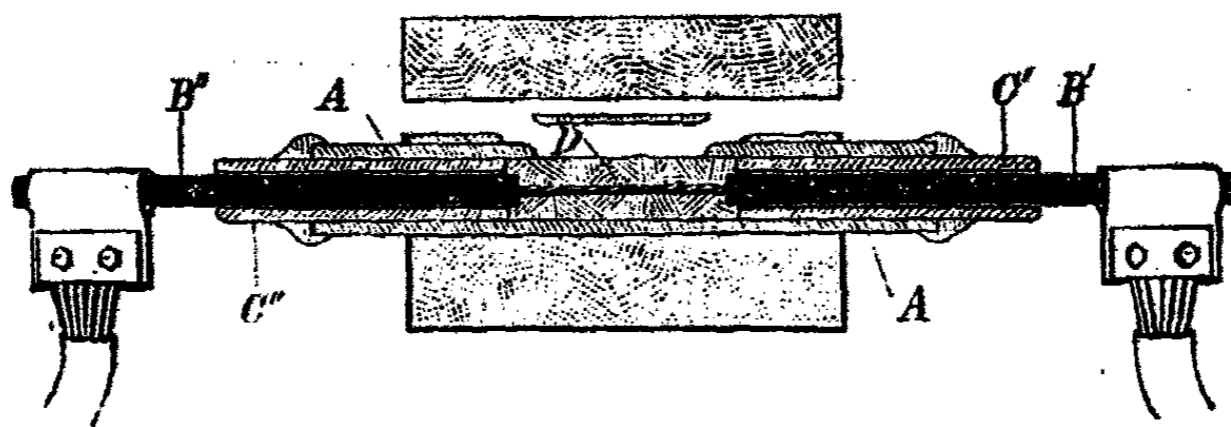
¹⁾ Chem-Ztg. 24, 519.

²⁾ Moissan, Comptes rendus CXVIII, 556.

war natürlich in Anbetracht ihrer Unangreifbarkeit durch fast alle chemischen Mittel nicht zu denken.

Wir mussten also eine Methode anwenden, welche die Bildung einer kohlenstoffhaltigen Atmosphäre vermied. Das geeignetste Mittel hierzu war die elektrische Widerstandserhitzung. Mit ihrer Hilfe gelang es uns denn auch, die Verbindung der beiden Elemente in gewünschter Weise zu erreichen und dadurch, dass wir einen Ueberschuss von Silicium als Lösungsmittel verwendeten, das gebildete Borsilicium in schön krystallisirter Form zu gewinnen.

Der einfache Ofen, dessen wir uns bedienten, wird durch die Figur veranschaulicht. Sein Hauptbestandtheil ist das in seinem



mittleren Theile oben mit einer länglichen Oeffnung versehene Thonrohr *A*, dessen innere Weite $4\frac{1}{2}$ cm beträgt. Von seinen beiden Enden aus sind die beiden 3 cm starken Kohleelektroden *B* und *B'* eingeführt, gehalten durch die passend gewählten Thonrohrstücke *C* und *C''*. Die Elektroden müssen innerhalb ihrer Führung verschiebbar sein; der Abstand zwischen beiden beträgt etwa 12 cm. Um die Stromleitung zu Beginn des Versuches zu sichern, wurde ein Bündel dünner Kupferdrähte *D* zwischen ihnen befestigt¹⁾. Danach erfolgte die Beschickung des Hohlraumes mit einem Gemenge von fünf Theilen krystallisirten Siliciums auf einen Theil Bor. Verbraucht wurden davon für einen Versuch 100 bis 120 g. Nun wurde die Oeffnung durch einen Deckel aus dem Materiale des Ofens verschlossen und die Ritzen mit Thon verschmiert. Der ganze Ofen befand sich in einer mit trockenem Sande angefüllten Blechkiste.

Zur Erhitzung stand uns ein Wechselstrom von 45 Volt zur Verfügung. Wir regulirten seine Stärke mit Hilfe eines Widerstandes so, dass das Ampèremeter während der 50–60 Secunden dauernden Erhitzung ca. 600 Ampère anzeigte. Durch diese sehr erhebliche Strommenge wurde das Borsiliciumgemisch vollständig zum Schmelzen

¹⁾ Dieses Kupfer, das sich später natürlich in dem geschmolzenen Silicium vorfindet, beeinträchtigt die Reinheit des darzustellenden Borsiliciums nicht. Eine Borkupferverbindung ist nicht bekannt, und Siliciumkupfer wird schon durch verdünnte Salpetersäure mit Leichtigkeit zersetzt.

gebracht. Auch das Thonrohr schmilzt innen meistens oberflächlich; doch bleibt die Schmelzung in Folge der kurzen Dauer der Erhitzung stets sehr beschränkt und beeinflusste das Gelingen des Versuches in keiner Weise. Wichtig ist es, die Elektroden nach Einsetzen des Stromes auf beiden Seiten möglichst weit in den Ofen hineinzuschieben, da die Beschickungsmasse beim Beginn des Schmelzens stark schwindet, sich dann leicht durch Unterbrechung des Contactes ein Lichtbogen bildet und eine ganz ungleichmässige, uncontrolirbare Erhitzung veranlasst.

Unter Innehaltung dieser Vorschriften findet man nach dem Erkalten die ganze Masse geschmolzen als länglichen Regulus vor. Man reinigt seine Oberfläche sehr sorgfältig und zerkleinert ihn gröblich, wobei man die den Kohlelektroden anhaftenden, durch Carborundum verunreinigten Partien verwirft. Der Regulus gleicht im Bruchvöllig an Glanz und Farbe dem geschmolzenen Silicium, ist aber von zahlreichen, kleineren und grösseren Hohlräumen durchsetzt, in denen häufig glitzernde Kryställchen mit blossen Auge zu erkennen sind. Man löst nun den Ueberschuss des Siliciums in einem Gemenge von Fluss- und Salpeter-Säure auf. Es ist sehr wesentlich, dabei für gute Kühlung zu sorgen und immer nur kleine Mengen der Substanz einzutragen, da die Reaction viel Wärme entwickelt und das Flusssäure-Salpetersäure-Gemisch in der Wärme auch das gebildete Borsilicium stark angreift. Trotzdem empfiehlt es sich nicht, zum Fortlösen des Siliciums etwa Kalilauge zu benutzen; dieselbe lässt zwar das Borsilicium gänzlich unversehrt, greift aber auch das Silicium selbst nur langsam an. Zudem bleibt schliesslich immer noch ein grosser Theil unkrySTALLISIRTEN, borhaltigen Siliciums neben den gesuchten Krystallen unangegriffen zurück und kann doch nur durch Behandlung mit Salpeter-Fluss-Säure entfernt werden. Sobald die Einwirkung des Säuregemisches aufgehört hat, wäscht man den Rückstand durch Decantation und trocknet bei 130°. Es hinterbleiben neben den gewünschten schwarzen Krystallen zahlreiche Verunreinigungen in Form amorpher weisser und brauner Stücke. Ihre völlige Entfernung gelingt leicht, nachdem man die grössten Theile durch Sieben entfernt hat, durch etwa halbstündiges Schmelzen mit nicht entwässertem Aetzkali. Man erhitzt nur wenig über den Schmelzpunkt und sorgt durch Rühren mit einem Spatel für die Vertheilung der Krystalle in der Schmelze. Nach Fortlösen des Kalis in Wasser, Waschen mit verdünnter Salpetersäure, Wasser und Trocknen bei 130° sind die Krystalle jetzt in der Regel rein. Falls eine mikroskopische Prüfung doch noch das Vorhandensein amorpher Theile ergeben sollte, ist die Behandlung mit Aetzkali zu wiederholen.

Die Menge der so erhaltenen Krystalle beträgt übrigens stets nur wenig mehr als die Hälfte des angewandten Bors. Der Rest des Bors

befand sich in der Siliciumschmelze als eine durch Fluss-Salpetersäure zerstörbare Verbindung. Dafür spricht auch das oben geschilderte Verhalten des Regulus beim Behandeln mit wässrigem Aetzkali. Die Krystalle sind schwärzlich-grau und von ausserordentlich lebhaftem Glanze. Sie erscheinen, selbst unter dem Mikroskop, völlig homogen; dass dem aber trotz dieses Augenscheins nicht so sei, lehrten uns die Analysen, deren Resultate stets um mehrere Procente schwankten und insbesondere regelmässigen Veränderungen unterworfen waren, je nachdem bei den einzelnen Analysen — es wurde mit Aetzkali aufgeschlossen — ein grösserer oder geringerer Theil der angewandten Substanz zersetzt worden war. Durch näheres Studium und vornehmlich an der Hand zahlreicher fractionirter Analysen (d. h. solcher, bei denen nur ein Theil der Krystalle aufgeschlossen und analysirt, der Rest dann für sich zur Analyse gebracht wurde) gelang es uns, aus dem vorliegenden Gemenge zwei definirte Körper zu isoliren und ihre Formeln zu ermitteln.

Leider bot sich uns kein Mittel, eine einfache Scheidung der beiden Verbindungen zu bewerkstelligen. Der Unterschied der specifischen Gewichte beider, an dessen Verwendung wir zunächst dachten, erwies sich als zu gering, um darauf eine Trennungsmethode zu gründen. Dagegen fanden wir in heisser, concentrirter Salpetersäure und schmelzendem entwässertem Aetzkali zwei Reagentien, die zwar auf beide Borsiliciumverbindungen einwirken, jedoch mit so verschiedener Geschwindigkeit, dass sie die eine völlig zu zerstören gestatten, während die andere grösstentheils erhalten bleibt.

Erhitzt man einerseits das oben erhaltene Krystallgemenge mit Aetzkali, das man diesmal entwässert anwendet, zum Schmelzen, so erfolgt anfangs heftige Einwirkung und Wasserstoffentwicklung, die eine Zeit lang anhält, um dann merklich nachzulassen. Durch Analysen kann man sich in der That überzeugen, dass dadurch ein und zwar siliciumreicherer Theil zerstört wird, und gleichfalls durch Analysen kann man den Zeitpunkt feststellen, wo eine weitere Behandlung mit dem geschmolzenen Alkali die Zusammensetzung der Substanz nicht mehr ändert. Die hierzu nothwendige Schmelzdauer hängt natürlich von der Grösse der Krystalle und dem Gehalte des Krystallgemenges an seinen beiden Bestandtheilen ab; in der Regel genügen etwa zwei Stunden. Die Analysen der jetzt zurückbleibenden Krystalle stimmen, mag man nun einen kleinen oder grossen Theil davon aufschliessen, sämmtlich auf die Formel SiB_3 .

Dieses SiB_3 andererseits, an Menge in dem Gemenge übrigens stets weit überwiegend (80—90pCt.), ist verhältnissmässig leicht durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure zu zerstören, und man erhält so aus einem Gemenge der beiden Verbindungen das zweite Borsilicium von der Formel SiB_3 . Es empfiehlt sich, längere Zeit, etwa 10 Stunden,

mit Salpetersäure am Rückflusskühler zu erhitzen, dann durch Waschen mit heisser Kalilauge die gebildete, die Krystalle umhüllende Kiesel-säureschicht zu entfernen und das Kochen mit Salpetersäure fortzusetzen, bis dadurch keine Aenderung mehr in der chemischen Zusammensetzung des Rückstandes bewirkt wird. Die Analysen ergeben dann für den gegen Salpetersäure beständigeren Theil die Formel SiB_3 .

Diese beiden neuen Borsiliciumverbindungen gehören derselben Körperklasse an wie das Carborundum und der Borkohlenstoff. Wie die Letzteren sind sie von ausserordentlich hoher Härte: Dieselbe liegt zwischen der der Diamanten und der des Rubins, welcher von ihnen geritzt wird. Dabei sind aber die Krystalle in so hohem Grade spröde, dass man sie mit Leichtigkeit im Achatmörser zu feinem Pulver verreiben kann. Als Merkwürdigkeit sei hier erwähnt, dass sich beim Zerkleinern deutlich, wenn auch schwach, Geruch nach Borwasserstoff bemerkbar macht, dessen Entstehung einer in Spuren vorhandenen Verunreinigung unbekannter Natur entspringen muss.

Das spec. Gewicht ist 2.52 für SiB_3 ; SiB_6 ist etwas leichter, von der Dichte 2.47.

Die Krystalle von SiB_3 bestehen zur Mehrzahl aus rhombischen Täfelchen, die manchmal sehr dünn sind und dann mit gelber bis brauner Farbe durchscheinen. SiB_6 dagegen bildet mehr rundliche, immer undurchsichtige Krystalle mit sehr unregelmässigen spiegelglänzenden Flächen. Beide Körper leiten die Elektrizität.

Ueber ihr chemisches Verhalten ist Folgendes zu sagen.

Fluor greift bei geringem Erwärmen unter starker Licht- und Wärme-Entwicklung an; gleichfalls unter Erglühen vollzieht sich die Einwirkung des Chlors, allerdings erst bei Rothglut. Brom reagiert bei Erweichungstemperatur des böhmischen Glases nur langsam und unvollständig, Jod nicht mehr.

Beim Erhitzen an der Luft laufen die Krystalle durch Bildung einer dünnen Oxydschicht blauschwarz an, ohne ihren Glanz zu verlieren. Bei lange fortgesetztem starken Glühen im Sauerstoffstrom geht die Oxydation zwar tiefer, bleibt aber in Folge der schützenden Oxydecke doch immer nur oberflächlich.

Stickstoff verändert bei ca. 1000° die Krystalle nicht.

Vollständig widerstandsfähig sind sie ferner gegen die wässrigen Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren, sowie gegen verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure reagiert nahe ihrem Siedepunkte langsam mit Entwicklung von Schwefeldioxyd. Das Verhalten der Salpetersäure haben wir schon oben besprochen und zur Isolirung von SiB_3 benutzt; sie zerstört bedeutend rascher SiB_6 als SiB_3 .

Das Umgekehrte gilt von der Wirkung entwässerten schmelzenden Alkalis. Seine Wirkung auf SiB_3 ist so energisch, dass sich die

Krystalle dabei gelegentlich bis zum Glühen erhitzen; SiB_6 wird unter denselben Umständen nur recht langsam angegriffen, geht aber gleichfalls unter Wasserstoffentwicklung in Lösung, sobald man die Temperatur des Alkalis genügend hoch steigert. Auch ein Gemenge der Alkalicarbonate reagirt bei hinreichender Hitze, desgleichen eine Mischung von Carbonat und Nitrat. Nitrat allein dagegen ist ohne Wirkung.

Eine besonders erwähnenswerthe Eigenschaft der Krystalle ist es, mit Platin bei Rothgluth leicht schmelzbare Legierungen zu bilden. Dieser Grund verbot uns bei der Ausführung der Analysen alle Prozeduren, bei denen die Substanz hätte in Platingefässen erhitzt werden müssen.

Wir benutzten daher zum Aufschliessen Silbertiegel und Aetzkali. Durch stärkeres und schwächeres Heizen, sowie durch veränderte Dauer des Schmelzens hatten wir es in der Hand, nach Belieben grössere oder kleinere Mengen der abgewogenen Krystalle zu zersetzen. Diese Maassregel gab uns ein Mittel, uns von der Einheitlichkeit der analysirten Körper zu überzeugen.

Der ungelöste Theil wurde nach dem Auflösen des Aetzkalis in Wasser auf einem Goochtiiegel mit Asbestschicht filtrirt, zur Entfernung des stets vorhandenen Silbers mit heisser verdünnter Salpetersäure, sodann mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 130° zurückgewogen.

Hatten sich genügende Mengen dieser Rückstände angesammelt, so wurden sie durch Sieben und längeres Schmelzen mit nicht entwässertem Aetzkali von Asbestfasern befreit und ihrerseits zur Analyse gebracht, wobei durch hohe und lange Erhitzung für möglichst vollständige Aufschliessung gesorgt wurde. Dadurch, dass die so erhaltenen Zahlen mit den ersten Analysen übereinstimmten, war die Einheitlichkeit der dargestellten Körper dann zweifellos bewiesen.

Die Bestimmung des Bors und Siliciums erfolgte stets gleichzeitig in einer Analyse. Zu dem Zwecke wurde das alkalische Filtrat vom Unaufgeschlossenen in zwei Theile getheilt. Im einen wurde durch Ansäuern, Eindampfen, Erhitzen auf 130° die Kieselsäure abgeschieden und als SiO_2 zur Wägung gebracht. Wir überzeugten uns, dass die Gegenwart der Borsäure die Kieselbestimmung nicht beeinflusste, eine vorherige Entfernung der Borsäure also nicht nöthig war. In dem zweiten Theile des Filtrates wurde die Borsäure nach dem Jones'schen¹⁾ Verfahren unter Innehaltung der von dem Einen von uns angegebenen Abänderungen²⁾ mittels Natronlauge und Mannit titrirt.

¹⁾ Amer. Journ. of Science 7, 147.

²⁾ Stock, Comptes rendus 130, 516.

Si B₂ enthielt, wahrscheinlich als Siliciumverbindung, etwas Eisen, das in einer besonderen Analyse bestimmt wurde.

Wir erhielten so folgende Zahlen (die aufgeführten Analysen entstammen Proben verschiedener Darstellungen):

| | | | | | | |
|---------------------|----------|-------|-------|-------|------|---------|
| Si B ₂ : | | 1. | 2. | 3. | | Theorie |
| | Bor | 54.38 | 53.10 | 54.43 | | 53.75 |
| | Silicium | 44.86 | 46.44 | 46.25 | | 46.25 |
| Si B ₆ : | | 1.) | 2. | 3. | 4. | Theorie |
| | Bor | 69.07 | 69.36 | 69.09 | — | 69.91 |
| | Silicium | 29.89 | 30.10 | 29.45 | — | 30.09 |
| | Eisen | — | — | — | 0.99 | — |

Paris, Juli 1900.

339. Hugo Kauffmann: Isomerenzahlen beim Naphtalin.

(Eingegangen am 13. Juli.)

1) Im letzten Hefte der »Berichte« beschäftigt sich Hermann Rey mit der Berechnung der Anzahl isomerer Naphtalinsubstitutionsproducte und giebt an, dass er trotz der ihm zugänglichen, sehr reichhaltigen Litteratur nirgends entsprechende Angaben finden konnte. Den Fachgenossen, die sich mit der Chemie des Naphtalins eingehender befasst haben, wird aber nicht entgangen sein, dass die Berechnung dieser Isomerenzahlen schon längst ausgeführt worden ist.

Meines Wissens ist Fulda der erste, der diese Berechnung in ihrem ganzen Umfange bewältigt hat. Die von Fulda gefundenen Zahlen sind schon vor mehreren Jahren von Noelting²⁾ im *Moniteur scientifique* veröffentlicht worden. Auf Veranlassung meines Freundes Fulda habe ich eine mathematische Einkleidung der erhaltenen Zahlen versucht. Der Versuch war von bestem Erfolge begleitet, indem ich nicht nur das Problem lösen konnte, sondern auch noch auf ganz merkwürdige und eigenartige mathematische Functionen gestossen bin, die nach allem, was ich seither hierüber zu erfahren vermochte, von Seiten der Mathematiker noch sehr wenig gewürdigt werden. Die erste Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich in der *Société de Chimie in Genf* im Jahre 1894 gemacht; Referate finden sich in den *Archives des Sciences physiques et naturelles*³⁾ und in der *Chemikerzeitung*.

¹⁾ In dieser Analyse wurde die Zersetzung durch Salpetersäure bewirkt.

²⁾ [4] 8 I, 178—180; 1894. ³⁾ *Troisième periode*, t. XXXI, p. 516.

Erst vor Kurzem wieder habe ich das gleiche Thema behandelt¹⁾, die eben erwähnte Function näher charakterisirt und deren Bedeutung für die chemischen Theorien dargelegt. In meinen Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols und anderer cyclischer Verbindungen wollte ich gelegentlich einmal darauf zu sprechen kommen; die Studien Rey's veranlassen mich aber, jetzt schon darüber Einiges zu bringen.

2) Ich gebe hier die Formeln nicht in der ersten ursprünglichen, sondern in einer neuen, mathematisch exacteren Fassung.

Unter $F(n)$ sei eine Function von n verstanden, welche die Eigenschaft habe, für jeden nicht ganzzahligen oder nicht positiven Werth von n gleich unendlich zu werden. Für jeden ganzzahligen und positiven Werth von n werde:

$$F(n) = n(n-1)(n-2) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1 \\ = n!$$

Solche Functionen lassen sich angeben; sie haben die Form unendlicher Producte²⁾. Um jegliche Irrthümer zu vermeiden, hebe ich ausdrücklich hervor, dass diese Functionen mit der Γ -Function oder dem zweiten Euler'schen Integral nichts zu thun haben.

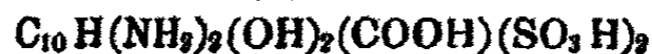
Bezeichnet man durch die Buchstaben A, B u. s. w. beliebige einwerthige Atome oder Radicale, mit n_h die Anzahl der Wasserstoffatome, mit n_a die Anzahl der A, mit n_b die der B u. s. w., so kann man die Zahl Z der isomeren Naphtalinderivate von der Formel $C_{10}H_{n_h}A_{n_a}B_{n_b} \dots$ leicht berechnen. Es ist:

$$Z = \frac{1}{4} \frac{8!}{F(n_h) \cdot F(n_a) \cdot F(n_b) \dots} + \frac{3}{4} \frac{4!}{F\left(\frac{n_h}{2}\right) \cdot F\left(\frac{n_a}{2}\right) \cdot F\left(\frac{n_b}{2}\right) \dots}$$

Die Richtigkeit dieser Formel lässt sich auf rein mathematischem Wege nachweisen. Zwischen den verschiedenen Argumenten n besteht natürlich die Gleichung:

$$n_h + n_a + n_b \dots = 8.$$

3) An einigen Beispielen soll der Gebrauch der Formeln erläutert werden. Wie viel Sulfosäuren von der Formel



gibt es? Man setze:



dann ist:

$$n_h = 1, \quad n_a = 2, \quad n_b = 2, \quad n_d = 1, \quad n_e = 2,$$

somit:

$$Z = \frac{1}{4} \frac{8!}{F(1) \cdot F(2) \cdot F(2) \cdot F(1) \cdot F(2)} + \frac{3}{4} \frac{4!}{F(1/2) \cdot F(1) \cdot F(1) \cdot F(1/2) \cdot F(1)}$$

¹⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie 1900, 209.

²⁾ Die mathematische Entwicklung dieser Functionen übergehe ich hier, da diese den Rahmen der »Berichte« überschreiten würde.

Aus der oben gegebenen Definition von $F(n)$ folgt:

$$\begin{aligned} F(1) &= 1, \\ F(2) &= 2 \cdot 1 = 2 \\ \text{und} \\ F(\infty) &= \infty, \end{aligned}$$

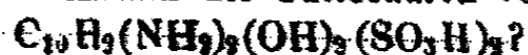
also findet man:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{4} \frac{8!}{1 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2} + \frac{3}{4} \frac{4!}{\infty \cdot 1 \cdot 1 \cdot \infty \cdot 1} \\ &= 1260. \end{aligned}$$

Rey hat dieselbe Zahl gefunden.

Wie in diesem Beispiele, so ist auch bei vielen anderen in der Formel für Z der zweite Summand ohne Einfluss, da eben in seinem Nenner der Factor ∞ auftritt, welcher das ganze Glied zu Null macht. In folgendem Beispiele ist dies nicht der Fall.

Wie gross ist die Anzahl der Sulfosäuren von der Formel



Hier ist zu setzen:

$$NH_2 = A, \quad OH = B, \quad SO_3H = D$$

und $n_a = 2, n_b = 2, n_c = 2, n_d = 2.$

Für die Isomerenzahlen ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{4} \frac{8!}{F(2) \cdot F(2) \cdot F(2) \cdot F(2)} + \frac{3}{4} \frac{4!}{F(1) \cdot F(1) \cdot F(1) \cdot F(1)} \\ &= \frac{1}{4} \frac{8!}{2 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2} + \frac{3}{4} \frac{4!}{1 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1} \\ &= 648. \end{aligned}$$

4) Ausser den eben beschriebenen Isomerenzahlen hat Rey noch andere Zahlen berechnet, und zwar diejenigen, welche angeben, wie viel verschiedene Substitutionsproducte möglich sind für den Fall, dass 8 diverse Elemente oder Atomgruppen sich an der betreffenden Substitution betheiligen können. Die Anzahl dieser Substitutionsproducte, welche Rey fälschlich als Isomere bezeichnet, sei Z' benannt.

Zwischen Z' und Z bestehen einfache Beziehungen. Hat man die Berechnung von Z ausgeführt, so bietet, wie auch Rey gefunden hat, die von Z' keine Schwierigkeit mehr. In einer Tabelle hat Rey neben den Werten von Z und Z' noch den Factor $\frac{Z'}{Z}$ aufgeführt.

Dieser Factor lässt sich leicht mittels einer Formel berechnen.

In irgend einem Naphtalinsubstitutionsproduct sei die Anzahl der nur einmal vorhandenen, substituierenden Elemente oder Radicale gleich n_1 , die Anzahl der zweimal vorhandenen gleich n_2 , die der dreimal vorhandenen gleich n_3 u. s. w. Falls sich 8 Elemente oder Radicale an der Substitution betheiligen können, giebt es noch $Z'-1$ Körper, die analog zusammengesetzt sind. Für den Factor $\frac{Z'}{Z}$ erhält man:

$$\frac{Z'}{Z} = \frac{8!}{n_1! n_2! n_3! \dots (8 - n_1 - n_2 - n_3 - \dots)!}$$

Die Wasserstoffatome sind bei der Bestimmung der n nicht mitzuzählen.

Will man z. B. für ein Naphtalinderivat von der Formel $C_{10}A_3B_2D_2E$ den Factor ausrechnen, so ist zu setzen:

$$n_1 = 1, \quad n_2 = 2, \quad n_3 = 1,$$

also

$$\frac{Z'}{Z} = \frac{8!}{1!2!1!4!} = 840.$$

Für ein anderes Derivat etwa von der Formel $C_{10}H_2A_3B_3$ gilt:

$$n_1 = 0, \quad n_2 = 0, \quad n_3 = 2,$$

somit¹⁾:

$$\frac{Z'}{Z} = \frac{8!}{0!0!2!6!} = 28.$$

Können sich mehr als 8, etwa m Elemente oder Radicale an der fraglichen Substitution betheiligen, so ist in der Formel für den Factor $\frac{Z'}{Z}$ an Stelle der Ziffer 8 der Buchstabe m einzusetzen.

5) Mit Hilfe der oben definierten Funktion $F(n)$ kann man sehr viele Isomerenzahlen in kürzester Zeit berechnen. Für die meisten cyclischen Verbindungen erhält man ziemlich einfache Formeln, in welchen besonders gewisse Constanten, die nur von der Symmetrie des Moleküls abhängen, das Interesse erwecken. Gemeinschaftlich mit Bernhard Hell habe ich versucht, auch schwierigere Probleme zu lösen; unter anderem ist es uns gelungen, eine Formel für die Isomerenzahlen des Benzols aufzustellen.

Nicht nur für cyclische Verbindungen, auch für andere, mit offenen Ketten, leistet die Function F gute Dienste. Zur mathematischen Einkleidung der Isomerenzahlen bei Paraffinen ist sie vorzüglich geeignet; wahrscheinlich gelingt mit ihrer Hülfe die vollständige Lösung dieses Problems, mit welchem ich mich übrigens in der letzten Zeit nicht mehr beschäftigt habe, da dies ja doch nicht vielmehr als eine wissenschaftliche Spielerei ist.

Stuttgart, den 12. Juli 1900. Laboratorium für allgemeine Chemie.

¹⁾ Bekanntlich ist $0! = 1$.

340. Richard Jos. Meyer und Richard Jacoby: Ueber die
Doppelnitrate des vierwerthigen Cers und des Thoriums.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 12. Juli.)

Die Fähigkeit der Metallnitrate, Doppelsalze mit anderen Nitraten zu bilden, scheint nach den bisherigen Erfahrungen auf einige wenige Elemente oder Elementgruppen beschränkt zu sein. Schottländer¹⁾ hat zuerst in einer interessanten Arbeit die Golddoppelnitrate vom Typus $R^1Au(NO_3)_4$ kennen gelehrt. Dieselben verdanken ihre Existenz offenbar der ausgeprägten Neigung des dreiwertigen Goldes, in Complexe vom Typus AuX_4 überzugehen. In diesem Sinne sind sie als Salze eines sauren Goldnitrats — einer »Goldnitratsalpetersäure« $HAu(NO_3)_4$ — zu betrachten, die sich nach Schottländer's Angaben leicht darstellen lässt. Das dem dreiwertigen Golde in vielen Beziehungen nahe verwandte dreiwertige Thallium bildet, wie R. J. Meyer gefunden hat, ebenfalls solche Nitratdoppelsalze. Dieselben leiten sich aber zum Unterschied von den Goldnitraten von der allgemeinen Form $R^1_2Tl(NO_3)_5 = Tl(NO_3)_3 \cdot 2RNO_3$ ab; auch ist ein ihnen zu Grunde liegendes saures Nitrat nicht bekannt. Dieser Unterschied dürfte mit der im Vergleich zum Goldoxyd weit stärker basischen Natur des Thalliumoxyds zusammenhängen, welche die Bildung complexer Ionen weniger begünstigt. — Am auffallendsten ausgeprägt ist die Tendenz zur Bildung von Doppelnitraten bei den sogenannten seltenen Erden. Cer, Lanthan und die Didymcomponenten, ebenso wie die Glieder der Yttriumgruppe, bilden übereinstimmend wohlcharakterisirte, meist schön krystallisirende Doppelnitrate, welche zum grössten Theil gut untersucht sind. Dies gilt jedoch nicht von den Nitraten des vierwerthigen Cers, über deren Eigenschaften und Zusammensetzung sich in der Literatur mannigfache Widersprüche finden, obwohl das Ceriammoniumnitrat in der Geschichte der Trennung des Cers von seinen Begleitern eine hervorragende Rolle gespielt hat.

Im Folgenden soll vorläufig ganz kurz unter Hervorhebung der wichtigsten Ergebnisse über eine Untersuchung berichtet werden, die die genauere Kenntniss der Cerinitrate zum Ziel hat und sich ausserdem auch auf die Doppelsalze des Thoriumnitrats erstreckt, welche bisher noch unbekannt waren. Eine detaillirte Darstellung der Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, soll später an anderem Orte veröffentlicht werden. Die analytischen Zahlen werden hier nur bei einigen Salzen mitgetheilt.

¹⁾ Schottländer, »Ueber das Salpetersäure-Goldnitrat etc.«, Inaug.-Diss., Würzburg 1884.

Cerinitrat, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{OH}$. Beim Eindampfen der rothen Lösung von Cerdioxydhydrat in concentrirter Salpetersäure erhielt Berzelius eine gelbe, syrupöse, honigartige Masse. Wir fanden, dass dieselbe deutlich krystallinisch wird, wenn man sie auf Thon streicht und dann an der Luft Feuchtigkeit anziehen lässt. Eine zufällige Beobachtung zeigte ferner, dass man das Nitrat in schön ausgebildeten orangerothen Krystallen erhält, wenn man die salpetersaure Lösung mit Calciumnitrat versetzt und sie dann über concentrirter Schwefelsäure und Aetzkali stehen lässt. Offenbar wird die Krystallisation in diesem Falle dadurch befördert, dass das zugesetzte Calciumnitrat die Löslichkeit des Cerinitrats in der Salpetersäure herabdrückt. Die Analyse zeigt, dass man es mit einem basischen Salze zu thun hat.

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾. Ber. Ce 85.26, NO₃ 46.85, H₂O 15.87, activer O 2.01.
Gef. » 84.51, 84.37, » 47.2, » 16.06. » » 1.88.

Cer ammoniumnitrat, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Dieses schön krystallisirende dunkelrothe Salz ist zuerst von Holzmann (Journ. für prakt. Chem. 84, 79) dargestellt worden; nach den Angaben dieses Autors krystallisirt es mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser. Auer v. Welsbach (Monatsh. für Chem. 5, 508) und Schottländer (diese Berichte 25, 381), die das Salz zur Abscheidung des Cers aus Gemischen der seltenen Erden zuerst anwandten, sprachen sich über den Wassergehalt nicht aus, während Muthmann (Zeitschr. für anorgan. Chem. 16, 457) auf Grund einer jodometrischen Bestimmung des Gehaltes an vierwerthigem Cer ein Molekül Krystallwasser annehmen zu müssen glaubt. Thatsächlich erscheint die Analyse von Muthmann im Hinblick auf das hohe Molekulargewicht des Salzes und mit Rücksicht darauf, dass dasselbe bei der Darstellung leicht in etwas reducirtem Zustande erhalten wird, nicht als ausschlaggebend. Unsere Analysen haben uns niemals einen Wassergehalt der Verbindung ergeben, und zwar überzeugten wir uns von der Abwesenheit des Wassers direct in der Weise, dass wir die Verbindung mit Kupferoxyd im Rohr unter Vorlegung einer langen Kupferspirale verbrannten und das ge-

¹⁾ Die Cerbestimmung wurde in diesem und in den analogen Fällen durch Glühen der Substanz und Wägung als CeO_2 ausgeführt; wo dies nicht angängig war, wurde das Cer aus ganz schwach saurer Lösung mit Oxalsäure gefällt. Die Salpetersäure wurde theilweise durch Ueberführung in NO mittels Eisenchlorür nach der Methode von Kubel-Tiemann in der von L. Spiegel angegebenen Modification, theilweise auch im Nitrometer von Lunge bestimmt; der Wassergehalt wurde in allen Fällen direct durch Erhitzen im Rohr mit Kupferoxyd und vorgelegten, möglichst langen Spiralen von blankem Kupfer ermittelt; der Oxydationsgrad der Verbindungen schliesslich wurde nach v. Knorre (Zeitschr. für angew. Chem. 1897, 687) durch Titration mit Wasserstoffsperoxyd und Permanganat festgestellt.

bildete Wasser im Chlorcalciumrohr auffangen. Es trat dabei niemals wesentlich mehr Wasser auf, als dem Ammoniumwasserstoff entsprach.

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Ber. H_2O 13.14, Ce 25.55, NO_3 67.88.

Gef. » 13.71, » 25.50, 25.58, » 67.6, 67.05.

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 16.00.

Die Bestimmung des Oxydationsgrades nach v. Knorre¹⁾ ergab:
Ber. disponibler O 1.46. Gef. disponibler O 1.42.

Das Ceriammoniumnitrat löst sich in Wasser leicht auf, ohne dabei Reduction zu erfahren; die Lösung ist weitgehend hydrolysiert, wie uns eine Reihe von Leitfähigkeitsbestimmungen gezeigt haben; trotzdem lässt sich das Salz unzersetzt aus Wasser umkrystallisieren. Die so erhaltenen Krystalle enthalten aber ebensowenig Krystallwasser, wie die aus Salpetersäure gewonnenen, ein Umstand, der wohl am deutlichsten dafür spricht, dass das Salz überhaupt nicht mit Wasser zu krystallisieren vermag. Auch mit organischen Lösungsmitteln giebt es tief roth gefärbte Lösungen, in denen man ein komplexes Ion, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ anzunehmen berechtigt ist; wenigstens haben uns qualitative Ueberführungsversuche gelehrt, dass in alkoholischer Lösung eine Wanderung des gefärbten Ions von der Kathode zur Anode stattfindet.

Ganz ähnlich wie das Ammoniumsalz verhalten sich das Rubidium- und das Cäsium-Salz, die zum ersten Mal dargestellt wurden; nur sind diese Salze schwerer löslich in Salpetersäure, als jenes. Die Zusammensetzung entspricht ebenfalls dem Typus $\text{R}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. — Schwieriger im reinen Zustande darzustellen ist das Kaliumsalz, weil es sich mit grosser Leichtigkeit reducirt. Holzmann giebt ihm die Formel $\text{K}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; es scheint aber nach unseren Bestimmungen zu urtheilen, dass auch dieses Salz, wie das Ammoniumsalz, wasserfrei krystallisirt; die Untersuchung über diesen Punkt ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

Holzmann hat dann ferner ein Magnesiumsalz $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 + 8\text{H}_2\text{O}$ und ein Zinksalz $\text{ZnCe}(\text{NO}_3)_6 + 9\text{H}_2\text{O}$ dargestellt; diese Salze wurden von Zschiesche²⁾ von neuem untersucht und für Verbindungen von Ceri- mit Cero-Verbindungen erklärt im Sinne der Formel



Noch weiter ging Rammelsberg⁴⁾, welcher den beiden erwähnten Salzen überhaupt den Charakter von Ceri-Verbindungen ab-

¹⁾ l. c.

²⁾ Die Formeln von Holzmann und Zschiesche basiren noch auf der veralteten Annahme der beiden Ceroxyde CeO und Ce_2O_3 : sie sind hier in moderner Fassung wiedergegeben.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 107, 65.

⁴⁾ Diese Berichte 6, 86.

sprach, da sie nach seinen Beobachtungen nach mehrfachem Umkrystallisiren rein weiss erhalten würden, mithin Cero-Verbindungen seien.

Um diese Verhältnisse kennen zu lernen, stellten wir das Magnesium- und das Zink-Salz von Neuem dar und fanden, dass aus einer mit Magnesiumnitrat oder Zinknitrat versetzten, concentrirt salpetersauren Cerinitratlösung — falls man jede Reduction durch Staub oder Salzsäuredämpfe vermeidet — sich bei spontanem Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum schön krystallisirende rothe Doppelsalze ausscheiden, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren ihre Farbe nicht ändern und der Analyse nach nur vierwerthiges Cer enthalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Form $R^{II}Ce(NO_3)_6 \cdot 8 H_2O$. Die Misserfolge von Zschiesche und Rammelsberg mögen darauf zurückzuführen sein, dass sie mit zu verdünnter Salpetersäure arbeiteten. In wie hohem Grade die Lösungen dieser Salze zur Reduction neigen, geht daraus hervor, dass sie beim Verdunsten über Chlorcalcium oder Aetzkalk regelmässig unter Abschwächung ihrer Farbe theilweise Reduction erleiden, während dies beim Verdunsten über Schwefelsäure niemals der Fall ist, offenbar, weil aus jenen Trockenmitteln durch die Salpetersäuredämpfe Salzsäure frei gemacht wird, gegen die diese Lösungen äusserst empfindlich sind.

Doppelsalze des Cerinitrats mit anderen Nitraten zweiwerthiger Metalle als den erwähnten, haben früher weder Holzmann noch Zschiesche darstellen können; wir fanden jedoch, dass die Nitrate von Nickel, Kobalt und Mangan mit dem Cerinitrat wohlcharakterisirte Doppelsalze bilden, wenn man nur bei ihrer Darstellung bestimmte Bedingungen bezüglich der Concentration der Salpetersäure einhält. Diese Salze werden allerdings schon in Lösung unter der Einwirkung der Wärme und des Wassers sehr leicht zersetzt und sind daher schwer ganz rein zu erhalten. Ihre Zusammensetzung ist völlig analog der des Magnesium- und des Zink-Salzes, entspricht also der Formel $R^{II}Ce(NO_3)_6 \cdot 8 H_2O$. — Als Beispiel sei die Analyse des Nickelsalzes angeführt, welches in gut ausgebildeten braungelben Krystallen erhalten wurde.

$NiCe(NO_3)_6 \cdot 8 H_2O$. Ber. Ce 19.58, Ni 8.25, NO_3 52.06, dispon. O 1.12.
Gef. „ 19.16, „ 9.19, „ 51.81, „ „ 1.09.

Am leichtesten zersetzlich ist das Mangansalz, welches durch die geringsten Spuren von Feuchtigkeit unter Abscheidung von höheren Manganoxyden zerfällt. Die Versuche mit anderen Metallnitraten haben noch keine sicheren Ergebnisse geliefert.

Thoriumdoppelnitrate. Wie oben erwähnt, sind Doppelsalze des Thoriumnitrats mit anderen Nitraten bisher unbekannt. Wir

fanden, dass aus salpetersauren Lösungen der gemischten Salze, je nach dem Verhältniss der angewendeten Nitrats und der Concentration der Säure, verschiedene Reihen meist prächtig krystallisirender Doppelsalze entstehen, die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt werden, und zwar lassen sich ihrer Zusammensetzung nach drei verschiedene Typen unterscheiden:

I. $\text{ThR}^{\text{I}}(\text{NO}_3)_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Diesem Typus gehört das eine der beiden erhaltenen Ammoniumsalze, $\text{Th}(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, an.

$\text{Th}(\text{NH}_4)(\text{NO}_3)_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Th 35.69, NH_4 2.77, NO_3 47.7.
Gef. » 35.76, » 2.83, » 47.8, 47.0.

Ändert man die Concentrationsbedingungen bei der Darstellung in bestimmter Weise, so bildet sich ein anderes Ammoniumsalz, welches der allgemeinen Form

II. $\text{ThR}_2^{\text{II}}(\text{NO}_3)_6$ entspricht also dem Ceriammoniumnitrat analog zusammengesetzt ist. Denselben Typus repräsentiren — wie auch in der Cer-Reihe — das Rubidium- und das Caesium-Salz.

Die Analyse des Rubidiumsalzes ergab:

$\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Ber. Th 29.94, Rb 22.06, NO_3 48.00.
Gef. » 30.03, 30.04, » 21.97, 21.92, » 47.95, 47.62.

Einen dritten Typus repräsentiren die sehr schön krystallisirenden Zink-, Magnesium-, Strontium-, Mangan-, Kobalt- und Nickel-Doppelsalze, welche der allgemeinen Zusammensetzung

III. $\text{ThR}_{\text{II}}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ folgen. Als Beispiel aus dieser Gruppe sei die Analyse des Zinksalzes angeführt.

$\text{ThZn}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Th 28.52, Zn 8.04, NO_3 45.7.
Gef. » 28.22, 28.17. » 7.79, » 44.4.

Die Glieder der beiden Typen II und III sind völlig analog zusammengesetzt den entsprechenden Ceri-Doppelsalzen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

| | |
|---|---|
| $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ | $(\text{NH}_4)_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ |
| $\text{Rb}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ | $\text{Rb}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ |
| $\text{Cs}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ | $\text{Cs}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ |
| $\text{MgCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{MgTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{ZnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{ZnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{NiCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{NiTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{CoCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{CoTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{MnCe}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ | $\text{MnTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{SrTh}(\text{NO}_3)_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ |

Bei dieser absoluten Analogie in der Zusammensetzung der beiden Reihen liegt der Gedanke nahe, dass auch die krystallographischen Verhältnisse analoge sind. Die Untersuchung nach dieser Richtung hat Hr. Dr. Arthur Sachs, Assistent am Mineralogischen Institut der

Universität Breslau, gütigst übernommen, doch ist dieselbe noch nicht weit genug gediehen, um darüber berichten zu können. —

Eine besondere Stellung unter den Doppelnitraten des Thoriums nimmt das Kaliumsalz ein. Dasselbe hat bisher nur in der Form eines sauren Salzes erhalten werden können, wie man auch die Concentrationsverhältnisse bei der Darstellung modificirte. Die Zusammensetzung ist auffallend, sie entspricht der Formel $\text{ThK}_3\text{H}_3(\text{NO}_3)_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ oder aufgelöst $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3 \text{KNO}_3 \cdot 3 \text{HNO}_3$.

$\text{ThK}_3\text{H}_3(\text{NO}_3)_{10} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Th 21.85, K 11.02, NO_3 58.40.

Gef. „ 22.61, „ 11.34, „ 58.12, 58.98.

Diese Verbindung zeichnet sich durch eine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit aus. Die grossen Krystalle zeigen ideal ausgebildete, glänzende Flächen, die aber an der Luft sehr bald trübe werden. Die Substanz giebt dabei Wasser und Salpetersäure ab. Bei gelindem Erwärmen oder im Exsiccator verlor sie 3 Mol. Wasser und die freie Salpetersäure.

Berechneter Verlust für $3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{HNO}_3$ 22.88. Gef. 23.47.

Wissenschaftl.-Chem. Laborat. Berlin N.

341. O. Doebner: Synthese der Sorbinsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Der Saft der unreifen wie der reifen Vogelbeeren — der Früchte von *Sorbus aucuparia* — enthält bekanntlich ein stechend riechendes und betäubend wirkendes Oel, das Vogelbeeröl oder Sorbinöl, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften zuerst von A. W. Hofmann¹⁾ 1859 untersucht wurden. Hofmann fand, dass es entsprechend der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ zusammengesetzt ist und dass es durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder durch Schmelzen mit Alkalien in die isomere, schön krystallisierende Sorbinsäure übergeht, welche später auch Gegenstand der Untersuchung von Fittig und Barringer²⁾, sowie Fittig und Kachel³⁾ gewesen ist.

Vor einigen Jahren⁴⁾ ist es mir gelungen, die Structur sowohl der krystallinischen Sorbinsäure wie auch des flüssigen Sorbinöls (»Parasorbinsäure« nach Hofmann) aufzuklären. Die Erstere besitzt

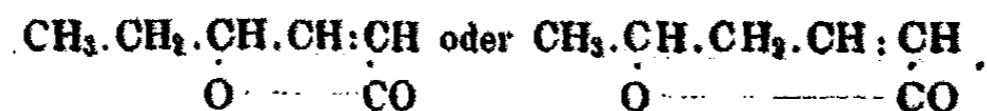
¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 110, 129.

²⁾ Fittig und Barringer, Ann. d. Chem. 161, 307.

³⁾ Fittig und Kachel, Ann. d. Chem. 108, 276; 200, 44.

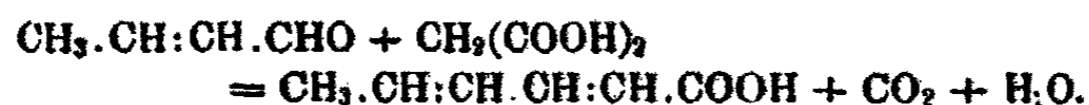
⁴⁾ Doebner, diese Berichte 23, 2376; 27, 344.

die Structurformel $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH}$, das Sorbinöl ist ein Lacton von der Structur



Schon damals habe ich Versuche zur Synthese der Sorbinsäure, indess mit negativem Erfolg, angestellt. Es lag nahe, das dieselbe aus Crotonaldehyd und Essigsäure mittelst der Perkin'schen Synthese sich werde darstellen lassen: $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO} + \text{CH}_3.\text{COOH} = \text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$. Indess trotz der mannigfachsten Variation der Versuchsbedingungen gelang es nicht, die Synthese zu bewirken.

Neuerdings habe ich ein sehr einfaches Verfahren gefunden, um die bisher immerhin schwer zugängliche, weil nur aus dem Vogelbeersaft zu gewinnende Sorbinsäure in beliebiger Quantität darzustellen. Dieselbe bildet sich leicht durch mehrstündiges Erwärmen von Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin im Wasserbade:



Crotonaldehyd (40 g), Malonsäure (60 g) und Pyridin (60 g) werden am Rückflusskühler im Wasserbad 3 Stunden erhitzt. Die Reaction tritt sofort unter lebhafter Entwicklung von Kohlensäure ein. Nach Beendigung derselben wird die Mischung mit Eis gekühlt und mit Schwefelsäure übersättigt, nach mehreren Stunden die in langen Nadeln ausgeschiedene Sorbinsäure abfiltrirt; kleine Mengen derselben werden dem Filtrat noch durch Aether entzogen, auch etwas Sorbinöl entsteht als Nebenproduct.

Die auf diese Weise gewonnene Sorbinsäure ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser absolut rein (Schmp. 134°). Die Ausbeute beträgt etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Crotonaldehyds (20 g aus 40 g Crotonaldehyd).

0.1986 g Subst.: 0.4663 g CO_2 , 0.1326 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.03, » 7.42.

0.2744 g des schwer löslichen Silbersalzes (bei 110° getrocknet) gaben 0.1351 g Ag = 49.23 pCt. Ag.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 49.31. Gef. Ag 49.23.

Die Sorbinsäure ist der einfachste Vertreter der Reihe einbasischer aliphatischer Säuren mit zwei Doppelbindungen. Diese neue Synthese gestattet nun voraussichtlich auch die homologen Säuren dieser Reihe aus den Homologen des Crotonaldehyds zu gewinnen.

57. Diesbezügliche Versuche, sowie auch weitere Untersuchungen über die Sorbinsäure sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

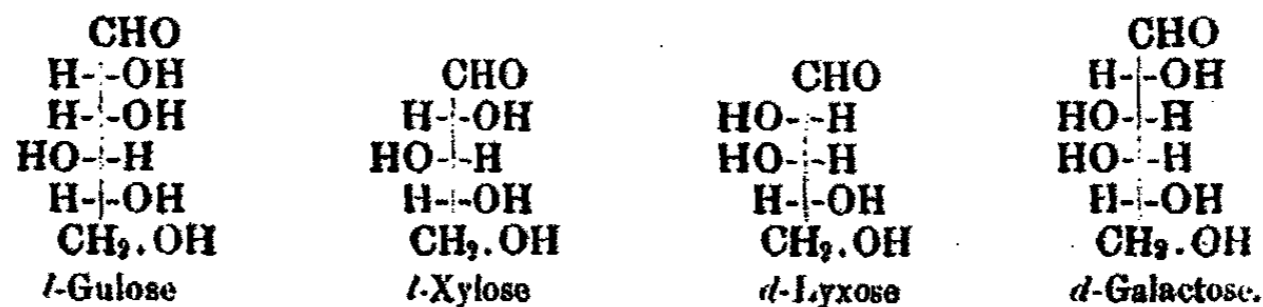
Hrn. Dr. S. Gärtner, bin ich für thatkräftige Unterstützung bei vorstehender Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.

342. Emil Fischer und Otto Ruff: Ueber die Verwandlung der Gulonsäure in Xylose und Galactose.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Im Gegensatz zu den Gliedern der Mannitreihe waren die Verbindungen, welche sich um den Daleit gruppieren, bisher der Synthese nicht zugänglich. Diese Lücke wird ausgefüllt durch die nachfolgenden Versuche, durch welche einerseits der Abbau der Gulonsäure zur Xylose und andererseits die Verwandlung der Xylose über Lyxose in Galactose verwirklicht ist. Der Weg war angezeigt durch die bekannten Configurationformeln der vier Verbindungen:



Die beiden ersten Verbindungen sind bereits durch den Aufbau mit einander verknüpft, denn die Xylose liefert durch Addition von Blausäure Gulonsäure¹⁾; desgleichen ist der Uebergang von Xylose zu Lyxose durch Umlagerung der Xylonsäure hergestellt²⁾. Endlich liegen auch schon die Andeutungen vor über den Aufbau der Galactonsäure aus der Lyxose; denn bei der Addition von Blausäure an die Letztere wurde ein Product erhalten, welches bei der Oxydation Schleimsäure lieferte³⁾. Umgekehrt hat denn auch der Abbau der d-Galactose zur Lyxose, welcher zuerst von Wohl und List⁴⁾ und später von Ruff und Ollendorff⁵⁾ durchgeführt worden ist, diese Beziehungen bestätigt.

¹⁾ Fischer und Stadel, diese Berichte 24, 528.

²⁾ Fischer und Bromberg, diese Berichte 29, 581.

³⁾ Fischer und Bromberg, diese Berichte 29, 581.

⁴⁾ Wohl und List, diese Berichte 30, 3101.

⁵⁾ Ruff und Ollendorff, diese Berichte 33, 1798.

Man durfte deshalb mit ziemlich grosser Sicherheit erwarten, dass der Abbau von der Gulonsäure zur Xylose und der Aufbau von der Lyxose zu der Galactose führen werde. Aber die praktische Ausführung war abhängig einerseits von der Beschaffung der Materialien und andererseits von der Leistungsfähigkeit der Abbaumethode. Die Unbequemlichkeiten in der Ausführung, welche dem sonst so sinnreichen Verfahren von Wohl¹⁾ anhaften, sind nun glücklich beseitigt durch die einfachere Methode, welche der Eine von uns vor 1 1/2 Jahren auffand und welche in einer Operation von der Säure zu dem um ein Kohlenstoffatom ärmeren Zucker führt²⁾. Dadurch wird einerseits die *d*-Lyxose ein verhältnissmässig leicht zugängliches Material, und wir konnten in Folge dessen eine grössere Menge des Zuckers mit Blausäure combiniren, wobei gleichzeitig *d*-Galactonsäure und *d*-Talonsäure entstanden. Andererseits liess sich durch dieselbe Methode die Gulonsäure leicht in Xylose verwandeln, und zwar lieferte die *l*-Gulonsäure, wie zu erwarten war, die natürliche *l*-Xylose, während aus dem optischen Antipoden die bisher unbekannt *d*-Xylose entstand. Man ist also jetzt im Stande, von der *l*-Xylose zur *d*-Galactose zu gelangen, und da die Letztere durch die Schleimsäure mit allen übrigen Gliedern der Dulcitreihe verknüpft ist, so sind auch sie aus der *l*-Gulonsäure darstellbar.

Nun ist die Gulonsäure durch die Zuckersäure mit dem Traubenzucker verknüpft und dadurch der Synthese zugänglich. Der Versuch ist zwar nur in der *d*-Reihe ausgeführt, und die ziemlich beträchtliche Menge von *d*-Gulonsäure, welche für die nachfolgenden Versuche diente, war durch Reduction von *d*-Zuckersäure dargestellt; aber es ist nicht zu bezweifeln, dass das Resultat in der *l*-Reihe genau das gleiche sein würde, dass man also von der *l*-Zuckersäure, welche synthetisch schon bereitet ist, durch Reduction zur *l*-Gulonsäure gelangen würde, und man kann sagen, dass hier der Weg der Synthese so klar vorgezeichnet ist, dass es keines besonderen Versuches mehr bedarf, um seine Gangbarkeit zu beweisen. Wir haben deshalb geglaubt, uns dieses Experiment, von dem nichts Neues zu erwarten ist, ersparen zu dürfen, weil die dafür erforderliche *l*-Zuckersäure ein recht kostbares Material ist.

Abbau der *l*-Gulonsäure zu *l*-Xylose.

Für den Versuch diente reines Gulonsäurelacton. 5 g desselben wurden in 50 ccm Wasser gelöst, durch 1/2-stündiges Kochen mit überschüssigem, gefälltem, reinem Calciumcarbonat in das Calciumsalz verwandelt, dann nach dem Abkühlen auf ca. 25° mit 0.5 ccm der gewöhnlichen

¹⁾ Wohl, diese Berichte 26, 730.

²⁾ Ruff, diese Berichte 32, 550.

Ferriacetatlösung (mit 5 pCt. Eisen) und 60 ccm Wasserstoff-superoxydlösung (mit 2.35 pCt. H_2O_2) versetzt, sodass auf 1 Mol. des Lactons $1\frac{1}{2}$ Atome Sauerstoff trafen. Im Laufe von etwa einer halben Stunde machte sich die Oxydation bemerkbar durch Entwicklung von Kohlensäure und durch Steigen der Temperatur, welche schliesslich bis etwa 60° ging. Hierbei fiel Eisenhydroxyd und etwas Calciumoxalat aus. Man filtrirte, verdampfte im Vacuum zum dünnen Syrup und laugte den Zucker durch wiederholtes Verreiben des Productes mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wurde wieder im Vacuum möglichst vollständig verdampft, dann in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und gekocht, wodurch eine erhebliche Menge von Calciumsalzen, zumeist Calciumformiat, gefällt wurde. Um diese Abscheidung zu vervollständigen, fügte man noch 5 ccm absoluten Aether zu, filtrirte und überliess die Lösung bei niedriger Temperatur der Krystallisation.

Nach 24 Stunden begann die Abscheidung der Xylose in Form kleiner, warzenförmiger Aggregate und war beim öfteren Reiben nach 2—3 Tagen beendet.

Die Ausbeute betrug 1.2 g Zucker, mithin 24 pCt. des angewandten Lactons.

Die in den Mutterlauge verbliebene Xylose, deren Menge nach dem Reduktionsvermögen noch 0.3 g betrug, wurde nach dem Verfahren von Bertrand¹⁾ in das charakteristische Doppelsalz: Xylonsaures Cadmium-Bromcadmium verwandelt, von dem 0.5 g krystallisiert erhalten wurden.

Für die Analyse wurde der Zucker in möglichst wenig Wasser gelöst und durch Zusatz von absolutem Alkohol wieder zur Krystallisation gebracht. Die 0.9 g Zucker, welche so erhalten waren, enthielten noch eine Spur Asche, gaben aber bei der Verbrennung und optischen Untersuchung folgende Zahlen, welche alle Zweifel über die Identität des Productes mit der natürlichen Xylose ausschliessen.

0.1785 g Subst.: 0.2615 g CO_2 , 0.1075 g H_2O .

$C_5H_{10}O_5$. Ber. C 40.00, H 6.67.

Gef. » 39.96, » 6.69.

Der Zucker sinterte bei 141° (corr.) und war bei 143° (corr.) völlig geschmolzen, auch wenn er über Phosphorpentoxyd getrocknet war. Bertrand giebt den Schmelzpunkt der *l*-Xylose zu 141° , Wheeler und Tollens zu 144° , Koch zu 145° , Tollens zu $150-153^\circ$ und Hébert zu 154° an.

Der Zucker zeigte Multirotation und drehte rechts:

Enddrehung $[\alpha]_D^{20} = + 18.7^\circ$.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 5, 557.

($\alpha_D = \text{Anfangs} + 1.83^\circ$, nach 24 Stunden $+ 1.55^\circ$; $p = 8.06$ pCt.; $d = 1.030$).

Nach der von Tollens aufgestellten Formel für die Drehung der *l*-Xylose ($p < 34.3$ pCt.):

$$[\alpha]_D = + 18.095 + 0.06986 p,$$

berechnet sich: $[\alpha]_D^{20} = + 18.66^\circ$.

d-Xylose.

Der bisher unbekannte Zucker wurde aus dem *d*-Galonsäure-lacton genau in der zuvor beschriebenen Weise mit der gleichen Ausbeute gewonnen.

Er ist durch die folgenden Daten als der optische Antipode der natürlichen *l*-Xylose charakterisirt. Der Zucker sintert bei 141.5° (corr.) und ist bei 143° (corr.) völlig geschmolzen, zeigt also denselben Schmelzpunkt, wie die gleichfalls synthetisch erhaltene *l*-Xylose.

0.1804 g Sbst.: 0.2634 g CO_2 , 0.1081 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 40.00, H 6.67.

Gef. » 39.83, » 6.66.

Im Gegensatz zur natürlichen Xylose dreht er nach links:

Enddrehung $[\alpha]_D^{20} = - 18.6^\circ$.

(α_D nach 24 Stunden $= - 1.90^\circ$; $p = 9.9371$; $d = 1.038$).

Nach der oben citirten Formel von Tollens für die *l*-Xylose würde sich berechnen: $\alpha_D = - 18.8^\circ$. Zur weiteren Charakterisierung wurde der Zucker in üblicher Weise mit Brom oxydirt und die saure Lösung nach Entfernung des Broms durch Kochen mit Cadmiumcarbonat neutralisirt. Beim Eindampfen der Lösung schied sich ein Bromcadmiumdoppelsalz aus, welches demjenigen der *l*-Xylonsäure im Aussehen, in den Eigenschaften und auch nach der Analyse durchaus entsprach:

0.4761 g Sbst.: 0.2356 g AgBr.

$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_6)_2\text{Cd} + \text{CdBr}_2 + 2 \text{aq}$. Ber. Br 21.18. Gef. Br 21.06.

dl-Xylose.

Löst man gleiche Quantitäten der beiden activen Formen in der gerade erforderlichen Menge heissem 96-procentigem Alkohol, so scheidet sich bei längerem Stehen der inactive Zucker in kleinen, farblosen Prismen grösstentheils wieder aus. Derselbe schmilzt niedriger, als die activen Formen, zwischen 129° und 131° , und wir müssen es unentschieden lassen, ob derselbe racemisch, pseudoracemisch oder inactives Gemenge ist. Er liefert bei einstündigem Erhitzen mit Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung ein Phenyl-osazon, das durch sein Aussehen (gelbe glitzernde Blättchen, resp. feine gelbe Nadeln), durch seinen hohen Schmelzpunkt ($210 - 215^\circ$) und durch seine Inactivität sich identisch erwies mit dem bereits früher

beschriebenen, aus Xylit erhaltenen *i*-Xylose-Phenylosazon¹⁾. Durch diese Versuche ist der definitive Beweis geliefert, dass die frühere Auffassung der Verbindung als racemisches Xylosazon das Richtige traf.

Verwandlung der *d*-Lyxose in *d*-Galactonsäure und *d*-Talonsäure.

Wie in so manchen anderen Fällen in der Zuckergruppe, giebt die Anlagerung von Blausäure an die Lyxose die beiden von der Theorie vorausgesehenen Hexonsäuren, aber in ungleichen Mengen:

5 g krystallisirte reine *d* Lyxose wurden in 7 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 g Blausäure, gekühlt durch Wasser, bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Schon nach 5 Stunden war der Eintritt der Reaction durch die beginnende Braunfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Als nach 7-tägigem Stehen nicht allein die Anlagerung der Blausäure, sondern auch die Verseifung des Cyanhydrins zum Ammoniumsalz bezw. Amid beendet schien, wurde die dunkelbraune Lösung mit Wasser verdünnt, nach Zusatz von 12 g reinem krystallisiertem Barythydrat gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich, dann mit Kohlensäure neutralisirt und nach dem Aufkochen mit Thierkohle filtrirt. Aus der noch immer braungefärbten Lösung wurde der Baryt quantitativ mit Schwefelsäure gefällt und nach abermaligem Kochen mit Thierkohle filtrirt. Zur Isolirung der Galactonsäure diente das schwer lösliche und leicht krystallisirende Cadmiumsalz. Zu dem Zweck wurde die nur schwach gelb gefärbte Lösung, deren Volumen ungefähr 150 ccm betrug, eine halbe Stunde mit Cadmiumcarbonat und zum Schluss mit etwas Cadmiumoxyd gekocht, nach dem Einleiten von Kohlensäure filtrirt und soweit auf dem Wasserbade verdampft, bis ein dicker Krystallbrei entstanden war, der nach dem Erkalten abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde.

Die Menge des schon fast reinen *d*-galactonsauren Cadmiums betrug 4.6 g, mithin 61 pCt. der Theorie. Zur Gewinnung der Galactonsäure wurde das Salz in heissem Wasser gelöst, rasch abgekühlt und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zerlegt, da die Säure in der Wärme theilweise in das Lacton übergeht. Um dies zu vermeiden, wurde das mit Thierkohle geklärte Filtrat im Vacuum unter 40° eingedampft und dabei ein völlig krystallisirter Rückstand gewonnen, der fast reine *d*-Galactonsäure war.

Die specifische Drehung betrug:

$$[\alpha]_D = -11.7^\circ (p = 9.02).$$

Für die frisch aus den Salzen bereitete Lösung der Galactonsäure ist $[\alpha]_D = -10.56^\circ$ angegeben, aber bekanntlich nimmt die

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 27, 2488.

Drehung rasch zu, weil die Säure allmählich in ihr Lacton übergeht, und eine kleine Menge des Letzteren dürfte auch unserem Präparate beigemischt gewesen sein. Zur weiteren Identificirung diente das Phenylhydrazid, dessen Schmelzpunkt bei 200 — 203° gefunden wurde, und die Verwandlung in Schleimsäure. Die Ausbeute an Letzterer betrug 60 pCt. der Theorie; das Präparat wurde durch den Zersetzungspunkt, welcher bei raschem Erhitzen gegen 217° liegt, sowie durch die Analyse identificirt.

0.2012 g Sbst.: 0.2518 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₈H₁₀O₆. Ber. C 34.29, H 4.76.

Gef. » 34.13, » 5.03.

Zum Nachweis der Talonsäure in den Mutterlaugen vom galactonsauren Cadmium wurde das früher angewandte Isolirungsverfahren ¹⁾ benutzt. Das erhaltene Brucinsalz entsprach ganz der älteren Beschreibung und schmolz bei circa 130° unter Gasentwickelung. Die Menge der gebildeten Talonsäure lässt sich auch nicht annähernd angeben, da die Verluste bei dem umständlichen Reinigungsverfahren gross und schwankend sind.

343. A. Engler und A. Hantzsch: Diazoniumhydrate und Diazohydrate.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

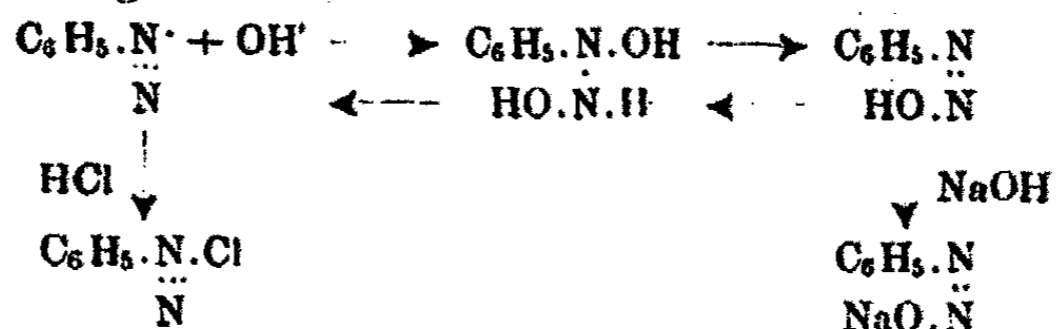
Wie der Eine von uns mit W. B. Davidson nachgewiesen hat ²⁾, ist das gewöhnliche normale Diazobenzolhydrat, C₆H₅.N₂.OH, in wässriger Lösung eine starke Base (K = 0.123 bei 0°); ihr dissociirter Antheil besteht aus den Ionen des Diazoniumhydrats, während ihr nicht dissociirter Antheil im Wesentlichen ebensowenig undissociirtes Diazoniumhydrat ist, wie der nicht dissociirte Antheil einer wässrigen Ammoniaklösung im Wesentlichen nicht undissociirtes Ammoniumhydrat sein kann ³⁾. Der undissociirte Antheil einer wässrigen Diazohydratlösung kann mit Rücksicht darauf, dass letztere durch Alkalien in feste Syndiazotate übergeführt wird, als das constitutiv veränderte, dem Diazoniumhydrat isomere »Syndiazohydrat«, oder auch als ein hydratisches Zwischenproduct zwischen Diazonium- und Syndiazo-Hydrat oder vielleicht richtiger als ein Gleichgewicht dieser Stoffe aufgefasst werden, von denen das dissociirte Diazoniumhydrat

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 3622.

²⁾ Diese Berichte 31, 1612.

³⁾ Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr. für phys. Chem. 30, 258.

der gegen Säuren, das undissocierte Syndiazohydrat der gegen Basen active Antheil ist, da ja durch Säuren Diazoniumsalze, durch Alkalien Syndiazotate gebildet werden:



Eine solche Lösung $\text{Ar. N}_2\text{.OH}$ ist daher eigentlich nur mit demselben Rechte als Diazoniumhydratlösung zu bezeichnen, mit der man eine wässrige Ammoniaklösung Ammoniumhydrat nennt. Sie ist richtiger »normale Diazohydratlösung« zu nennen, wenngleich die Bezeichnung »Diazoniumhydratlösung« die unmittelbar hervortretende Reaction dieser Lösungen als Basen besser zum Ausdruck bringt, und daher meist beibehalten werden soll.

Wir haben nun die Stärke verschiedener substituierter Diazoniumhydrate bestimmt und dabei gefunden, dass ihre Affinitätsconstante, oder mit anderen Worten, dass das oben charakterisirte Gleichgewicht einer normalen Diazohydratlösung von der Natur der Substituenten im Benzolring ausserordentlich stark beeinflusst wird. Die Diazohydrate des Anisols und Pseudocumols sind in wässriger Lösung so weitgehend dissociirt, dass sie (fast) nur aus den Ionen ihrer Diazoniumhydrate bestehen, und dass sie ebenso wenig wie die Alkalien eine Berechnung ihrer zweifellos sehr grossen Affinitätsconstanten gestatten. Jedenfalls können sie zufolge der Berechnung ihres Dissociationsgrades nur wenig hinter diesen stärksten aller Basen zurückstehen. Negative Substituenten dagegen vermindern erwartungsgemäss die Stärke der Diazoniumbasen. Die von uns gemessenen Basen lassen sich nach ihrer Stärke in folgende Reihe anordnen:

| | | |
|-------------------------------|--|---|
| Anisol-Diazoniumhydrat | $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{OH}$ | } K unbestimmbar gross, dem der Alkalien nahe. |
| Pseudocumol-Diazoniumhydrat | $(\text{CH}_3)_3\text{.C}_6\text{H}_2\text{.N}_2\text{OH}$ | |
| Gewöhnliches Diazoniumhydrat | $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_2\text{.OH}$ | K = 0.123 |
| Parabrom-Diazoniumhydrat | $\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{OH}$ | K = 0.0149 |
| 2.4-Dibrom-Diazoniumhydrat | $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N}_2\text{OH}$ | K = 0.0136 |
| 2.4.6-Tribrom-Diazoniumhydrat | $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{.N}_2\text{OH}$ | K = 0.0014 |

Die Tabelle zeigt trotz der geringen Zahl der sie umfassenden Glieder, dass die Stärke der Diazoniumbasen ausserordentlich variiert; sie umfasst Basen (fast) von der Stärke des Kalis und andererseits solche von noch geringerer Stärke als das Ammoniak. Geradezu auffallend ist der ausserordentliche Einfluss mancher Substituenten im Benzolrest auf die Stärke, wie sie sich wohl bei keiner anderen Basengruppe vorfindet. Durch den blossen Eintritt von Methoxyl (also einer

an sich doch nicht hervorragend positiven Gruppe) wird das den Ammoniakbasen und speciell dem Piperidin an Stärke nahestehende gewöhnliche Diazoniumhydrat zu einem an Stärke dem Kali vergleichbaren, wirklichen zusammengesetzten Alkalihydrat. Umgekehrt ist die Abschwächung des positiven Charakters durch Brom viel geringer als dessen enorme Steigerung durch das an derselben Stelle eingeführte Methoxyl, und entspricht etwa normalen Verhältnissen.

Je schwächer eine solche Lösung von »Diazoniumhydrat«, oder richtiger von »normalem Diazohydrat« ist, um so mehr wird ihr undissociirter Antheil vom Syndiazotypus überwiegen; um so leichter wird dieselbe also als Säure fungiren und um so vollständiger durch Natron in Syndiazotat verwandelt werden. Der im experimentellen Theile folgende Vergleich der Hydrate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OH$ und $BrC_6H_4 \cdot N_2 \cdot OH$ gegen Natron bestätigt dies.

In allen diesen »normalen Diazohydratlösungen« wird, wie wir uns überzeugten, augenblicklich ein constanter Leitfähigkeitswerth, also augenblicklich der Gleichgewichtszustand zwischen dissociirtem Diazoniumhydrat und undissociirtem Syndiazohydrat hergestellt; oder mit anderen Worten: alle aus ihren Diazoniumsalzen durch Natron in Freiheit gesetzten Diazoniumhydrate werden mit einer nicht messbaren Geschwindigkeit in dem durch das Gleichgewicht bedingten Umfang partiell zu den »Pseudobasen«, den Syndiazohydraten isomerisirt, genau so wie das aus Ammoniumsalzen durch Natron in Freiheit gesetzte Ammoniumhydrat sofort entsprechend dem Gleichgewicht (ionisirtes Ammoniumhydrat und Ammoniak) partiell mit unmessbarer Geschwindigkeit anhydrisirt wird. Dies ist deshalb zu betonen, weil die Ammoniumhydrate vom Typus des Methylacridiniumhydrats und die echten Farbstoffammoniumbasen sich mit einer messbaren Geschwindigkeit, aber vollständig zu den Pseudoammoniumbasen isomerisiren.

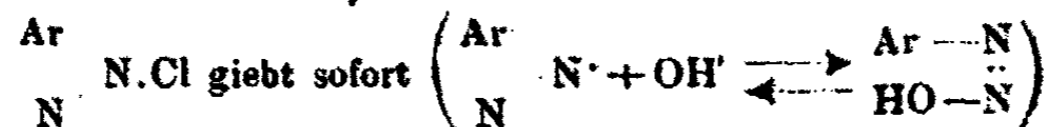
Es giebt danach also zwei Unterabtheilungen solcher Ammoniumhydrate, die nur im dissociirten Zustande sicher nachgewiesen sind, die also im undissociirten Zustande selbst in Lösung wahrscheinlich nicht bestehen, nämlich:

I. Ammoniumhydrate, die in wässriger Lösung mit ihren Umwandlungsproducten (isomerisirten Pseudoammoniumhydraten oder anhydrisirten Aminen) ein stabiles Gleichgewicht bilden, und dasselbe augenblicklich herstellen.

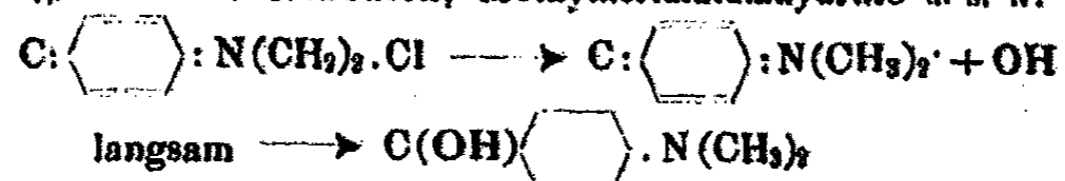
Hierher gehören erstens Ammoniumhydrat selbst, sowie mono-, di- und tri-substituirte Ammoniumhydrate:



Zweitens die Diazoniumhydrate:

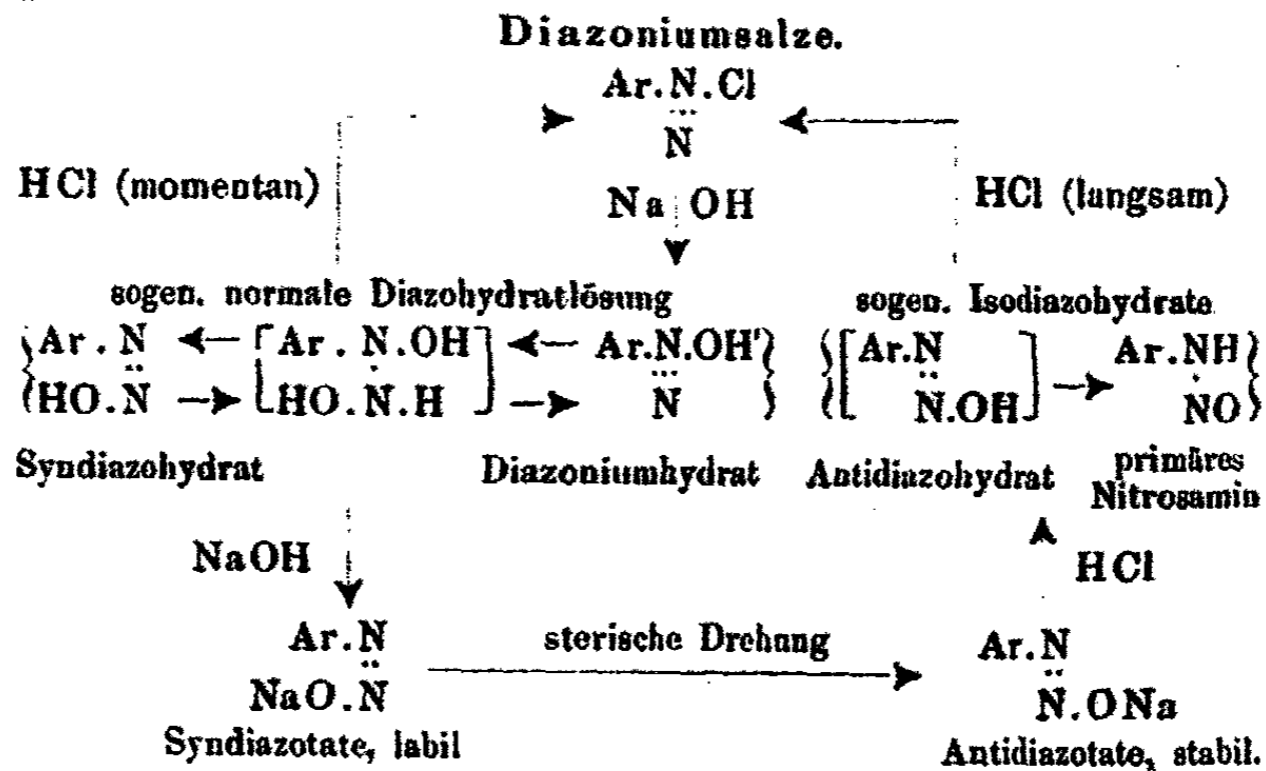


II. Ammoniumhydrate, die ein solches Gleichgewicht nicht bilden, die sich also auch im dissociirten Zustande vollständig, aber meist mit messbarer Geschwindigkeit in die Pseudoammoniumbasen umlagern. Hierher gehören Ammoniumbasen mit mehrfacher Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung, z. B. Farbstoffbasen, Methylacridiniumhydrate u. s. w.



Dadurch, dass eine »normale Diazohydratlösung« stets gewisse Mengen von ionisirtem Diazoniumhydrat enthält, erklärt es sich, dass sie, wie wir durch Leitfähigkeitsmessungen auch nochmals exact feststellten, durch Säuren ebenso augenblicklich in Diazoniumsalze übergeht, wie wässriges Ammoniak in Ammoniumsalze. Isodiazobenzolhydrate dagegen, die auch in wässriger Lösung nur als primäre Nitrosamine vorhanden sind, werden im Gegensatz zu den normalen Hydraten zwar auch (fast) quantitativ in Diazoniumsalze zurückverwandelt, aber erst langsam, wie sich scharf durch Verfolgung der Aenderung der Leitfähigkeit eines solchen Systems nachweisen lässt. Durch dieses Verhalten lassen sich normale und Isodiazohydrate besonders scharf unterscheiden, eine Methode, die wir zum Beweis für die Existenz des primär aus Nitrodiazoniumsalzen hervorgehenden »normalen Nitrodiazobenzolhydrats« verwenden und damit feststellen konnten, dass die nur in einer Form bestehenden Nitrodiazotate trotz ihrer starken Kuppelungsfähigkeit der Iso- oder Anti-Reihe zugehören.

Diese nunmehr geklärten, wenn auch durch Tautomerien und Gleichgewichtszustände bei den Diazohydraten etwas verwickelten Zustände und ihre Beziehungen zu Diazoniumsalzen einerseits und der stereoisomeren Anti-Diazotate andererseits lassen sich etwa folgendermaassen veranschaulichen:



Experimentelles.

Die Stärke der Diazoniumhydrate konnte nicht gut aus den Messungen der Lösungen der freien Hydrate abgeleitet werden, die aus den Diazoniumchloriden durch Silberoxyd entstehen, da hierbei viel unlösliches Silberdiazotat gebildet wird und die Lösungen vom Silberniederschlag erst filtrirt und dann titrirt werden müssen, wobei grosse Verluste und Ungenauigkeiten in Folge Zersetzlichkeit der Lösungen selbst bei 0° entstehen. Es wurde daher stets nur das System ($\text{Ar.N}_2.\text{Cl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Ar.N}_2.\text{OH} + \text{NaCl}$) gemessen, welches, wie ich mit Davidson für das gewöhnliche Diazoniumhydrat zeigte, nach Abzug des Kochsalzwerthes fast denselben Leitfähigkeitswerth ergab wie die rein wässrige Diazoniumhydratlösung und daher mit Recht als eine Lösung von Diazoniumhydrat und Chlornatrium angesehen werden kann, in der das Kochsalz nur einen minimalen Einfluss durch Depression der Leitfähigkeit um reichlich eine Einheit hervorruft. Die Versuche wurden mit reinstem Natron, und reinen, neutralen Diazoniumsalzen bei 6° ausgeführt. Die beim Pipettiren und Vermischen beider Lösungen unvermeidliche geringe Temperaturerhöhung wurde erfahrungsgemäss dadurch fast völlig compensirt, dass die in die auf 0° gehaltene Diazolösung einflussende Natronlauge vorher auf -2 bis -3° abgekühlt wurde. Alsdann war die Temperatur der Mischung sofort fast 0°, sodass die Messung sofort vorgenommen werden konnte. Concentrirtere Lösungen als v_{128} konnten wegen zu grosser Zersetzlichkeit nicht gemessen werden. Auch wurde für jede Verdünnung eine frische Lösung hergestellt, da sonst die Leitfähigkeit wenigstens bei nicht sehr verdünnten Gemischen ziemlich rasch abnahm.

Anisoldiazoniumhydrat, $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{OH}$.

Anisoldiazoniumchlorid ergab bei 0° und $v_{128} : \mu = 52.0$ bei $v_{256} \mu = 52.4$, woraus folgt: $\mu_\infty = 56.7$, und daraus durch Subtraction von Chlor bei 0° = 38.8 und Addition von Hydroxyl bei 0° = 116:

$\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{OH}$ bei 0°: $\mu_\infty = 135$.

Die Mischung (Chlorid + Natron) ergab nach Abzug des Kochsalzwerthes bei 0° in drei jedesmal frisch hergestellten Verdünnungen für Anisoldiazoniumhydrat:

| | | | | |
|-------|-------|-------|---------|----------|
| v | 128 | 256 | 512 | ∞ |
| μ | 116.3 | 116.2 | [112.4] | 135 |

welche sehr hohen Werthe sich unter Berücksichtigung des gegenseitigen Dissociationsrückganges im System ($\text{NaCl} + \text{Ar.N}_2.\text{OH}$) noch um mindestens eine Einheit erhöhen würden. Auch ohnedem ersieht man jedoch aus dem Vergleich mit

NaOH bei 0° und $v_{128} : \mu = 126$, $\mu_\infty = 142$,

dass das Anisoldiazoniumhydrat fast eben so stark dissociert ist, wie Natron. Die Differenz $\mu_{\infty} - \mu_{128}$ beträgt beim Natron 16, beim Anisoldiazoniumhydrat 19 Einheiten, also nur wenig mehr. Ausserdem zeigt sich, wie bekanntlich bei den Alkalien, auch hier bei hohen Verdünnungen ein Rückgang der Leitfähigkeit, wohl in Folge des Kohlensäurefehlers; denn die Base ergab bei v_{512} nur noch $\mu = 112.4$. Eine Affinitätsconstante liess sich, wie zu erwarten, ebenso wenig berechnen wie beim Natron. Der Dissociationsgrad (100 m) ist nur wenig geringer, als der des Natrons¹⁾. Er beträgt bei $v_{128} = 86$ pCt., bei $v_{256} = 88$ pCt., gegenüber dem des Natrons bei $v_{128} = 88.7$ pCt.

Die äusserst starke Base ist aber auch äusserst unbeständig, wie aus dem raschen Sinken der μ -Werthe hervorgeht. Beobachtet wurde z. B.:

| Zeit | 1' | 2' | 3' | 4' | 5' | 15' |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| μ bei v_{128} | 116 | — | 113 | — | 111 | — |
| » » v_{256} | 118 | 117 | — | 116 | — | 110 |

woraus zugleich ersichtlich ist, dass die Haltbarkeit mit der Verdünnung zunimmt.

Pseudocumoldiazoniumhydrat, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{OH}$

ist fast gleich (oder ebenso) stark, aber noch zersetzlicher. Die völlig farblose Lösung $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{OH}$, ergab nach Abzug des Kochsalzwertes:

$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{OH}$ bei 0° . $\mu_{\infty} = 135$.

| Zeit | 1' | 3' | 5' | 9' | 10' | 15' | 40' |
|---------------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|
| μ bei v_{128} | 107 | — | 96 | — | 92 | 90 | — |
| » » v_{512} | — | 103 | — | 100 | — | — | 94 |

Parabromdiazoniumhydrat, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{OH}$,

konnte trotz seiner grösseren Haltbarkeit ebenfalls nur in stärkerer Verdünnung untersucht werden, weil die Lösung selbst bei v_{64} durch

¹⁾ Unerwartet und merkwürdig ist es, dass aus gewöhnlichem Diazoniumhydrat mit der Affinitätsconstante $K = 0.123$ beim Uebergang in Anisoldiazoniumhydrat, d. i. durch blosse Einführung von Methoxyl, eine äusserst starke Base von nicht mehr bestimmbarer Affinitätsconstante entsteht, also eine Base der Ammoniakgruppe in eine solche der Alkaligruppe verwandelt wird. Ein ähnlicher, freilich viel geringerer Einfluss des Methoxyls lässt sich aber auch bei den Anilinbasen beobachten, da salzsaures Paranisidin erheblich weniger hydrolysiert ist als salzsaures Anilin, Anisidin also erheblich stärker als Anilin ist. Denn es wurde gefunden:

Anisidinchlorhydrat:

$\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cl}$ bei v_{32} : $\mu = 92.8$; bei v_{1024} : $\mu = 117.7$ $\Delta_{1024-32} = 24.9$, dagegen²⁾ ergibt nach Bredig

Anilinchlorhydrat:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl}$ bei v_{32} : $\mu = 99.6$; bei v_{1024} : $\mu = 144.0$ $\Delta_{1024-32} = 44.4$.

Zusatz von Natron zum Bromdiazoniumchlorid noch langsam gelbes Diazooxyd abscheidet. Erst bei v_{118} blieb die Lösung klar und gab während 15 Minuten constante Werthe. Der Dissociationsrückgang der Base durch das anwesende Chlornatrium wurde im System (Allylamin + NaCl) bestimmt, da Allylamin sich annähernd so stark erwies, wie Bromdiazoniumhydrat.

Gefunden wurde bei 0° v_{256} :

$C_3H_5.NH_2$ allein: $\mu = 12.5$. KCl allein: $\mu = 75.1$. Additiv: ber. 87.7.
($C_3H_5.NH_2 + KCl$) gef. 86.0.

Mithin Rückgang = 1.8 Einheiten oder ca. 2 pCt.; welcher Werth, für die verschiedenen Verdünnungen corrigirt, zu den folgenden Leitfähigkeitswerthen hinzuaddirt worden ist.

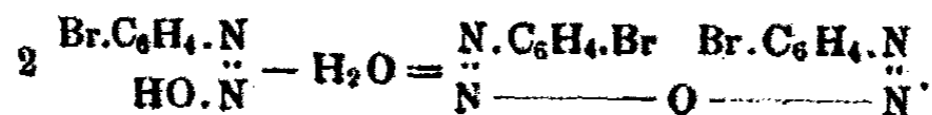
| | Br. $C_6H_4.N_2.OH$ bei 0° . $\mu_\infty = 135$. | | | |
|----------------|--|--------|--------|--------|
| v | 128 | 256 | 512 | 1024 |
| μ (Mittel) | 17.9 | 24.7 | 33.9 | 47 |
| 100 K | 0.0152 | 0.0147 | 0.0148 | 0.0148 |

K = 0.0149.

Bromdiazoniumhydrat ist also 8—9-mal schwächer als gewöhnliches Diazoniumhydrat ($K = 0.123$), aber noch etwa 8-mal stärker als Ammoniumhydrat bei 0° ($K = 0.00162$)¹⁾.

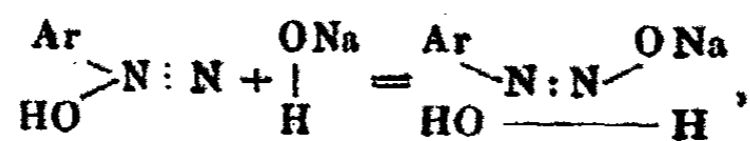
Die $\frac{1}{64}$ -n.-Lösung blieb anfangs klar, schied aber schon nach einer Minute etwas Bromdiazooxyd ab, was ganz wie bei der Abscheidung von Methylchinolinoxyd aus Methylchinoliniumhydrat durch Rückgang der Leitfähigkeit zu verfolgen war:

Bei v_{64} sofort nach dem Mischen: $\mu = 14.3$, nach etwa 1 Minute $\mu = 11.9$. Da dieses Oxyd nicht dem Diazoniumtypus, sondern dem Diazotypus zugehört, so ist dasselbe aus dem undissociirten Syndiazohydrat entstanden:



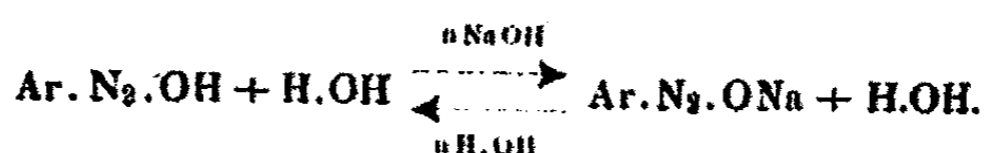
Verhalten des Bromdiazohydrats gegen Natron.

Da die Lösung des bromirten Diazohydrats, $\text{Br.C}_6\text{H}_4.N_2.OH$, weniger ionisirt ist, also mehr vom undissociirten Syndiazohydrat enthält, als die vom gewöhnlichen Diazohydrat, $C_6H_5.N_2.OH$, wächst auch die Tendenz, durch Natron in Syndiazotat überzugehen. Dieser Vorgang, der sich am einfachsten so darstellen lässt:



¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 30, 296.

führt wie Hantzsch und Davidson¹⁾ zeigten, thatsächlich in Lösung nur zu einem mit der Menge des Wassers und des Natrons sehr stark veränderlichen Gleichgewichte:



Die sehr starke Hydrolyse des normalen Diazotats wird also erst durch sehr viel überschüssiges Natron völlig zurückgedrängt.

Da nun Bromdiazohydrat schon an sich weniger Diazoniumhydrat und mehr Syndiazohydrat enthält, als gewöhnliches Diazohydrat, so bedarf Ersteres zur vollständigen Umwandlung in Bromsyndiazotat unter gleichen Bedingungen eines geringeren Ueberschusses von Natron, als Letzteres zur völligen Umwandlung in gewöhnliches Syndiazotat.

Wir verzichten an dieser Stelle auf ausführliche Wiedergabe unserer Versuche und Berechnung der im System $\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + (\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH} + \text{NaOH})$ mit steigendem Natronzusatz ausgeführten Messungen, und erwähnen nur das Resultat: Setzt man zu $(\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.Cl} + 2\text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}, \text{NaOH})$ successive noch $\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Natron bei gleichem Volum der wässrigen Lösung $v = 128$, so verschwindet durch partielle Salzbildung eine gewisse Menge des Natrons, bezw. der Hydroxylionen so lange, bis auf 1 Mol. Diazoniumsalz $2\frac{1}{2}$ Mol. Natron kommen, während weiterer Natronüberschuss einen fast constanten Leitfähigkeitszuwachs erzeugt. Bei v_{128} ist also im System $(\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.Cl} + 2\frac{1}{2}\text{NaOH})$ der Umsatz in $\text{NaCl} + \text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.ONa}$ (fast) vollständig, während bei geringerem Natronüberschuss immer noch eine gewisse Menge freies Hydrat, $\text{Br.C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.OH}$, vorhanden ist, das durch neues Natron in Syndiazotat verwandelt wird.

2.4-Dibromdiazoniumhydrat, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N}_2\text{.OH}$,

wurde in der beim Monobromderivat beschriebenen Weise in dem System (Dibromdiazoniumbromid + Natron) bei starker Verdünnung gemessen. Von der Leitfähigkeit des so erhaltenen Gemisches (Dibromdiazoniumhydrat + Natriumchlorid) sind in den folgenden Zahlen die Kochsalzwerthe bereits in Abzug gebracht. So ergab sich, da μ_∞ aus der Leitfähigkeit des Dibromdiazoniumbromids zu 134 abgeleitet wurde, aus zwei von einander unabhängigen Versuchsreihen:

$$\begin{array}{l} \text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.N}_2\text{.OH bei } 0^\circ. \quad \mu_\infty = 137. \\ v = 256 \quad \mu = 23.7 \quad 100 \text{ m} = 17.3 \text{ pCt.} \quad K = 0.0141. \\ v = 512 \quad \mu = 31.2 \quad 100 \text{ m} = 22.7 \quad \text{»} \quad K = 0.0130. \end{array}$$

¹⁾ Diese Berichte 32, 3110.

Die Constante ergibt sich danach als Mittel aus den zwei freilich nur annähernd stimmenden Werthen zu $K = 0.0136$. Die Dibrombase ist also erwartungsgemäss schwächer als die Monobrombase, jedoch wirkt das zweite Bromatom nicht so beträchtlich, als in anderen Fällen, da die Differenz in der Stärke nur gering ist.

Für die Bestimmungen am Tribromdiazohydrat empfahl es sich, weder von dem sehr explosiblen Tribromdiazoniumbromid, noch von dem äusserst empfindlichen Chlorid, sondern von dem weit beständigeren Nitrat auszugehen. Dies erforderte aber, um im System ($\text{Ar.N}_2.\text{NO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{Ar.N}_2.\text{OH}$) die Leitfähigkeit des Diazohydrats bei 0° ermitteln zu können, die Kenntniss der

Leitfähigkeit von Natriumnitrat bei 0° :

| | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|----------|
| 0 | 32 | 64 | 128 | 256 | 512 | 1024 | ∞ |
| " | 55.5 | 57.2 | 58.8 | 59.7 | 60.5 | 60.9 | 63.4 |

Tribromdiazoniumhydrat, $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{OH}$.

Das zur Herstellung der Hydratlösung nöthige Nitrat wurde nach Silberstein¹⁾ erhalten, reagirte neutral, war klar in Wasser löslich und explodirte nicht schon bei 85° , sondern erst bei $92-93^\circ$. Bei grösserer Concentration als v_{512} fallen durch Zusatz von Natron Zersetzungsproducte aus; es konnte daher nur bei den höchsten Verdünnungen gemessen werden. Nach Abzug der Werthe für Natriumnitrat ergab sich

$\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{OH}$ bei 0° . " $\infty = 128$.

| | | | |
|------|-------|-------|--------|
| v | μ | 100 m | 100 K |
| 1024 | 14.7 | 10.5 | 0.0014 |
| 2048 | 20.1 | 14.4 | 0.0014 |

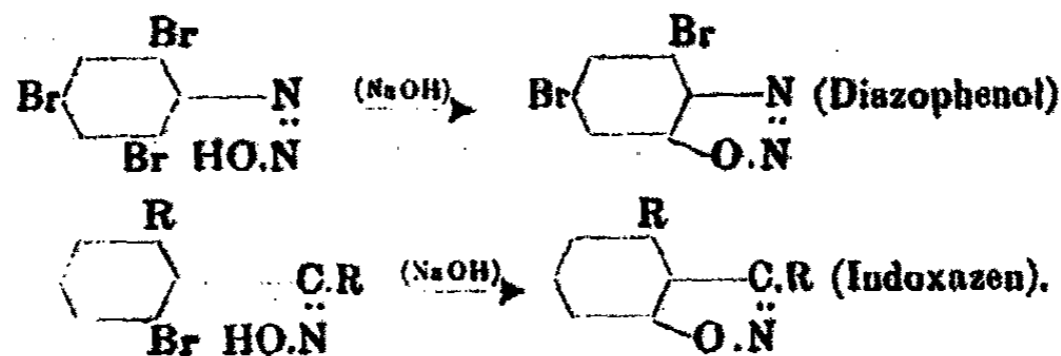
} $K = 0.0014$

Das Tribromhydrat ist also 80-mal schwächer als das bromfreie und etwa 10-mal schwächer als das monobromirte Diazoniumhydrat, und noch ein wenig schwächer als Ammoniak ($K = 0.00167$ bei 0°). Das aus den Tribromdiazoniumsalzen durch Natron hervorgehende Zersetzungsproduct besteht nach Bamberger und Kraus²⁾ im Wesentlichen aus Dibromorthodiazophenol. Die Bildung dieses Productes aus dem Tribromdiazohydrat lässt sich sterisch in vollkommene Analogie bringen zu der Bildung von Indoxazenderivaten aus Orthobromoximen, wenn man gemäss unseren Entwicklungen diese Reaction dem undissociirten Syndiazohydrat zuschreibt³⁾:

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 27, 104.

²⁾ Züricher Vierteljahrsschrift 24, 259.

³⁾ V. Meyer, diese Berichte 27, 1250.



In beiden Fällen reagiert das zum Benzolrest in Nachbarstellung befindliche Hydroxyl des Synkörpers mit dem Halogen des Benzolrestes unter Ringschliessung — die Ähnlichkeit zwischen stereoisomeren Oximen und stereoisomeren Diazokörpern auf eine neue Weise bekräftigend.

p-Nitrodiazoniumhydrat ist besonders zersetzlich und besonders geneigt, sich zum Isohydrat (*p*-Nitrophenylnitrosamin) zu isomerisiren. Die Lösungen

$(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NO}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH})$
sind schon anfangs selbst bei 0° und starker Verdünnung gelb, färben sich rasch dunkler und werden trübe. So zeigten die Leitfähigkeitsbestimmungen nur, dass ausser dem Natriumnitrat noch eine Base, d. i. das Nitrodiazoniumhydrat, vorhanden sein muss. Die Affinitätsconstante sank, entsprechend der sich rasch zersetzenden Lösung stark mit steigender Verdünnung. Nach Abzug der Werthe für das Natriumnitrat ergab sich:

| Leitfähigkeit von $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ bei 0° . $\mu_\infty = 187$. | | | | |
|--|--------|--------|--------|---------|
| v | 64 | 128 | 256 | 512 |
| μ_1 | 9.9 | 12.5 | 15.4 | 18.2 |
| μ_2 | — | 13.3 | 15.6 | 18.3 |
| 100 m | 7.2 | 9.7 | 11.4 | 13.4 |
| [100 k | 0.0088 | 0.0072 | 0.0056 | 0.0040] |

Trotz des starken Sinkens der *K*-Werthe genügen doch die Messungen wenigstens zu dem Nachweise, dass Nitrodiazoniumhydrat jedenfalls erheblich stärker als Ammoniak ($K = 0.0017$ bei 0°) ist. Das unten zu besprechende Verhalten gegen Salzsäure bestätigt ebenfalls die Anwesenheit eines »normalen« Diazohydrats in dieser Lösung.

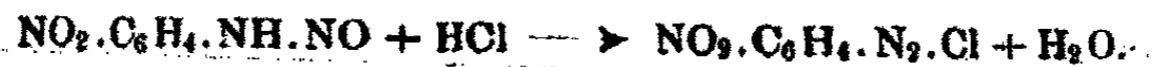
Verhalten normaler und Isodiazohydrate gegen Salzsäure.

Dass die Rückverwandlung normaler Diazohydrate in Diazoniumsalze momentan erfolgt, wurde schon durch Titrationsversuche von Bamberger ¹⁾ höchst wahrscheinlich, ganz sicher aber durch den folgenden Leitfähigkeitsversuch bewiesen: Eine Lösung von Bromdiazohydrat (+ NaCl) ergab, mit der berechneten Menge Salzsäure bei 0° versetzt, sofort den Leitfähigkeitswerth des Bromdiazoniumchlorides:

μ bei v_{512} und 0° : Ber. 56.5. Gef. 56.0.

¹⁾ Diese Berichte 20, 575.

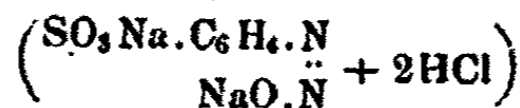
Ganz im Gegensatz zu der momentanen Neutralisation eines normalen Diazohydrats zeigt ein Isodiazohydrat (primäres Nitrosamin) langsame Neutralisationsphänomene. Dies ergab sich aus dem Verhalten zwischen *p*-Nitrophenylnitrosamin und Salzsäure, das nach folgendem Versuche langsam aber vollständig in Nitrodiazoniumchlorid übergeht. Wegen der Schwerlöslichkeit und Zersetzlichkeit des festen Nitrosamins wurde 1 Mol.-Gew. Nitroantidiazobenzolnatrium mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure bei v_{512} und 0° versetzt, wodurch nach früheren Versuchen sofort aus $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N:N.ONa} + 2\text{HCl})$ das System $\text{NaCl} + \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.NO} + \text{HCl}$ entsteht. Hierbei ergab sich für die Umwandlung $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.NO} + \text{HCl} \rightarrow \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O})$ nach Abzug des Kochsalzwerthes folgender zeitliche Reaktionsverlauf:



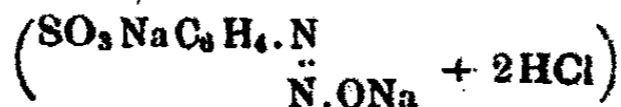
| Zeit | 0 | 3 | 5 | 9 | 13 | 19 | 25 | 60 | 120 | 210 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| μ | 218 | 198 | 186 | 175 | 166 | 154 | 147 | 108 | 75 | 58 |
| μ berechnet für $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ bei 0° und v_{512} | | | | | | | | | | 57.5 |

Erst nach $3\frac{1}{2}$ Stunden war also der constante Endwerth erreicht, d. i. das Isohydrat vollkommen in Diazoniumsalz verwandelt.

Aehnliches ergab ein schon vor längerer Zeit von D. Gerilowski mit den beiden isomeren Diazotaten aus Diazosulfanilsäure bei 0° und v_{64} angestellter Versuch: Synsalz



ergab sofort $\mu = 123$, welcher Werth constant blieb und von dem für 2NaCl berechneten von 118.2 sich nur um eine durch Versuchsfehler erklärliche Differenz unterscheidet. Antisalz



ergab dagegen die hohe Anfangsleitfähigkeit $\mu_{64} = 282$, deren um etwa 160 Einheiten höherer Werth ebenfalls erst nach mehreren Stunden bis (fast) auf den des Kochsalzes sank. Auch hier wurde also aus dem normalen Synsalz die ursprüngliche Diazoniumverbindung (Diazosulfanilsäure $\text{C}_6\text{H}_4\text{N:N} \begin{array}{l} \text{N:N} \\ \text{SO}_3 \end{array}$) sofort, aber aus dem Iso-Antisalz erst langsam zurückgebildet.

Mit Rücksicht auf dieses verschiedene Verhalten gegen Salzsäure konnte auch für die Paranitroreihe bestätigt werden, dass die aus Nitrodiazoniumsalz und Natron bei 0° erhaltene Lösung im Wesentlichen (entsprechend den obigen Leitfähigkeitsbestimmungen) aus normalem Nitrodiazohydrat besteht, aber doch auch bereits etwas Isodiazohydrat (Nitrophenylnitrosamin) enthalten musste, das sich jeden-

falls unter dem Einfluss der Hydroxylionen des Nitrodiazoniumhydrats autokatalytisch gebildet haben musste. Gefunden wurde nämlich im System ($\text{NaNO}_3 + \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$) nach Zusatz von Salzsäure und nach Subtraction der Werthe für Natriumnitrat:

Normales $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH} + \text{HCl}$ bei 0° und V_{334} .

| Zeit | 1' | 3' | 9' | 30' | 90' | 180' | 240' | 300' |
|------|-----|----|----|-----|-----|------|------|------|
| " | 101 | 98 | 94 | 88 | 73 | 63 | 61 | 60.8 |

Der Anfangswerth ist also zwar um 40 Einheiten höher als der Endwerth (der in Folge von Versuchsfehlern bezw. secundären Zersetzungen um drei Einheiten höher liegt als der des Nitrodiazoniumchlorids 57.3); da aber der Anfangswerth in der Isoreihe (s. die vorangehende Tabelle) den Endwerth um 160 Einheiten übertrifft, muss doch in vorliegendem Falle normales Nitrodiazohydrat, also ein vom bekannten Nitrophenylnitrosamin verschiedener Stoff, in überwiegender Menge vorhanden sein.

Den HHrn. Dr. C. Schumann und Dr. G. Osswald statue ich für verschiedene, in vorliegender Arbeit mit aufgenommene Messungen meinen besten Dank ab.

Hantzsch.

344. A. Hantzsch: Ueber einige Syndiazotate.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Von normalen Diazotaten sind bekanntlich bisher nur das Natrium- und Kalium-Salz der Diazosulfanilsäure in analysenreinem Zustand von Gerilowski und mir¹⁾ gewonnen worden. Denn das schon von Griess beschriebene, einfachste, normale Diazobenzol-Kalium ist, auch wenn es nach der Schraube'schen Vorschrift²⁾ dargestellt wird, nach Bamberger's Analysen³⁾ vom Zustande der Reinheit ziemlich entfernt. Ueber andere normale Diazotate liegen genauere Angaben überhaupt nicht vor. Es ist deshalb wohl nicht ohne Interesse, aber besonders auch aus theoretischen Gründen beachtenswerth, dass sich gewisse Syndiazotate so leicht aus den zugehörigen Diazoniumsalzen durch concentrirte Alkalien ausfällen lassen, dass diese Reaction als Vorlesungsversuch zur Vorführung dieser im Allgemeinen so empfindlichen Salze empfohlen werden kann, und dass sich dieselben auch wenigstens annähernd analysenrein erhalten lassen. Die betr. Salze sind das Anisol- und das Pseudocumol-Syndiazobenzolkalium, die beide beim Einfließen der Diazoniumsalzlösungen in überschüssige concentrirte Kalilauge unter Kühlung sofort als blendend weisse Niederschläge ausfallen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2002.

²⁾ Diese Berichte 27, 520.

³⁾ Diese Berichte 28, 226.

Syndiazoanisolkalium, $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{N}$
 KO.N

wird am besten aus einer concentrirten Lösung des frisch bereiteten reinen Anisoldiazoniumbromids erhalten, da das Chlorid bekanntlich schwierig krystallisirt und das Nitrat sich wegen der Bildung des schwer löslichen Salpeters zur Umsetzung mit Kali nicht gut eignet. Trägt man diese Lösung unter Kühlung in viel überschüssige concentrirte Kalilauge, etwa in die fünfzehnfache Menge ein, so fällt das Syndiazotat augenblicklich in Gestalt schöner, weisser Blättchen nieder. Es kann aber wegen seiner Leichtlöslichkeit und raschen Verfärbung mit Wasser nicht ausgewaschen werden, und musste daher direct auf dem Thonteller im Vacuum-Exsiccator über Phosphorpeutoxyd getrocknet werden, wobei die beim Oeffnen eintretende Luft ebenfalls vorher von Feuchtigkeit befreit werden musste, da sich ohnedem regelmässig eine gewisse Gewichtszunahme zeigte. Unter diesen Bedingungen wurden kleinere Mengen des Diazotats etwa nach einem Tag gewichtconstant und hielten sich dann lange Zeit fast unverändert, allerdings nachdem die vorher gelblichen Blättchen einen schwach röthlichen Farbenton angenommen hatten. — Die anfangs mit einem grossen Ueberschuss von Kali hergestellten Präparate hielten noch erhebliche Mengen von Kali zurück, da sie bei der Analyse stets etwa 2 pCt. Kalium zu viel und entsprechend Stickstoff zu wenig ergaben; z. B. wurde anfangs gefunden $\text{K} = 1.22.3, 2.22.8$ pCt. gegenüber dem berechneten Gehalte von 20.6 pCt.; und N, als Diazostickstoff¹⁾ bestimmt, 13.3 und 13.4 pCt. gegenüber dem berechneten Gehalte von 14.8 pCt.

Dieser Fehler liess sich zwar nicht völlig beseitigen, da bei zu geringem Ueberschuss des Kalis (bis zu 5 Mol. Kalilauge auf 1 Mol. Diazotat) das Diazotat überhaupt nicht ausfiel, sondern sich unter Trübung und Stickstoffentwicklung rasch zersetzte. Wohl aber lässt sich dieser Fehler verringern durch Anwendung von 10 Mol. Base auf 1 Mol. Salz nach folgender Vorschrift:

1 g Anisoldiazoniumbromid wird in 2 g Wasser gelöst und dann in eine Lösung von 2.65 g Kalihydrat in der gleichen Menge Wasser bei etwa -10° unter Umschütteln auf einmal eingetragen, wobei die Masse sofort durch Ausscheidung der Blättchen des Diazotats erstarrt,

¹⁾ Der Diazostickstoff wurde hier und in allen anderen Fällen durch Lösen des Salzes in Eiswasser, Zusatz von Salzsäure, Verdrängen der Luft durch Kohlensäure im Kältegemisch, nachheriges Zufließen von Kupferchlorürlösung und schliessliches Erhitzen bis zum Sieden bestimmt, wobei von allen Lösungen gemessene Volumina genommen und die in ihnen enthaltene Luftmenge durch Kochen ermittelt und vom Volum des Diazostickstoffs abgezogen wurde.

die in oben beschriebener Weise getrocknet und gewichtsconstant gemacht, nur noch etwa 1 pCt. Kalium zu viel ergaben.

$C_7H_7O_2N_2K$. Ber. K 20.6, N 14.8.

Gef. » 21.5, » 13.8.

Das Salz kuppelt momentan äusserst stark, verschmiert an feuchter Luft und löst sich zwar in Eiswasser klar auf, zersetzt sich aber in dieser Lösung auch rasch bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Anwesenheit von Kali werden die Lösungen in Folge des Zurücktretens der Hydrolyse haltbarer, und mit concentrirter Kalilauge kann es sogar fast unverändert gekocht werden. Alsdann krystallisirt es beim Erkalten unverändert wieder aus, wird also unter diesen Bedingungen ebenso wenig wie das gewöhnliche, normale Diazobenzolkalium in das nicht direct kuppelnde Iso- oder Anti-Diazotat isomerisirt.

Syndiazopseudocumolkalium, $(CH_3)_2C_6H_2.N$
 $KO.N'$

wird ganz ähnlich aus dem vorher in fester Form abgeschiedenen Pseudocumoldiazoniumbromid gewonnen, ist aber erheblich empfindlicher und wurde deshalb nicht so genau untersucht, bezw. nur in unreinerem Zustande isolirt. Es fällt stets als eine anscheinend amorphe Masse aus, die nach obiger Angabe abgepresst, getrocknet und analysirt wurde. Auch hier hielt das aus stark überschüssiger Kalilauge gefällte Salz (1) eine grössere Menge Kali (oder Kaliumcarbonat) zurück, als das aus weniger Kalilauge niederfallende Präparat (2). Denn es wurde gefunden:

$C_9H_{11}ON_2K$. Ber. K 19.3, N 13.9.

Gef. » (1) 22.0, (2) 20.7, » (1) 11.9, (2) 12.3.

Das Verhalten gegen Wasser u. s. w. ist das des Anisolderivates. Doch entwickelt es selbst mit concentrirter Kalilauge beim Kochen reichlich Stickstoff, wird also viel leichter völlig zerstört.

Mit Natronlauge gehen Anisol- und Pseudocumol-Diazoniumsalze auch in concentrirtester Lösung keine Fällungen; die betr. Natriumdiazotate sind also sehr leicht löslich. Aber auch gewöhnliches Benzoldiazoniumchlorid erzeugt unter den obigen Bedingungen weder mit Kali noch mit Natron Niederschläge von Diazotaten.

Die Existenz der normalen Anisol- und Pseudocumol-Diazotate und die Bedingungen ihrer Bildung sind theoretisch nicht unwichtig. Anisol- und Pseudocumol-Diazoniumhydrat sind, wie in der vorigen Abhandlung gezeigt wurde, Basen von der Stärke der Alkalien. Wenn nun die Diazotate nach der Ansicht Bamberger's Diazonium-Metallsalze wären, so müssten die obigen Verbindungen gemäss der Formel

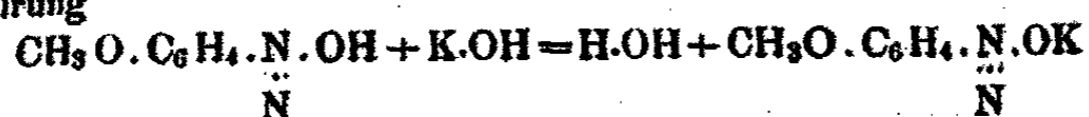
$CH_3O.C_6H_4.N.OK$

N

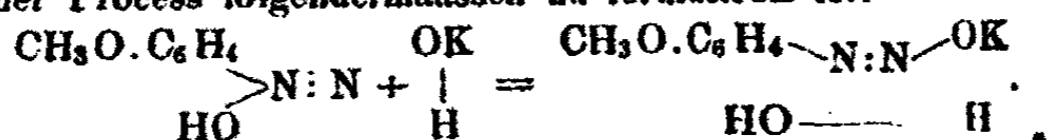
zusammengesetzt sein, und man müsste es mit

anderen Worten für möglich halten, dass eine Base von der Stärke

der Alkalien sich als Säure verhalten und mit dem Kali selbst in wässriger Lösung ein Salz bilden könnte, was doch unmöglich angenommen werden kann. Oder wenn man das Diazotat nicht als eigentliches Salz, sondern als ein gemischtes Anhydrid der beiden äusserst stark basischen Hydrate auffassen wollte (was zwar eigentlich auf dasselbe hinauskommt), so müsste man es entsprechend der Formulierung



auch für möglich halten, dass z. B. Kalihydrat und Natronhydrat in wässriger Lösung sich zu dem gemischten Oxyd NaOK anhydrisirten — eine Annahme, deren Unmöglichkeit wohl ebenfalls einleuchtet. Ich erblicke somit in der obigen Thatsache einen neuen und besonders evidenten Beweis dafür, dass die normalen Diazotate nicht nach Bamberger's Auffassung Diazonium-Metallsalze sein können, sondern dass das Diazoniumhydrat durch Hydroxylionen intramolekular zu dem oximähnlichen Syndiazohydrat (der »Pseudodiazoniumbase«) umgestellt und dass Letzteres in Form der Alkalisalze fixirt wird, wonach der Process folgendermaassen zu formuliren ist:



Für die Ausführung obiger Versuche statte ich Hrn. Dr. G. Osswald besten Dank ab.

345. A. Hantzsch: Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide.

(Eingeg. am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die normalen oder Syn-Diazocyanide, die ich mit O. W. Schultze¹⁾ entdeckt und mit K. Danziger²⁾ genauer untersucht habe, sind wie die ihnen isomeren Iso- oder Anti-Diazocyanide in fester Form farbig, in indifferenten organischen Flüssigkeiten ebenfalls farbig löslich und zersetzen sich meist nicht durch Essigsäure, manche nicht einmal durch Salzsäure in Blausäure und Diazoniumsalze: Sie verhalten sich also als solche wie ihre Isomeren als organische, azoähnliche Verbindungen,

entsprechend ihrer Formel $\text{Ar} \cdot \overset{\text{N}}{\text{C}} \cdot \overset{\text{N}}{\text{N}}$; sie verhalten sich insbesondere

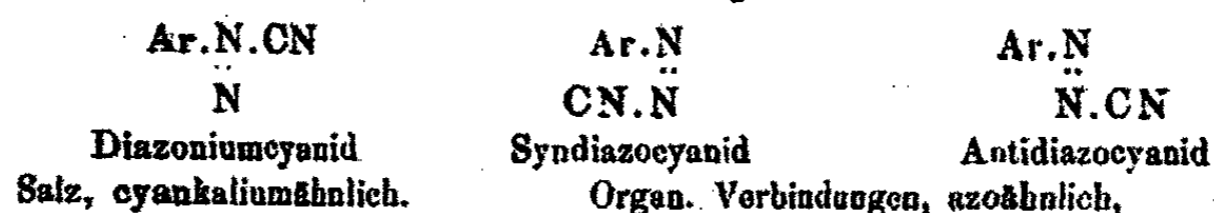
nicht wie Diazoniumcyanide, da diese, bei der Analogie des Diazoniums mit dem Kalium, dem Kaliumcyanid analoge Salze, also farblose, dissociirte Elektrolyte darstellen müssten. Diazoniumcyanide sind

¹⁾ Diese Berichte 28, 666.

²⁾ Diese Berichte 30, 2529.

bisher nicht als solche nachgewiesen, sondern nur in Form ihrer farblosen, säureempfindlichen Doppelsalze mit Silbercyanid isolirt worden, deren Eigenschaften in der That denen des Kaliumsilbercyanide völlig entsprechen.

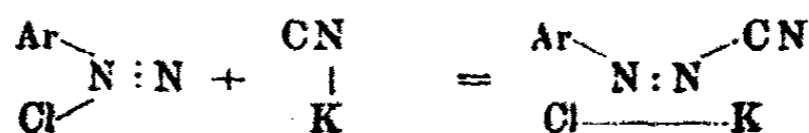
Mit der Auffindung oder auch nur mit dem indirecten Nachweis echter einfacher Diazoniumcyanide wäre die Existenz aller drei nach meiner Theorie möglichen Isomeren dargethan:



und damit die Stereoisomerie zwischen sogen. normalen und Isodiazokörpern wohl einwurfsfrei bewiesen.

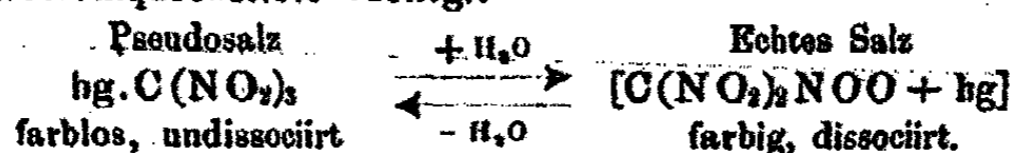
Dieser Nachweis wird in Folgendem erbracht werden: Wenn auch feste Diazoniumcyanide (aus unten ersichtlichen Gründen) nicht existiren, so lassen sie sich doch bei gewissen Diazoverbindungen (z. B. der Anisol- und Pseudocumol-Reihe) mit aller Schärfe in wässriger Lösung nachweisen: Eine solche Lösung entspricht völlig einer Lösung von Kaliumcyanid: Sie ist farblos, säureempfindlich und so stark dissociirt wie Kaliumcyanid, also eine echte Salzlösung, die Diazoniumionen neben Cyanionen enthält. Ihre Beziehungen zu den Syndiazocyaniden lassen sich folgendermaassen darstellen:

Alle in fester Form fixirten und in indifferenten Lösungsmitteln gelösten, normalen Diazocyanide $\text{R.N}_2.\text{CN}$ sind nach wie vor Syndiazocyanide, werden also als solche gemäss der Gleichung:

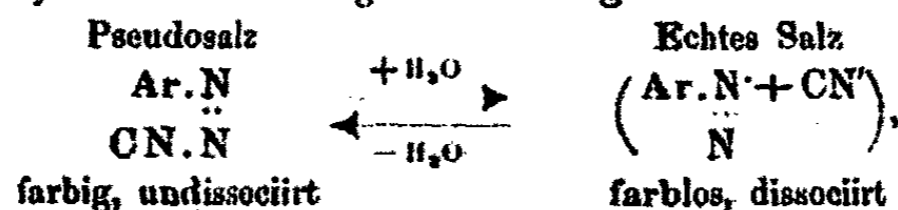


aus Diazoniumsalzen und Cyankalium abgeschieden. Auch in wässriger Lösung sind gewisse Syndiazocyanide als solche, also als farbige, undissociirte, organische Verbindungen, nicht als Salze vorhanden. Andere Diazocyanide dagegen, die sich als solche und in indifferenten, ja selbst alkoholischer Lösung nicht von den obigen unterscheiden, also ebenfalls Synchronide sein müssen, verhalten sich in wässriger Lösung ganz anders: Derartige Lösungen sind fast oder völlig farblos und vorzüglich leitend, kurz, sie sind echte Salzlösungen, die einer Kaliumcyanid-Lösung völlig analog sind, also völlig ionisirte Diazoniumcyanide enthalten. Diese ionisirten Salze verwandeln sich aber beim Uebergang in den festen Zustand oder durch Alkohol bzw. indifferente Lösungsmittel in die farbigen, nicht dissociirten Syndiazocyanide, wie sich auch die zugehörigen Syndiazocyanide umgekehrt beim Uebergang in wässrige Lösung in ionisirte Diazoniumcyanide verwandeln. Es besteht also zwischen den betr. Syndiazocyaniden

und Diazoniumcyaniden die Beziehung, welche ich als »Ionisationsisomerie« bezeichnet habe, und die besonders deutlich bei der Violursäure und dem Nitroform auftritt. Undissociirte Violursäure mit der Gruppe $C(:N.OH).CO$ und undissociirtes Nitroform $CH(NO_2)_2$ sind farblose Pseudosäuren; mit dem Vorgang der Jonisation (und Salzbildung) ändert sich auch die Constitution: Es werden unter Atomverschiebung die Ionen der farbigen echten Violursäure und des farbigen Isonitroforms gebildet — oder mit anderen Worten: Der dissociirte Antheil und der undissociirte Antheil dieser Substanzen sind constitutiv verschieden. Genau so könnte man die Syndiazocyanide als Pseudosalze (Pseudodiazoniumcyanide) bezeichnen, analog dem Pseudosalz, das nach der interessanten Untersuchung von H. Ley¹⁾ im Nitroformquecksilber vorliegt:



So dissociiren die als Azokörper farbigen »Pseudodiazoniumcyanide« (Syndiazocyanide) in die Ionen der natürlich farblosen echten Diazoniumcyanide; und wie das echte Isonitroformquecksilbersalz bzw. die partiell dissociirte Violursäure beim Uebergang in den festen Zustand oder in wasserfreie Lösungsmittel in das Pseudosalz bzw. in »Pseudoviolursäure« übergeht, so verwandeln sich die betr. farblosen dissociirten Diazoniumcyanide im Momente des Ausscheidens oder Ueberganges in eine indifferente, sogar alkoholische Lösung, in die farbigen Syndiazocyanide. Es besteht somit in wässriger Lösung zwischen den ionisirten Diazoniumcyaniden und den nicht ionisirten Syndiazocyaniden ein bewegliches Gleichgewicht:



das je nach der Natur des betreffenden Diazokörpers mehr oder minder im Sinne beider Pfeilrichtungen verschiebbar ist.

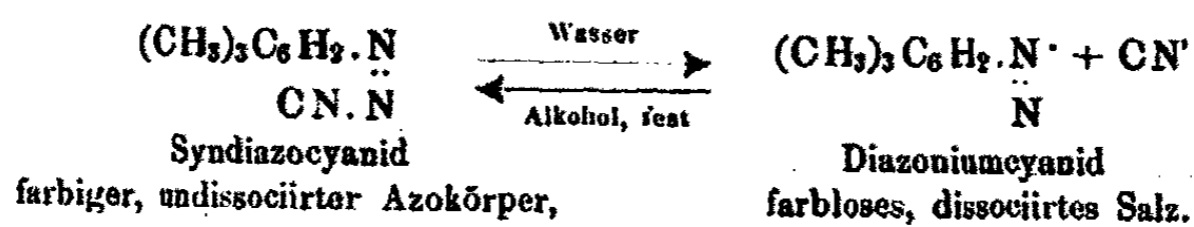
Für die Auffassung, dass der dissociirte und der undissociirte Antheil einer solchen wässrigen Lösung constitutiv verschieden sind, ist namentlich auch das Verhalten der Syncyanide in alkoholischer Lösung beweiskräftig, weil sich durch deren Vergleich mit einer alkoholischen Lösung von Diazoniumhaloïden einerseits und von Alkalicyaniden andererseits der völlig verschiedene Zustand der Diazocyanidlösung von den beiden letzteren Lösungen ergibt. Alkalicyanide, Alkalihaloïde und Diazoniumhaloïde sind nicht nur in wässriger, sondern auch in alkoholischer Lösung Elektrolyte von gleichem Dissociationsgrade²⁾;

¹⁾ Diese Berichte 32, 1365.

²⁾ Diese Berichte 31, 1626.

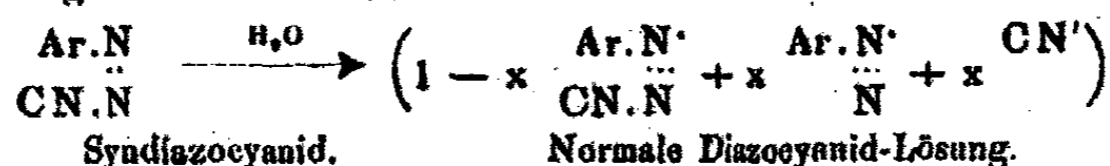
Diazoniumcyanide sollten sich also gleich verhalten. Normale Diazocyanide sind jedoch in alkoholischer Lösung stets (fast) Nichtelektrolyte, also organische Verbindungen, d. i. sie bleiben wie im festen Zustand Syndiazocyanide. Dies gilt namentlich auch für diejenigen Diazocyanide, die den extremen Fall darstellend, in wässriger Lösung völlig ionisirte Diazoniumcyanide sind, wie z. B. das Anisol- und das Pseudocumol-Derivat, die also dem Kaliumcyanid hierin völlig gleichen. Dieser eigenthümlich scharfe Unterschied im elektrischen Verhalten in beiden Lösungsmitteln kommt auch direct und äusserlich nachweisbar zum Vorschein; besonders scharf beim Pseudocumoldiazocyanid; denn die wässrige Lösung desselben ist als ionisirtes Diazoniumcyanid völlig farblos, die alkoholische Lösung besitzt aber, entsprechend dem intensiv farbigen festen Syncyanid, eine rothe Farbe. Man kann also sagen:

Gewisse normale Diazocyanide (wie Anisol- und Pseudocumol-Diazocyanid) bestehen in Lösung in zwei isomeren Zuständen: In (genügend verdünnter) wässriger Lösung als dissociirte farblose Diazoniumcyanide, also als echte Salze; in organischen Flüssigkeiten und auch in Alkohol als undissociirte, indifferente, organische Verbindungen, also als Syndiazocyanide. Diese Verhältnisse lassen sich also für diese Fälle besonders einfach darstellen, z. B. für die Pseudocumolreihe folgendermaassen:

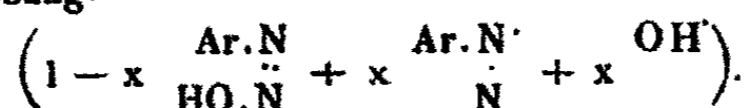


Den Gegensatz zu diesen in wässriger Lösung nahezu total als dissociirte Diazoniumcyanide existirenden Cyaniden der Anisol- und Pseudocumol-Reihe, also gewissermaassen das andere Extrem, stellen mehrfach halogenisirte normale Diazocyanide dar, die nicht nur im festen Zustande und in alkoholischer Lösung, sondern selbst in sehr verdünnter wässriger Lösung (fast) garnicht ionisirt sind, also als azoähnliche Syndiazokörper auch in diesem am stärksten dissociirend wirkenden Lösungsmittel (fast) vollständig erhalten bleiben. Zwischen diesen Extremen, also den Pseudocumol- und Anisol-Diazocyaniden einerseits, die in wässriger Lösung (fast) vollständig als ionisirte Diazoniumcyanide bestehen, und den Dibrom- und Tribrom-Diazocyaniden andererseits, die auch in wässriger Lösung (fast) vollständig als unveränderte Syncyanide bestehen, giebt es natürlich Verbindungsglieder, so z. B. das Monobromsyndiazocyanid, und wohl auch das gewöhnliche Syndiazocyanid, die in wässriger Lösung ein wirkliches Gleichgewicht von dissociirtem Diazoniumcyanid und undissociirtem Syndiazocyanid bilden. Derartige partiell isomerisirte und gleichzeitig zu Diazonium-

cyaniden ionisirte wässrige Lösungen von festen Syndiazocyaniden, deren Zustand sich also folgendermaassen allgemein darstellen lässt, sind meines Erachtens sehr zweckmässig als »normale Diazocyanid-Lösungen« zu bezeichnen:



Man kann also sagen: Syndiazocyanide besitzen als Pseudosalze eine von der Natur des aromatischen Restes abhängige Tendenz zur Ionisationsisomerie, d. i. durch Wasser sich in die Ionen der (nicht isolirbaren) Diazoniumcyanide zu verwandeln. Bei manchen Syndiazocyaniden ist dieselbe so gross, dass in wässriger Lösung (fast) nur ionisirte Diazoniumcyanide existiren, bei anderen ist sie (fast) gleich Null, sodass selbst in wässriger Lösung (fast) nur die ursprünglichen Syncyanide vorhanden sind; noch andere Cyanide zeigen als Verbindungsglieder ein mittleres Verhalten, sodass in obigem System x alle Werthe zwischen 0 und 1 annehmen zu können scheint. Es ist nun bemerkenswerth, dass die Tendenz zur Ionisationsisomerie bei den Syndiazocyaniden von der Natur der am Benzolkern vorhandenen Substituenten in derselben Weise und in demselben Sinne beeinflusst wird, wie die Tendenz einer Diazoniumhydrat- oder »normalen Diazohydrat-Lösung«, sich zu dissociiren, also Ionen der Diazoniumhydrate zu bilden. Somit besteht zwischen der Affinitätsconstante eines Diazoniumhydrats und der Ionisationstendenz des zugehörigen Syndiazocyanids eine directe Beziehung. Wenn man z. B. in obigen »normalen Diazocyanid-Lösungen« die Gleichgewichtsconstanten zwischen undissociirten Syndiazocyaniden und dissociirten Diazoniumcyaniden bestimmen könnte, was freilich aus den am Schluss angegebenen Gründen gewisse Schwierigkeiten hat, so würden dieselben fast sicher proportional sein den Affinitätsconstanten der betreffenden Diazoniumhydrate, d. i. der Gleichgewichtsconstante in einer »normalen Diazohydratlösung«



Dennoch ist die Ionisationstendenz der normalen Diazohydrate zu dissociirten Diazoniumhydraten sicher weit stärker, als die der entsprechenden Cyanide zu dissociirten Diazoniumcyaniden. Denn nach der folgenden Tabelle ist z. B. Dibromdiazohydrat noch eine recht starke Base, die also reichliche Mengen von dissociirtem Dibromdiazoniumhydrat enthält, während das zugehörige Dibromdiazocyanid selbst in starker Verdünnung nur minimal dissociirt ist, also fast total als unverändertes Syncyanid auch in wässriger Lösung besteht.

Jedenfalls wirken aber dieselben Substituenten im Benzolkern bei Hydraten und Cyaniden stets in demselben Sinne. Man ersieht also aus der folgenden Tabelle, dass Methyl- und auffallender Weise auch schon ein einziges Methoxyl als Substituent im Benzolkern sowohl die Ionisationstendenz der Syndiazocyanide als auch die Stärke der Diazoniumhydrate bis zum Maximum steigern und dass andererseits Halogene und Nitrogruppen sowohl die Syncyanide in wässriger Lösung stabiler machen, als auch die Stärke der Diazoniumhydrate verringern, also den als undissociirtes Syndiazohydrat vorhandenen Antheil vergrössern. Endlich wächst mit der geringer werdenden Ionisationstendenz der Syndiazocyanide, wie ebenfalls in der Tabelle angedeutet ist, deren Beständigkeit gegen Säuren.

| Feste Syndiazocyanide | $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ Normale Diazocyanidlösung | Norm. Diazohydratlösung (Diazoniumhydrat) |
|--|--|---|
| $\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\ddot{\text{N}} \\ \text{CN}.\ddot{\text{N}} \\ p\text{-CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\ddot{\text{N}} \\ \text{CN}.\ddot{\text{N}} \end{array} \right\}$ In Säure leicht löslich | Fast vollständig zu den betr. Diazoniumcyaniden isomerisirt und ionisirt | $\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{OH} \\ \text{und} \\ p\text{-CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{OH} \end{array} \right\}$ K äusserst gross |
| $\left[\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5.\ddot{\text{N}} \\ \text{CN}.\ddot{\text{N}} \end{array} \right]$ | Wahrscheinlich zum grössten Theil als Diazoniumcyanid vorhanden | $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{OH}$ K = 0.123 |
| $\left. \begin{array}{l} p\text{-Br}.\text{C}_6\text{H}_4.\ddot{\text{N}} \\ \text{CN}.\ddot{\text{N}} \end{array} \right\}$ In HCl langsam löslich | Etwa zur Hälfte als Diazoniumcyanid und als Syncyanid vorhanden | $\text{Br}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{OH}$ K = 0.0149 |
| $\left. \begin{array}{l} 2,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3.\ddot{\text{N}} \\ \text{CN}.\ddot{\text{N}} \end{array} \right\}$ In HCl schwer löslich | Zum kleinsten Theil als Diazoniumcyanid, überwiegend als Syncyanid | $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{N}_2.\text{OH}$ K = 0.0136 |
| $\left. \begin{array}{l} 2,4,6\text{-Br}_3\text{C}_6\text{H}_2.\ddot{\text{N}} \\ \text{CN}.\ddot{\text{N}} \end{array} \right\}$ In HCl nicht löslich | Wahrscheinlich nur als Syncyanid; wegen Schwerlöslichkeit nicht genau zu untersuchen | $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{OH}$ K = 0.0014 |

Im scheinbaren Gegensatz zu der sehr wechselnden Säureempfindlichkeit der Syndiazocyanide werden dieselben sämmtlich, auch z. B. das sehr stabile Tribromcyanid, in alkoholischer Lösung durch alkoholisches Silbernitrat anscheinend momentan und glatt in niederfallendes Cyansilber und Diazoniumnitrate verwandelt; sie verhalten sich also, obgleich sie unter diesen Umständen Pseudosalze bleiben, doch in dieser Hinsicht wie echte Salze. Diese anscheinende Ionen-

reaction dürfte dadurch zu erklären sein, dass thatsächlich bei keinem Syndiazocyanid die Tendenz zur Ionisationsisomerie völlig Null wird, dass also z. B. selbst das Tribromderivat in Lösung noch eine minimale (wenn auch nicht mehr nachweisbare) Menge von Diazonium- und Cyan-Ionen bildet, und dass alsdann die einseitig totale Umsetzung durch die Unlöslichkeit des Cyansilbers begünstigt wird. Das Verhalten dürfte mit dem des Quecksilberchlorids zu vergleichen sein. Sowohl Quecksilberchlorid als auch Syndiazocyanide in alkoholischer Lösung sind praktisch nahezu Nichtelektrolyte. Trotzdem genügt die minimale, kaum oder nicht mehr nachweisbare Menge von Ionen für beide Verbindungen, im Gegensatz zu dem wirklich völlig inactiven und völlig undissociirten Quecksilbercyanid, um dem Quecksilberchlorid und den Syndiazocyaniden gewisse Reactionen der normal dissociirten Salze zu verleihen, so z. B. gerade die Fällbarkeit durch Silbernitrat.

Zu erwähnen ist schliesslich noch, dass auch Syndiazocyanide mit grösster Ionisationstendenz, also z. B. Anisolsyndiazocyanid, das durch überschüssige Salzsäure glatt zu Diazoniumchlorid gelöst wird, trotzdem aus concentrirter Lösung des Diazoniumsalzes durch Cyankalium partiell ausgefällt wird, selbst wenn diese Lösung noch deutlich sauer reagirt. Dieses Verhalten erinnert an das gewisser Metallsulfide, z. B. von Zinksulfid gegen Säuren, und dürfte auch hier analog wie dort mit Hilfe des Satzes vom Löslichkeitsproduct zu erklären sein. Jedenfalls ersieht man auch hieraus wieder, dass das feste Cyanid kein cyankaliumähnliches Salz, also kein Diazoniumcyanid sein kann.

Durch diese Untersuchung glaube ich die Existenz dreier isomerer Diazokörper in Form der Diazocyanide so nachgewiesen zu haben, wie es von meiner Theorie der Diazoverbindungen verlangt wird. Es existiren also, wenigstens in extremen und deshalb besonders charakteristischen Fällen:

1. Diazoniumcyanide, $\left(\begin{array}{c} \text{Ar. N.} + \text{CN}' \\ \text{N} \end{array} \right)$; echte, vollständig ionisirte, farblose, normale Salze vom Charakter des Kaliumcyanids, aber als solche nur in völlig dissociirtem Zustande, in fester Form nur als farblose Silbercyanid-Doppelsalze¹⁾ beständig. Beim Uebergang in den festen, bezw. undissociirten Zustand sich isomerisirend in
2. Syndiazocyanide, $\begin{array}{c} \text{Ar. N} \\ \text{CN. N} \end{array}$, echte organische Verbindungen vom Charakter der farbigen Azokörper; als solche nicht dissociirend und auch in alkoholischer Lösung vorhanden, aber in wässriger Lösung durch gleichzeitige Isomerisation und Ionisation ein (von der Natur des

¹⁾ Diese Berichte 30, 2529.

Benzolrestes sehr stark abhängiges) Gleichgewicht mit den Ionen der Diazoniumcyanide erzeugend; deshalb als »Pseudosalze« vielfach wie Diazoniumcyanide reagierend. Sterisch als Cis- oder Syn-Formen labil und reactionsfähig, daher leicht kuppelnd; entweder intramolekular in Stickstoff und Nitrile zerfallend, oder sich isomerisierend in

3. Antidiazocyanide, $\begin{matrix} \text{Ar.N} \\ \text{N.CN} \end{matrix}$; den Synverbindungen an

sich sehr ähnlich, aber ohne Isomerisationstendenz zu Diazoniumcyaniden; als Trans- oder Anti-Formen stabiler; nicht direct in Stickstoff und Nitrile zerfallend; nicht direct oder wenigstens schwieriger kuppelnd.

Die für die Syndiazocyanide nachgewiesenen eigenthümlichen Verhältnisse werden sich auch auf die übrigen Syndiazokörper übertragen lassen. Namentlich auf die Syndiazosulfonate. Diese farbigen Salze sind zwar nicht nur im festen Zustande, sondern auch in wässriger Lösung

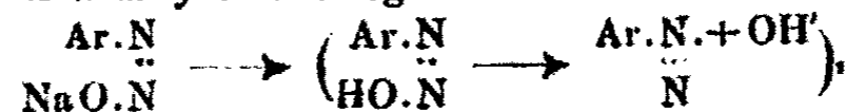
überwiegend, bezw. nahezu vollständig Syndiazosulfonate, $\begin{matrix} \text{N.Ar} \\ \text{N.SO}_2\text{Me} \end{matrix}$,

da sie nur in zwei Ionen, $\left(\begin{matrix} \text{N.Ar} \\ \text{N.SO}_2 \end{matrix} + \text{Me} \right)$, zerfallen, und das Anion

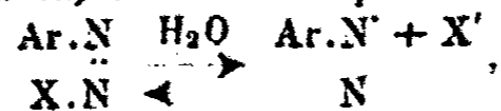
farbig, also azoähnlich ist; allein auch sie dürften, obgleich nur minimal, ähnlich wie gewisse Syndiazocyanide, in dieser Lösung Tendenz zur Ionisationsisomerie haben, d. i. spurenweise als ionisirte Diazonium-

Natriumsulfite, $\begin{matrix} \text{Ar.N.OSO}_2\text{Na} \\ \text{N} \end{matrix}$, vorhanden sein. Und wie schon bei

den Syndiazocyaniden die sehr geringe Menge ionisirtes Diazoniumcyanid genügt, um die Gesamtmenge als Diazoniumcyanid (scheinbar), z. B. gegen Silbernitrat, reagiren zu lassen, so wird auch die in einer Syndiazosulfonatlösung vorhandene, sehr geringe Menge Diazoniumsulfit genügen, um gegenüber gewissen Stoffen diese Sulfonate (scheinbar) als echte Sulfite reagiren zu lassen. Da sich nun auch normale Syndiazotate in wässriger Lösung nicht nur zu freiem Syndiazohydraten hydrolysiren, sondern Letztere auch wieder theilweise in ionisirte Diazoniumhydrate übergehen:



so kann man sagen: Sämmtliche normale oder Syndiazokörper (Diazotate, Diazocyanide, Diazosulfonate) haben eine gewisse Tendenz zur Ionisationsisomerie, d. i. je nach ihrer Beschaffenheit eine mehr oder minder grosse Neigung, durch die dissociirende Kraft des Wassers unter Isomerisation die Ionen der (im festen Zustande nicht bestehenden) Diazoniumkörper zu liefern:



während die normalen Diazokörper in festem Zustande, bezw. in indifferenten Lösungsmitteln natürlich Syndiazokörper sind bezw. bleiben.

Mit diesen Versuchen glaube ich meine Theorie der Diazokörper durch den Nachweis aller drei nach ihr möglichen Isomeren bewiesen zu haben; denn obgleich nur Syn- und Anti-Cyanide in fester Form isolirbar sind, wird wohl ein Jeder, der die Dissociationstheorie anerkennt, auch die Existenz der nur im ionisirten, gelösten Zustande bestehenden Diazoniumcyanide anerkennen müssen.

Ebenso erscheint es mir unmöglich, für das oben charakterisirte, merkwürdige, doppelzüngige Verhalten der »normalen Diazocyanide« eine andere Erklärung als die zu finden, dass sie azoähnliche Syndiazocyanide mit Tendenz zur Ionisationsisomerie, also Pseudosalze in demselben Sinne sind, wie die Violursäure eine Pseudosäure ist; Annahmen, welche von verschiedenen Seiten als richtig anerkannt worden sind.

Wenn daher nach Hrn. Bamberger »noch andere Formeln für die normalen Diazokörper in Betracht kommen«, und »von allen Erklärungsweisen die stereochemische am aussichtslosesten« sein soll, oder wenn nach Hrn. Brühl »meine elektrochemischen Messungen noch anders gedeutet werden könnten« und »von der allgemeinen Annahme der sterischen Diazoisomerie keine Rede sein kann«, da die Führung dieses Nachweises »wohl nur im Scherz behauptet werden könnte«, so ist mit dem Ernste des Strebens nach wissenschaftlicher Wahrheit gegenüber derartigen, nicht angreifbaren, weil nicht begründeten Behauptungen¹⁾ zu verlangen: erstens dass gezeigt werde, in wie weit die Thatsachen mit meiner Theorie nicht übereinstimmen; — wobei allerdings solche Ansichten nicht anerkannt werden können, die von mir bereits direct widerlegt sind, also z. B. die von Brühl, wonach ohne Beachtung meines Beweises von der Hydroxylnatur der Diazoniumbasen für das »normale Diazobenzol« die Formel

$C_6H_5 \cdot N : N$
 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N} \end{array}$ als möglich hingestellt wird; es ist zweitens zu

fordern, dass meine Erklärung (vor Allem die Auffassung der normalen Diazokörper als Syndiazoverbindungen) durch eine andere, allen Thatsachen mindestens gleich gut genügende, ersetzt werde. Geschieht dies nicht, so müssen meine so heftig angefochtenen Entwicklungen doch wohl als bester Erklärungsversuch auf dem Gebiete der Diazochemie angenommen werden²⁾.

¹⁾ Z. B. Brühl, diese Berichte 33, 122 u. a. O.

²⁾ Hr. Bamberger hat neuerdings auch in einem besonderen Artikel (diese Berichte 32, 3633) daran festgehalten, dass schon aus der Salznatur und der von ihm entdeckten Neutralität des Diazobenzolnitrats ohne Weiteres die

Experimentelles.

Die obigen Resultate sind erwartungsgemäss im Wesentlichen durch Leitfähigkeitsbestimmungen gewonnen worden. Dieselben mussten wegen der Zeretzlichkeit der Diazoniumsalze und speciell der Diazoniumcyanide, sowie wegen der leichten Isomerisation der Syndiazocyanide zu Antidiazocyaniden bei 0° und möglichst rasch vorgenommen werden. Dass in Anbetracht dieser Verhältnisse die gefundenen Zahlen nicht sehr genau sein können und bisweilen um mehr als eine Einheit schwanken, ist wohl begreiflich, zumal sich die Temperatur 0° im Leitgefäss nie sofort herstellt. Trotzdem sind die Resultate, wie sich zeigen wird, völlig eindeutig. Die wässrige »normale Diazocyanidlösung« von bekanntem Gehalt liess sich für exacte Messungen nie aus den festen Syndiazocyaniden herstellen, da sich diese in Wasser so schwer und langsam lösen, dass sie dabei fast stets bereits

Richtigkeit der Blomstrand'schen Diazoniumformel auch für die Verbindungen folge, für die ich diesen Nachweis erst durch besondere, nach Hrn. Bamberger unwesentliche oder überflüssige Versuche erbracht habe. Ich möchte, um nicht weitläufig zu werden, ohne die in dieser Notiz noch enthaltenen Missverständnisse zu berühren, nur an einem von Hrn. Bamberger selbst gewählten Beispiel die Irrigkeit dieser Auffassung darthun. So soll es aus den genannten beiden Thatsachen ohne Weiteres folgen, dass dem Diazobenzolperbromid statt der früher üblichen Formel $C_6H_5.NBr.NBr_2$ die zuerst von mir aufgestellte Formel eines Diazoniumtribromids

$$C_6H_5.N.Br_3$$

N

zukommen müsse. Von diesem Standpunkte aus müsste man aber z. B. auch folgern, dass die aus Diazoniumsalzen entstehenden, festen, »normalen« Diazocyanide $Ar.N_2.CN$ die Constitution von Diazoniumcyaniden

$$Ar.N.CN$$

N

besitzen. Da diese letztere Schlussfolgerung, wie ich gezeigt habe, unrichtig wäre, ist auch die Erstere unrichtig. Denn wenn einmal zugegeben werden muss, dass sich Diazoniumsalze bei verschiedenen Reactionen scheinbar abnorm verhalten, indem sie in Azoverbindungen übergehen, wenn z. B. Diazoniumbromid durch Cyankalium in das Cyanid $Ar.N:N.CN$ übergeht, so könnte es durch Brom ebenso gut (ohne weitere Kenntniss seiner Eigenthümlichkeiten) in das Tribromid $Ar.NBr.NBr_2$ übergehen. Es musste eben bei der von mir nachgewiesenen Leichtigkeit, mit der Diazoniumsalze in Verbindungen übergehen, die dem Diazoniumtypus nicht mehr zugehören, für jede solche Verbindungsgruppe besonders nachgewiesen werden, welchem Typus sie zugehört. Und so ist auch für das Perbromid $C_6H_5.N_2.Br_3$ erst durch meine Versuche nachgewiesen, erstens dass es nicht ein Dibromadditionsproduct eines Azobromids ist, da Diazoverbindungen vom Azotypus (z. B. die Cyanide $Ar.N:N.CN$) nicht Brom addiren, zweitens dass es seinem Verhalten nach und durch die Existenz zahlreicher anderer Diazotrihaloide den Trihaloiden der Alkalimetalle vom Typus MeX_3 vollkommen gleicht.

partiell in Anticyanide übergehen. Die normale Diazocyanidlösung wurde daher für die quantitative Untersuchung stets durch Vermischen gleichmolekularer Lösungen von reinem Kaliumcyanid und reinem Diazoniumchlorid bereitet. Das Cyankalium wurde durch Umkrystallisiren des reinsten Handelspräparates aus Alkohol, besser aber durch Einleiten von kohlenstoffreier Blausäure in alkoholisches Kali absolut rein gewonnen und durch Titration als 100-procentig nachgewiesen; die Diazoniumchloride wurden durch ihre neutrale Reaction, bezw. durch Titration des Chlors als rein erkannt. Dass in dem System ($\text{Ar.N}_2.\text{Cl} + \text{KCl} = \text{Ar.N}_2.\text{CN} + \text{KCl}$) die Anwesenheit des Chlorkaliums ausser eines geringen, für unsere Zwecke meist zu vernachlässigenden Dissociationsrückganges von 1—2 pCt. ohne Einfluss ist, dass also der nach Subtraction des Chlorkaliumwerthes verbleibende Werth die Leitfähigkeit des Diazoniumcyanids bedeutet, ist zwar eine einfache, auch von mir in ähnlichen Fällen experimentell bestätigte Folgerung der Dissociationstheorie, werde aber doch nochmals dargethan: In einer Mischung von $\text{Ar.N}_2.\text{Cl}$ und KCN müssen die Ionen K und Cl existiren. Bleibt nach Abzug dieser Leitfähigkeitswerthe noch ein Rest, so muss diese Leitfähigkeit den Ionen ArN_2 und CN zukommen. Ist dieser Leitfähigkeitsrest so gross, wie er sich aus den bekannten, bezw. bestimmten Wanderungsgeschwindigkeiten dieser beiden Ionen unter Berücksichtigung des von der Verdünnung abhängigen Dissociationsgrades (annähernd) berechnen lässt, so sind die Ionen ArN_2 und CN in gleicher Menge vorhanden, wie in einer Lösung von Cyankalium von gleicher Verdünnung die Ionen K und CN . Wie die letztere Lösung also eine Lösung von Kaliumcyanid ist, enthält die erstere alsdann (neben KCl) eine Lösung von Diazoniumcyanid. Ist andererseits der nach Abzug des Chlorkaliumwerthes verbleibende Rest erheblich geringer, so lässt sich daraus die Menge des dissociirten Diazoniumcyanids und daraus die des undissociirten Syndiazocyanids, also mit anderen Worten der quantitative Zustand des Gleichgewichts

$$\left(1 - x \frac{\text{Ar.N}}{\text{N}} + 1 - x \frac{\text{CN}}{\text{CN.N}} + x \frac{\text{Ar.N}}{\text{CN.N}} \right)$$

annähernd genau bestimmen — allerdings ohne Rücksicht auf eventuell hinzukommende Hydrolyse.

Begonnen werde mit den Diazocyaniden der Anisol- und Pseudocumol-Reihe, da diese in wässrigen Lösungen nahezu völlig als Diazoniumcyanide existiren; hierauf soll das Dibrombenzolderivat folgen, das im Gegensatze unter gleichen Bedingungen nahezu völlig undissociirtes Syndiazocyanid ist, und endlich das Monobromderivat, in dessen wässriger Lösung beide Zustände in annähernd gleicher Menge neben einander existiren.

Anisoldiazocyanide, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{CN}$.

Syn- und Anti-Cyanid sind bisher nur ganz flüchtig beschrieben¹⁾. Da sich in der Anisolreihe die drei Diazo-Isomeren besonders gut auseinanderhalten lassen, wurden auch die beiden Ersteren genauer untersucht.

1. Anisol-Syndiazocyanid, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{\text{N}}{\underset{\text{CN}\cdot\text{N}'}{\text{N}}}$ fällt in üblicher

Weise beim Eintragen einer stark gekühlten, concentrirten Lösungen von Anisoldiazoniumchlorid in Kaliumcyanid, die nur so viel Alkohol enthalten sollen, dass sie bei -10° nicht erstarren, als orangerothes, voluminöses Pulver vom Schmp. $50-51^\circ$ nieder. Das Syncyanid hält, wohl in Folge seiner etwas schwammigen Beschaffenheit, Wasser zurück, wird aber im Exsiccator nach 1-2 Stdn. gewichtsconstant und wasserfrei, ohne seinen ursprünglichen niedrigen Schmelzpunkt zu erhöhen. Beim weiteren Verweilen im Exsiccator steigt der Schmelzpunkt, während gleichzeitig die anfangs sehr starke und fast momentane Kuppelung mit β -Naphthol und die stürmische Stickstoffentwicklung mit Kupferpulver abnimmt. Nach etwa 30 Stdn. ist der Schmelzpunkt auf 120° gestiegen und das Kuppelungsvermögen verschwunden, und zwar fast ohne Gewichtsverlust (0.7 g vom Schmp. 49° verloren nur 0.003 g = 0.4 pCt.), also das Syncyanid glatt zu Anticyanid isomerisirt. Deshalb konnte auch von einer Analyse des Ersteren abgesehen werden.

2. Anisol-Antidiazocyanid, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{\text{N}}{\underset{\text{N}\cdot\text{CN}}{\text{N}}}$, krystalli-

sirt aus warmem Ligroin in braunrothen Nadeln vom Schmp. $121-122^\circ$ und erweist sich durch Reactionslosigkeit gegen Naphthol und Kupferpulver als das stabile Isomere. Das aus Syncyanid direct erhaltene, nicht umkrystallisirte Anticyanid enthielt etwas zu wenig Stickstoff (1), das umkrystallisirte war völlig rein (2).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3$. Ber. N 26.1. Gef. N (1) 25.9, (2) 26.2.

Dass sich das Syncyanid in Essigsäure leicht löst, wurde schon oben angeführt. Dass es sich trotzdem — aus den ebenfalls im allgemeinen Theil angeführten Gründen — schon aus noch schwach saurer Lösung theilweise ausscheidet, zeigt folgender Versuch:

1.85 g Paraisidin wurden in 4 ccm concentrirter Salzsäure gelöst, mit Natriumnitrit bis zum Auftreten freier salpetriger Säure diazotirt und dann mit concentrirter Cyankaliumlösung im Kältegemisch nach Zusatz von etwas Alkohol (zum Vermeiden des Erstarrens) unter stetem Umrühren versetzt. Hierbei schied sich bereits, so lange die Lösung noch sehr deutlich sauer reagirte, Syncyanid ab, und zwar rund 0.25 g; die Hauptmenge, reichlich 2 g fiel allerdings erst nieder, nachdem die Flüssigkeit durch einen Ueberschuss von Cyankalium alkalisch geworden war.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2545.

In alkoholischer Lösung ist das Syncyanid als solches und nicht als Diazoniumcyanid vorhanden; denn die bei 0° aus frisch bereitetem Präparat hergestellte, stark kuppelnde Lösung ist intensiv farbig und leitete den Strom nur minimal: gef. bei v_{256} : $\mu = 1.0$. Ebenso erwies sich das Anticyanid unter gleichen Bedingungen als Nichtleiter. Uebereinstimmend mit einer aus festem Syncyanid bereiteten Lösung verhielt sich auch die Mischung absolut alkoholischer Lösungen von Kaliumcyanid und Anisoldiazoniumchlorid bei 0°, welche, um das gebildete Chlorkalium in Lösung zu halten, in der Verdünnung v_{519} gemessen werden musste.

Es ergab sich:

μ Anfangswerth 23.5 Endwerth 22.8.

Der Anfangswerth wurde sofort, der Endwerth nach drei Stunden gewonnen, wo die mit freiem β -Naphthol anfangs äusserst stark kuppelnde, also »normales Diazocyanid« enthaltende Lösung¹⁾ ihre directe Kuppelungsfähigkeit verloren, sich also zu Antidiazocyanid isomerisirt hatte. Der Endwerth (22.8) bedeutet also die Leitfähigkeit des Chlorkaliums unter den vorliegenden Bedingungen; die sehr geringe Differenz zwischen Anfangs- und End-Werth von 0.7 Einheiten ist also die Leitfähigkeit des normalen Diazocyanids, in genügender Uebereinstimmung mit dem oben aus Syncyanid ermittelten Werth $\mu_{256} = 1.0$. Der Werth ist so klein, dass er die Versuchsfehler (namentlich durch Temperaturerhöhung der bei 0° zu messenden Mischungen) kaum überschreitet, also nur einer geringen, praktisch zu vernachlässigenden Menge eines Elektrolyten (des Diazoniumcyanids) von kaum 5 pCt. entsprechen kann, da für KCN in absolutem Alkohol bei 0° und $v_{519} = 20.5$ gefunden wurde, und bei der fast gleichen Wanderungsgeschwindigkeit von Cl und CN ein Diazoniumcyanid nur wenig schlechter leiten sollte.

Anisoldiazoniumcyanid.

Die wässrige Lösung des normalen Anisoldiazocyanids ist im scharfen Gegensatz zur alkoholischen von den Eigenschaften eines normal dissociirten Salzes; denn das System $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{KCN} + \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN} + \text{KCl}$ ergab sofort nach der Mischung bei 0° in zwei unabhängig bereiteten Verdünnungen (v_{256} und v_{512}) nach Abzug der betreffenden Werthe für KCl (75.5 bezw. 75.9) die Leitfähigkeit von Anisoldiazoniumcyanid bei v_{256} : $\mu = 49.6$ und bei $v_{512} = 53.9$, also fast dasselbe starke Leitvermögen wie das zum Vergleich bei 0° gemessene Anisoldiazoniumchlorid bei v_{256} : $\mu = 52.2$.

¹⁾ Die Kuppelung der Syndiazocyanide wird zweckmässig mit freiem β -Naphthol ausgeführt, da eine alkalische Lösung leicht die nicht mehr kuppelnden Diazoimidoäther der Antirreihe erzeugt.

Da nun im System ($\text{Ar. N}_2\text{Cl} + \text{KCN}$) ein Dissociationsrückgang von etwa 1 pCt. erfolgt, beträgt die wirkliche Leitfähigkeit des Diazoniumcyanids etwa 51 (gegen 52 des Chlorids). Man kann somit sagen, dass bei der fast gleichen Wanderungsgeschwindigkeit von Cl und CN in der wässrigen Lösung fast ausschliesslich das genau so wie das Chlorid dissociirte echte Diazoniumcyanid existirt.

Die Flüssigkeit war anfangs schwach gelblich, wurde aber durch Ausschütteln mit Aether farblos und behielt dabei noch, obgleich in geringerem Grade, ihre Kuppelungsfähigkeit. Allmählich zersetzte sie sich unter Trübung (Bildung von Anticyanid oder von Phenol) und unter Rückgang der Leitfähigkeit, und zwar, wie zu erwarten, in der stärker dissociirten verdünnteren Lösung langsamer als in der concentrirten. So war z. B. bei v_{514} der Anfangswerth $\mu = 53.9$ nach 1 Stunde auf 46.1, nach 17 Stunden auf 28.4 gesunken.

Das feste Anisolsyndiazocyanid wird sich natürlich durch Uebergang in wässrige Lösung auch zu Diazoniumcyanid isomerisiren; doch liess sich dies nur qualitativ, aber nicht quantitativ verfolgen. Denn bei der Schwerlöslichkeit und Unbeständigkeit des festen Syncyanids geht bei dem anhaltenden Schütteln mit Wasser selbst bei 0° ein Theil desselben bereits in Anticyanid über, sodass sich eine Lösung von bestimmtem Gehalte nicht herstellen und messen liess. Die Isomerisation des Syncyanids wurde aber qualitativ dadurch nachgewiesen, dass es unter 0° in möglichst wenig Alkohol gelöst und dann mit so viel Eiswasser verdünnt wurde, dass die resultirende klare Flüssigkeit ungefähr eine Lösung des Cyanids in 10 pCt. Alkohol und 90 pCt. Wasser bei v_{512} darstellte. Sie ergab die Leitfähigkeit $\mu = 22.6$, also einen Werth, der zwar viel kleiner ist als der obige, aber auch wegen der Anwesenheit des die Dissociation stark zurückdrängenden Alkohols, wegen der raschen Isomerisation in wässrig-alkoholischer Lösung und der langen bis zur Messung verstrichenen Zeit viel kleiner sein muss. Immerhin genügt dieser Versuch für den Nachweis, dass auch das einmal isolirte feste Syncyanid sich durch den Uebergang in wässrige Lösung zu leitendem Diazoniumcyanid ionisirt.

Die raschere Isomerisation des Syncyanids zu Anticyanid bei Anwesenheit von Alkohol wird dadurch bewiesen, dass die Leitfähigkeit (und auch die Kuppelungsfähigkeit) dieser verdünnt alkoholischen Lösungen viel rascher abnimmt, als die der rein wässrigen Lösungen. Da mit der Menge des Alkohols auch die Menge des undissociirten Syncyanids zunimmt, so wird hierdurch bestätigt, dass nicht der zu Diazoniumcyanid ionisirte Antheil, sondern das Syncyanid als solches in das Anticyanid übergeht.

Pseudocumoldiazocyanide, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{.N}_2\text{.CN}$.

Die beiden isomeren Zustände der normalen Reihe sind hier besonders scharf zu unterscheiden. Das bereits beschriebene feste Syn-

cyanid¹⁾ ist tief roth und besitzt alle Eigenschaften der labilen Syncyanide; dagegen ist die frisch bereitete wässrige Lösung völlig farblos und enthält die Ionen des Diazoniumcyanids.

Die Mischung $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2.\text{Cl} + \text{KCN}]$ ergab bei 0° und v_{519} nach Abzug des Chlorkaliumwerthes sofort nach der Bereitung:

Pseudocumoldiazoniumcyanid: $\mu_{519} = 50.6$, und zum Vergleich Pseudocumoldiazoniumchlorid: $\mu = 54.8$.

Die etwa 4 Einheiten geringere Leitfähigkeit des Cyanids ist theils durch Dissociationsrückgang im System $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{N}_2 + \text{CN} + \text{K} + \text{Cl}$, theils durch die in der Pseudocumolreihe besonders rasch eintretende Zersetzung in Pseudocumol und Blausäure bedingt. In der That nahm die Leitfähigkeit mit der Zeit, namentlich anfangs, sehr rasch ab:

| Zeit in Min. | 2 | 5 | 10 | 15 |
|--------------|------|------|------|------|
| μ | 50.6 | 48.9 | 45.4 | 44.4 |

Auch hier leitete die alkoholische Lösung derselben Mischung nach Abzug des Chlorkaliumwerthes nur minimal. Der Leitfähigkeitswerth übertraf den des Kaliumchlorids, bezw. den nach dem Verschwinden der Kuppelungsfähigkeit, also nach Zerstörung des Syncyanids, verbleibenden constanten Endwerth nur um reichlich 1 Einheit; in der gelbrothen alkoholischen Lösung ist also im Gegensatz zur farblosen, wässrigen Lösung fast nur Syncyanid vorhanden. Selbst die Mischung in 90-procentigem Alkohol überstieg den in diesem Falle direct gemessenen Chlorkaliumwerth (KCl in 90-proc. Alkohol bei v_{519} und 0° $\mu = 20.0$) nur um 1.5—2 Einheiten, enthielt also auch nur sehr geringe Mengen von Diazoniumcyanid, zumal, wie oben erwähnt, Abweichungen bei Leitfähigkeitsbestimmungen von Diazokörpern von etwa 1 Einheit in das Gebiet der Versuchsfehler fallen.

Auch hier verschwindet die Kuppelung in alkoholischer Lösung schon nach etwa zwei Stunden, in wässriger Lösung von derselben Verdünnung (v_{519}) sehr viel langsamer.

2,4-Dibrombenzol-Diazocyanid, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{N}_2.\text{CN}$,

ist im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Cyaniden selbst in wässriger Lösung nur sehr wenig dissociirt, also in derselben fast nur als unverändertes Syncyanid²⁾ enthalten. Die Mischung aus Dibromdiazoniumchlorid und Cyankalium musste wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Syncyanids bei v_{519} gemessen werden, zeigte aber auch hier eine geringe Trübung, die jedoch das Resultat nicht wesentlich beeinflussen kann. Die Leitfähigkeit ergab bei v_{519} und 0° : $\mu = 5.0$, nach 20 Minuten $\mu = 1.4$, und blieb dann constant. Der geringe Ab-

¹⁾ Diese Berichte 30, 2544.

²⁾ Diese Berichte 30, 2540.

fall der Leitfähigkeit ist wahrscheinlich durch die allmählich etwas vermehrte Abscheidung des festen Cyanids, nicht aber durch Uebergang des gelösten Syncyanids in Anticyanid zu erklären, da nach früheren Versuchen gerade das 2,4-Dibromderivat sich bei 0° kaum isomerisirt. Wird das Cyanid völlig in Lösung gehalten, also eine wässrig-alkoholische Lösung hergestellt, so ergab die Messung derartiger, aus reinem, festem Dibrom-Syndiazocyanid bereiteter Lösungen:

| | |
|--|----------------|
| Dibromdiazocyanid in 50-proc. Alkohol bei v_{25} : | $\mu = 0.75$. |
| » » 75 » » » v_{100} : | $\mu = 0.80$. |
| » » 80 » » » v_{164} : | $\mu = 0.24$. |
| » » 90 » » » v_{141} : | $\mu = 0.12$. |
| » » 100 » » » v_{138} : | $\mu = 0.09$. |

In diesen Lösungen ist also ebenfalls fast nur Syncyanid enthalten. Immerhin wird durch das geringe Wachsthum der freilich sehr kleinen Zahlen mit dem Wachsen des Wassergehaltes eine sehr geringe Menge von Ionen des Dibromdiazoniumcyanids selbst hier angedeutet — was mit der Fällbarkeit des Cyans als Cyansilber durch Silbernitrat übereinstimmt.

Durch Salzsäure wird es nur sehr langsam und in sehr geringer Menge zu dem durch Kuppelung nachgewiesenen Dibrom-Diazoniumchlorid gelöst.

Das äusserst beständige Tribromdiazobenzolyncyanid¹⁾, das sich wegen seiner minimalen Wasserlöslichkeit nicht mehr exact messen liess und in alkoholischer Lösung garnicht leitet, ist gegen Salzsäure noch indifferent, da es aus alkoholischer Lösung durch wässrige Salzsäure grösstentheils unverändert (nur anscheinend theilweise zu Antikörpern isomerisirt) gefällt wird und in der rückständigen wässrig-alkoholischen Lösung höchstens Spuren des Tribromdiazoniumsalzes enthielt, da dieselbe sich mit β -Naphtholnatrium kaum färbte. Trotzdem erzeugte auch das Tribromcyanid mit alkoholischem Silbernitrat fast augenblicklich eine Fällung von Cyansilber.

p-Brombenzoldiazocyanid, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$.

Dieses im festen Zustande ziemlich stabile Syncyanid ist in alkoholischer Lösung fast völlig als solches vorhanden; denn letztere zeigte nur eine sehr geringe, bei Diazokörpern in das Gebiet der Versuchsfehler fallende Leitfähigkeit. Letztere konnte hier durch Lösen des festen Syncyanids vom Schmp. 43° direct bereitet werden und ergab:

Bei v_{25} und 0°: $\mu = 0.5$ in absolutem Alkohol.

Bemerkenswerther Weise war auch eine Lösung in verdünntem Alkohol nur sehr wenig, obgleich bereits nachweislich isomerisirt. Denn es wurde gefunden für $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$:

bei v_{512} und 0°: $\mu = 1.1$ in 50-procentigem Alkohol.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2529.

Dagegen ergab eine rein wässrige Lösung des Gemisches von Bromdiazoniumchlorid + Kaliumcyanid nach Abzug des Chlorkaliumwerthes in zwei von einander unabhängigen Versuchsreihen:

bei v_{519} und 0° : $\mu_1 = 21.0$ $\mu_2 = 19.5$.

bei v_{1024} und 0° : $\mu = 26.0$

Nimmt man, was annähernd richtig ist, die Leitfähigkeit des reinen Bromdiazoniumcyanids gleich der des Bromdiazoniumchlorids, also zu $\mu_{519} = 57.0$ und $\mu_{1024} = 57.2$, so besteht danach in rein wässriger, stark verdünnter Lösung die kleinere Hälfte des gelösten Stoffes als dissociirtes Bromdiazoniumcyanid, die grössere Hälfte als undissociirtes Bromsyndiazocyanid. Letzteres giebt seine Anwesenheit auch durch die intensiv gelbe Farbe der anfangs völlig klaren Lösung zu erkennen, die sich jedoch nach einigen Minuten selbst bei 0° unter Ausscheidung von Anticyanid und entsprechendem Rückgang der Leitfähigkeit und des Kuppelungsvermögens trübte und nach mehreren Stunden durch vollendete Isomerisation zum Anticyanid auf den Chlorkaliumwerth zurückging.

p-Chlorbenzoldiazocyanid, *p*-Cl. C₆H₄.N₂.CN,

ist auf sein Verhalten in wässriger Lösung schon früher von W. B. Davidson¹⁾ untersucht worden, jedoch nach einer etwas anderen Methode, die aber etwas ungenauer ist und zu niedrige Werthe ergeben musste, zumal sich gerade dieses Syncyanid noch leichter als das Bromderivat zu Anticyanid isomerisirt.

Das frisch dargestellte, noch feuchte Cyanid wurde nach dem Auswaschen mit Eiswasser 15 Minuten lang bei 0° turbinirt, hierauf, ohne zu filtriren, auf Leitfähigkeit untersucht und erst im Filtrate die Concentration durch volumetrische Bestimmung des Diazostickstoffs nach Zusatz von salzsaurem Kupferchlorür annähernd festgestellt. So wurde bei zwei von einander unabhängigen Versuchen mit Berücksichtigung der im Wasser gelösten Luft gefunden:

Bei v_{317} : $\mu = 15.3$; bei v_{353} : $\mu = 15.0$,

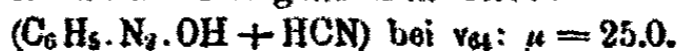
ein Werth, der zwar aus nicht näher zu entwickelnden Gründen etwas zu klein sein muss, aber doch wenigstens zeigt, dass sich auch dieses Syncyanid in erheblichem Betrage in Diazoniumcyanid verwandelt.

Die bei der Entdeckung und Beschreibung dieses zuerst aufgefundenen Syndiazocyanids²⁾ (wie auch des *p*-Nitrocyanids) gemachte Angabe, dass dieselben Nichtelectrolyte seien, ist also nicht streng richtig. Der Irrthum wurde durch die ausserordentliche Neigung, sich zu Anticyanid zu isomerisiren, sowie durch den gegenüber einem normalen, völlig dissociirten Salze sehr kleinen Werth begünstigt und sei also hiermit berichtigt.

¹⁾ Dissertation, Würzburg 1898.

²⁾ Diese Berichte 28, 666.

Das einfachste gewöhnliche Diazobenzolcyanid, ($C_6H_5.N_3.CN?$), das bekanntlich weder als Syn- noch als Anti-Cyanid isolirt bzw. analysirt werden konnte, liess sich entsprechend seiner grossen Veränderlichkeit in Lösung nur angenähert auf seinen Zustand untersuchen. Indess ergibt sich schon aus früheren Versuchen von W. B. Davidson unzweideutig, dass diese Lösung weitgehend dissociirtes Diazoniumcyanid enthalten muss. Denn Davidson fand in einer rasch bei 0° hergestellten Mischung aus freiem wässrigem Diazoniumhydrat und Blausäure, die kurze Zeit ganz klar blieb:



Aehnlich ergaben ihm Mischungen von Diazoniumchlorid mit Cyannatrium und überschüssiger Blausäure nach Abzug des Kochsalzwertes:



Hieraus folgt wenigstens soviel sicher, dass gewöhnliches, normales Diazobenzolcyanid in wässriger Lösung noch stärker ionisirt ist, als das Parabromderivat, da bei starken Verdünnungen (v_{112}) über die Hälfte als dissociirtes Diazoniumcyanid existiren muss.

Die obigen Leitfähigkeitszahlen normaler Diazocyanidlösungen sind ohne Weiteres auf dissociirte Diazoniumcyanide, also nur auf die Ionen ArN_3^+ und CN^- bezogen und daraus das Verhältniss zwischen dissociirtem Diazoniumcyanid und undissociirtem Syncyanid geschätzt worden. Dies ist streng genommen insofern nicht ganz richtig, als Diazoniumcyanide wie alle Alkalicyanide in wässriger Lösung etwas hydrolysirt sein werden, und diese Hydrolyse in leitendes Diazoniumhydrat und nicht leitende Blausäure in dem Maasse zunehmen wird wie die betreffenden Diazoniumhydrate schwächer werden. Somit werden sich an der beobachteten Leitfähigkeit auch noch gewisse Mengen von Hydroxylionen betheiligen, wodurch die Leitfähigkeit vermehrt, der wirklich als dissociirtes Diazoniumcyanid vorhandene Antheil also vermindert werden muss.

Dieser Fehler kann jedoch, wenigstens für die extremen, entscheidenden Fälle nicht wesentlich in Betracht kommen.

Schon das Ammoniumhydrat, das schwächer als alle bisher bekannten Diazoniumhydrate ist, bildet nach Messungen Davidson's mit Gemischen von Ammoniak- und Blausäure-Lösungen weitgehend einen guten Elektrolyten, also Ammoniumcyanid. Die 8—9-mal stärkeren Dibrom- und Monobrom-Diazoniumhydrate werden also Cyanide bilden, die noch weniger hydrolysirt sind. Wenn aber die Leitfähigkeit des Dibromdiazocyanids in wässriger Lösung überhaupt sehr gering ist, muss der dissociirte Antheil an Dibromdiazoniumcyanid schon sehr gering, der hydrolytisch gespaltene Antheil des letzteren aber noch geringer sein. Aber auch umgekehrt können Anisol- und Pseudocumol-Diazoniumcyanid, daderenzugehörige Diazoniumhydrate fast

ebenso stark sind wie Alkalihydrate, auch nur in ebenso geringem Masse hydrolysiert sein, wie Alkaliyanide, deren Hydrolyse, zumal bei 0°, einige Procente nicht übersteigt. Und da gerade an diesen normalen Diazocyaniden der Nachweis ihrer Existenz sowohl als Syndiazocyanide als auch als dissociirte Diazoniumcyanide geführt worden ist, so wird die jedenfalls nicht leicht ausführbare quantitative Bestimmung des hydrolytischen Zersetzungsgrades in derartigen normalen Diazocyanidlösungen zwar die obigen qualitativen Schätzungen über das Gleichgewicht zwischen dissociirtem Diazoniumcyanid und undissociirtem Syndiazocyanid, namentlich bei mässig stark dissociirten Cyaniden (wie beim *p*-Bromdiazocyanid) mehr oder minder corrigiren, nicht aber das wesentliche Resultat verändern können, dass die normalen Diazocyanide als Syndiazocyanide (Pseudosalze) mit Tendenz zur Ionisationsisomerie zu Diazoniumcyaniden aufzufassen sind.

Die obigen Messungen sind hauptsächlich von Hrn. Dr. Schumann, zum Theil auch von Hrn. Dr. Osswald ausgeführt worden; Beiden spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

346. A. Hantzsch: Ueber die Natur der Diazohaloide.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Auf Grund der vorstehend gewonnenen Anschauungen über die Natur der normalen Diazocyanide lassen sich einige, bei gewissen einfachsten Diazosalzen vorhandene Eigenthümlichkeiten befriedigend erklären, nämlich die bei manchen Diazohaloïden vorhandene Farbe und deren besonders grosse, bis zur spontanen Explosibilität gesteigerte Zersetzlichkeit in Stickstoff und Halogenbenzole. Die farbige Beschaffenheit dieser Diazohaloïde erscheint deshalb besonders auffallend, weil inzwischen die Diazoniumradicale von der Qualität der Alkalien bezw. des Ammoniums erkannt worden sind, und weil dieselben um so mehr auch farblose Haloïdsalze bilden sollten, als die zugehörigen Sauerstoffsalze (Nitate und Sulfate) mit wenigen, später zu erklärenden Ausnahmen, in der That farblos sind. Auffallend erscheint ferner, dass derartige farbige Diazohaloïde farblose wässrige Lösungen ergeben, dass also trotz der Farblosigkeit der beiden Ionen beim Uebergang in den festen Zustand ein farbiges Product erzeugt wird; auffallend endlich, dass zwischen dieser farbigen Beschaffenheit des Diazohaloïds und seiner Explosibilität ein directer Zusammenhang besteht, demzufolge im Allgemeinen ein Diazohaloïd um so explosibler ist, je intensivere Farbe es besitzt. Dieser Zusammenhang ist wiederum deshalb beachtenswerth, weil die zugehörigen, farblosen Sauerstoffsalze, z. B. selbst Nitate gegen Erwartung, also wohl in Folge ihrer Farb-

losigkeit beständiger sind als z. B. die betreffenden farbigen Diazobromide.

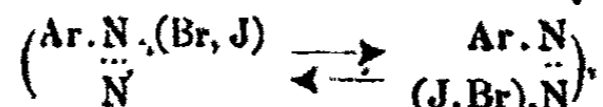
Als Beispiel sei nur Folgendes angeführt:

2.4.6-Tribromdiazobenzolbromid ist tief orangeroth und trocken höchst explosiv; 2.4.6-Tribromdiazobenzolnitrat ist farblos und viel beständiger, z. B. durch Reiben kaum zur Explosion zu bringen.

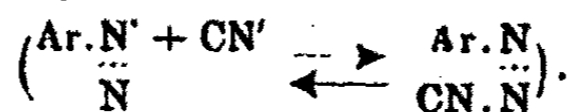
Es soll nun gezeigt werden, dass die erwähnten abnormen Eigenschaften derartiger Diazohaloide durch folgende, auf dem Verhalten der normalen Diazocyanide basirte Annahme erklärt werden können:

Während die farblosen und relativ wenig explosiblen Diazosalze (Sulfate, Nitrate, auch Chloride u. s. w.) auch im festen Zustand ausschliesslich Diazoniumsalze sind, wird die farbige Beschaffenheit und gesteigerte Explosibilität gewisser Diazobromide, Diazorhodanide und Diazojodide dadurch bedingt, dass dieselben feste Gleichgewichte oder feste Lösungen von Diazoniumhaloïden in Syndiazohaloïden sind, welche letztere als Azokörper farbige (wie die Syndiazocyanide) und als Brom- oder Jod-Stickstoff-ähnliche Verbindungen explosiv sein müssen.

Ein solches, festes, farbiges Diazohaloïd besteht also danach aus einem Gleichgewicht von Diazoniumhaloïd und Syndiazohaloïd:



ganz ähnlich wie gewisse Syndiazocyanide in wässriger Lösung ein Gleichgewicht von undissociirtem, farbigem Syncyanid und dissociirtem, farblosem Diazoniumcyanid bilden:



Zur Stütze dieser Auffassung sei zunächst nachgewiesen, dass und in welcher Weise die beiden erwähnten abnormen Eigenschaften bei Diazohaloïden auftreten und wie sie von der Natur des am Diazostickstoff gebundenen Halogens und der am Benzol gebundenen Substituenten abhängen.

Bei diesen Betrachtungen ist jedoch zunächst eine Gruppe farbiger Diazohaloïde auszuschalten, deren farbige Beschaffenheit nachweislich anderer Natur und anderen Ursprungs ist.

Es giebt einige unzweifelhafte echte Diazohaloïde, und gerade auch Diazochloride, die nicht nur in festem Zustand, sondern auch in wässriger Lösung farbige sind. Diesen Haloïdsalzen entsprechen aber dann auch regelmässig farbige Nitrate, Sulfate u. s. w., sodass die farbige Natur derartiger Salze mit Sicherheit einfach dadurch zu erklären ist, dass die betr. Diazoniumradicale und die aus ihnen entstehenden Diazoniumionen farbige sind. Hierher gehören z. B., wie ich durch genaue Prüfung feststellte, die Salze und Lösungen des 2.4-Dijoddia-

zoniums. Das schon früher von mir beschriebene Chlorid, $J_2C_6H_3.N_2.Cl$, ist, gleich dem noch nicht dargestellten Nitrat, $J_2C_6H_3.N_2.NO_3$, auch aus reinstem Präparat, z. B. aus den betr. farblosen Dijodanilinsalzen gewonnen. stets citronengelb; auch geben beide Salze farbige, wässrige Lösungen, die an Aether keine farbige Verunreinigung abgeben; endlich ist auch die gelbe Farbe nicht etwa, wie vermuthet wurde, ähnlich der von mir entdeckten Atomwanderung von bromirten Diazochloriden in chlorirte Diazobromide veranlasst, da sie bei der Umlagerung z. B. von $J_2C_6H_3.N_2.Cl$ in $ClJC_6H_3.N_2.J$, Jodionen hätten nachweisen lassen müssen — was nicht der Fall war. Somit ist Dijoddiazonium als solches und als Ion farbige. Auch gewisse nitrirte Diazosalze, ebenso auch die sogen. Diazosalze aus *p*-Amidodiphenylamin¹⁾, auf welche ich demnächst zurückkommen werde, verhalten sich in dieser Hinsicht ähnlich, und haben deshalb für unsere Betrachtungen auszuscheiden, zumal die letzteren Salze nach einer unbedingt anzunehmenden Ansicht von P. Jacobson (l. c. S. 132) überhaupt nicht echte Diazosalze sind. Die uns hier interessirenden Diazohaloide unterscheiden sich von den letzterwähnten farbigen Salzen und Salzlösungen scharf dadurch, dass sie nur im festen Zustande, nicht aber in wässriger Lösung farbige sind — dass also ihre Ionen farblos und die ihnen zugehörigen Nitrate auch farblos sind, sodass die farbige Beschaffenheit nur auf gewisse Diazohaloide und dann wieder nur auf den festen Zustand beschränkt ist.

Diese sehr zahlreichen, hinsichtlich der Farbe und Explosibilität zu vergleichenden und unten aufgeführten Diazohaloide sind theils den Arbeiten von Knoevenagel²⁾, theils denen von mir, Schleissing und Jaeger³⁾, und Beuno Hirsch⁴⁾ entnommen. Einige neue Chloride und Bromide wurden von Dr. G. Osswald nach den bekannten Methoden durch Diazotirung in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit gewonnen; die Diazorhodanide wurden stets durch Fällung der concentrirten Salzlösung mit Rhodankalium erhalten. Ueber diese Rhodanide sowie über die Chloride und Bromide ist nichts Wesentliches hinzuzufügen.

Die Diazojodide verdienen dagegen eine besondere Erwähnung, weil echte Diazojodide bisher noch nie in analysenreinem Zustande erhalten werden konnten. Isolirt und analysirt wurden von Dr. J. W. Blagden die Trimethylbenzoldiazojodide der Mesitylen- und Pseudocumol-Reihe, die freilich auch, obgleich relativ am beständigsten, doch

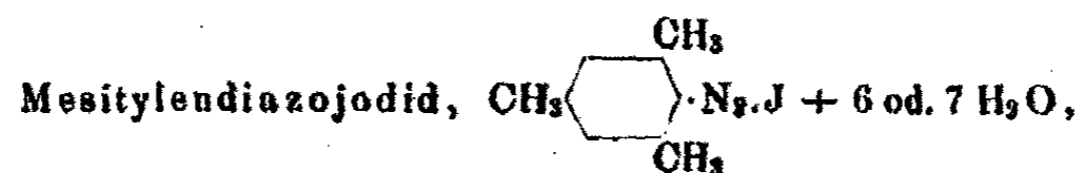
¹⁾ Otto Fischer, Ann. d. Chem. 243, 281; P. Jacobson, ebenda 287, 131 und 165.

²⁾ Diese Berichte 28, 2048.

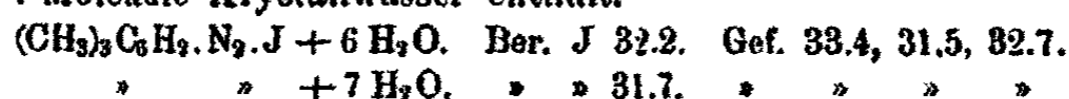
³⁾ Diese Berichte 28, 676; 30, 1153 und 2334.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 947; 30, 1148.

schon äusserst zersetzlich sind und anscheinend nur durch das ihnen eigenthümliche Krystallwasser, das den meisten anderen Diazosalzen fehlt, vor spontaner Zersetzung geschützt werden.

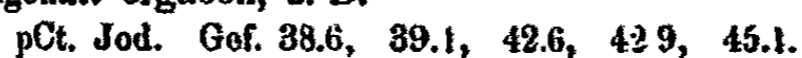


wird aus concentrirter Lösung von Mesitylendiazoniumchlorid durch concentrirte Jodkaliumlösung im Kältgemisch als gelber krystallinischer Niederschlag gefällt, der rasch zu filtriren und bei möglichst tiefer Temperatur zu trocknen ist. So konnte das Salz nur bei Winterszeit (etwa bei -5°) im Exsiccator annähernd gewichtsconstan erhalten werden; die Jodbestimmungen des noch in Wasser klar löslichen, also nicht zersetzten Salzes lassen nicht entscheiden, ob es 6 oder 7 Moleküle Krystallwasser enthält.

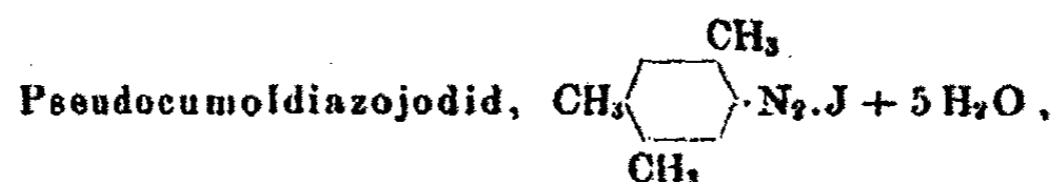


Die schönen, goldgelben Nadelchen dieses ersten isolirten Diazojodids der Benzolreihe geben eine farblose, neutral reagirende, wässrige Lösung, die glatt Mesityl liefert, sich also wie alle Diazoniumsalze zersetzt.

Beim längeren Verweilen im Exsiccator und sehr rasch etwas über 0° verwittert es, sodass das Salz bei gewöhnlicher Temperatur continuirlich an Gewicht abnimmt und derartige Präparate einen höheren Jodgehalt ergaben, z. B.



Doch lösten sich derartige partiell anhydrisirte Präparate meist nicht mehr klar in Wasser, wie denn das feste Jodid schliesslich in ein Gemisch von viel Jodmesitylen und wenig Mesityl zerfällt.



entsteht auf ganz dieselbe Weise und blieb bei etwa -5° kurze Zeit gewichtsconstant.



Bei 0° verwittert es anfangs ohne weitere Zersetzung, da derartige Präparate mehr Jod ergaben und sich doch noch klar in Wasser lösten. In den späteren Stadien trat ebenfalls rasch totale Zersetzung ein.

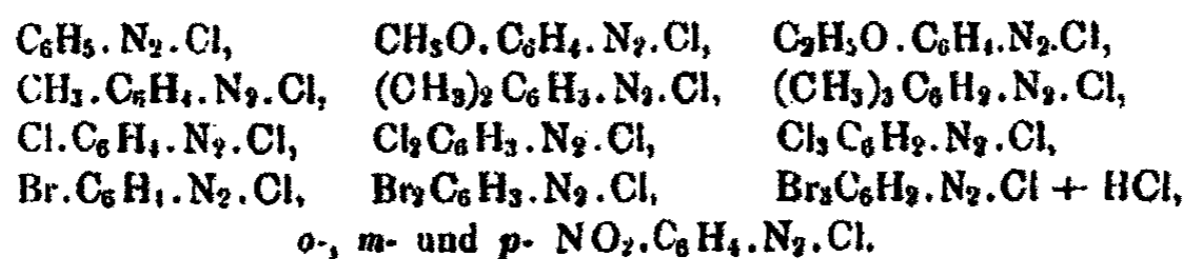
Auch Anisoldiazojodid lässt sich auf dieselbe Weise in Form schöner, goldgelber Nadelchen fällen, und scheint sogar etwas haltbarer zu sein, wurde aber, da es Sommer war, nicht analysirt. Beim Reiben explodirt es heftig.

Die meisten übrigen Diazojodide sind entsprechend früheren Erfahrungen kaum isolierbar, aber doch durch Fällung der Chloride mit Jodkalium im Kältegemisch erhalten, wenigstens einige Sekunden beständig, ehe sie Stickstoff entwickeln, sodass ihre Farbe festgestellt werden konnte. Das schon beschriebene, blutrothe Dijodiddiazobenzoljodid ist noch eines der beständigeren, da es sich wenigstens fast trocken lässt, ehe es mit Heftigkeit explodiert; dagegen entwickeln z. B. das intensiv rothe 2,6-Dibromdiazojodid und das dunkelrothe 2,4,6-Tribromdiazojodid selbst bei -10° schon in der Fällungsflüssigkeit sehr rasch Stickstoff.

Es sind also nur diejenigen Diazojodide relativ beständig, von denen die zugehörigen Diazohydrate, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH}$ und $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{OH}$, äusserst starke Basen von kaliähnlichen Eigenschaften sind; je schwächer die Basen werden, um so zersetzlicher werden die Jodide. (Vergl. die vorangehenden Arbeiten).

Der Einfluss des am Diazostickstoff gebundenen Halogens (Chlor, Brom, Jod, Rhodan) auf die farbige Beschaffenheit und Zersetzlichkeit der Diazohaloide (mit farblosen Ionen) ergibt sich aus folgendem Vergleich:

1. Diazochloride sind stets farblos und nicht explosiv, oder wenigstens nicht explosibler als die zugehörigen, ebenfalls stets farblose Nitrate. Das gilt z. B. für folgende Salze, deren Zahl sich aber sicher noch stark vermehren liesse:



Als einzige Ausnahme, die ich habe finden können, erscheinen die Naphthalindiazochloride, die Knoevenagel als gelbe Salze beschreibt. Da jedoch alle Diazonaphthalinsalze, z. B. auch gerade das Nitrat, sich äusserst leicht in rothe Zersetzungsproducte umwandeln, dürfte die Färbung der obigen Chloride wohl mit Sicherheit durch geringe Mengen schwer zu entfernender Verunreinigungen hervorgerufen, nicht aber den reinen Salzen eigenthümlich sein. Somit sind alle unzweifelhaft reinen Diazochloride mit farblosen Ionen auch im festen Zustande farblos.

2. Diazobromide sind fast stets farbig und bedeutend explosiver. Farblos oder fast farblos sind nur gewöhnliches Diazobromid und *p*-Rhodandiazobromid, $\text{SCN}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{Br}$. Auch Pseudocumoldiazobromid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}_2\cdot\text{Br}$, wird im ersten Augenblicke nach der Diazotirung in alkoholischer Lösung durch Aether fast farblos gefällt, färbt sich aber schon beim Absaugen gelblich und behält dann

diese Farbe auch beim Umlösen u. s. w. bei. Aehnlich zeigt Anisoldiazobromid nur einen schwachen Stich ins Grüngelbe. Die meisten, den oben angeführten Chloriden entsprechenden Bromide, namentlich mit Halogenen im Benzolkern, sind gelb bis roth und werden, wie unten gezeigt werden wird, nachweislich um so explosibler, je intensiver farbig sie werden. Dennoch sind sie in wässriger Lösung stets farblos; etwa vorhandene Gelbfärbung derselben liess sich stets durch Ausschütteln mit Aether oder Benzol als Verunreinigung nachweisen, da alsdann die ätherische Schicht gelb, die wässrige farblos wurde.

3. Diazojodide, die in concentrirter Lösung durch Jodkalium im Kältegemisch gefällt wurden, sind nach Obigem ausnahmslos farbig und stets noch explosibler, bezw. unbeständiger. So liefern selbst Diazocumol und Diazoanisol, welche fast farblose, beständige Bromide geben, bereits tief gelbe, höchst unbeständige Jodide, und diejenigen Diazoradicale, deren Bromide bereits gelb bis roth sind und zur Explosibilität neigen, liefern tief rothe Jodide von äusserster Zersetzlichkeit.

4. Diazorhodanide, die in analoger Weise nach Dr. B. Hirsch meist durch Fällung mit Rhodankalium in concentrirter Lösung entstehen, rangiren hinsichtlich Farbe und Zersetzlichkeit zwischen den Diazobromiden und den Diazojodiden. Man kann also sagen:

Ein und dasselbe Diazoradical liefert stets ein farbloses, relativ beständiges Chlorid, meist ein gelbes bis rothes, mehr oder minder explosives Bromid und Rhodanid, sowie stets ein farbiges, noch dunkleres und noch zersetzlicheres Jodid, wie aus der unten folgenden Tabelle deutlich hervorgeht.

Sehr bemerkenswerth ist nun, dass die Abstufungen in der Farbe und Explosibilität der Diazohaloide bedingt werden durch den Einfluss der am Benzolkern vorhandenen Substituenten.

Bei Diazochloriden ist ein solcher überhaupt nicht vorhanden; denn es ist beispielsweise das Trichlorderivat $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$ ebenso farblos und ebenso wenig explosiv wie das Trimethylderivat $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{N}_2\cdot\text{Cl}$. Bei Diazo-Bromiden, -Rhodaniden und -Jodiden äussert sich dieser Einfluss dagegen sehr stark und regelmässig in dem Sinne, dass die farbige Beschaffenheit und die Zersetzlichkeit durch Alkyle und Methoxyl vermindert, durch Halogene und Nitrogruppen dagegen verstärkt wird. Auch die Stellung der Halogene wirkt nur untergeordnet; in der Orthostellung ist die Wirkung etwas stärker, als in der Parastellung.

Die folgende Tabelle veranschaulicht diese Verhältnisse, die nur wegen Leichtlöslichkeit des Pseudocumol- und Anisol-Diazorhodanids einige Lücken aufweist und wegen der grossen Zersetzlichkeit der meisten Jodide deren genauen Vergleich mit den zugehörigen Bromiden nicht gestattet.

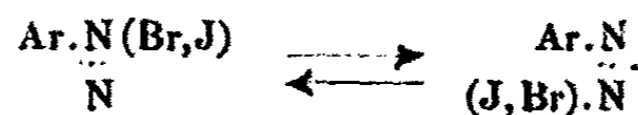
| | Chlorid | Bromid | Rhodanid | Jodid |
|---------------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Trimethyldiazonium | farblos nicht expl. | gelblichweiss nicht expl. | — | goldgelb explosiv |
| Methoxyldiazonium | ebenso | ebenso | — | ebenso |
| 4-Bromdiazonium | ebenso | citrongelb schwach expl. | dunkelgelb explosiv | orange sehr zersetzl. |
| 2,4-Dibromdiazonium | ebenso | gelb wenig expl. | tiefgelb sehr expl. | orangeroth sehr zersetzl. |
| 2,6-Dibromdiazonium | ebenso | dunkelgelb ziemlich expl. | dunkel orange stark expl. | blutroth sehr zersetzl. |
| Tribromdiazonium | ebenso | orange sehr expl. | blutroth äusserst expl. | dunkelroth kaum haltbar. |

Zur annähernden Charakteristik des naturgemäss schwankenden Begriffs der Explosibilität mögen folgende Anhaltspunkte dienen: Als schwach explosiv sind die in der Regel harmlosen, nur durch Stoss oder heftiges Reiben explodirenden Salze bezeichnet; als ziemlich explosiv solche, die im trocknen Zustande beim Streichen auf der Thonplatte fast regelmässig explodiren; als sehr explosiv solche, die trocken meist schon durch leiseste Berührung zu Grunde gehen; als äusserst explosiv solche, die wie Tribromdiazorhodanid sich nur bei grösster Vorsicht bisweilen trocken erhalten lassen, häufig aber schon in noch feuchtem Zustande unter Umherschleudern der Lösung sich zersetzen. Bei den meisten Diazojodiden kommt es wegen ihrer minimalen Beständigkeit nicht zur Explosion, da sie sich meist schon im Kältegemisch kurze Zeit nach ihrer Fällung stürmisch zersetzen, weshalb hier Explosibilität durch Zersetzlichkeit zu ersetzen ist. Doch kommt es auch vor, dass sich unter diesen Bedingungen Diazojodide explosionsartig zersetzen, wie dies z. B. einmal beim 2,6-Dibromdiazojodid schon bei etwa -10° beobachtet wurde.

Wie obige Tabelle zeigt, wird farbige Beschaffenheit und Zersetzlichkeit nicht nur in der Horizontale, d. i. beim Uebergang vom Chlorid zum Bromid, dann zum Rhodanid und endlich zum Jodid gesteigert, sondern auch in der Verticale, d. i. beim Uebergang alkylirter Diazohaloide in halogenisirte, sodass am Beginn der Reihe die farblosen, nicht explosiblen Trimethyldiazochloride, am Ende die dunkelfarbig, sehr explosiven Tribromdiazorhodanide (und -Jodide) stehen.

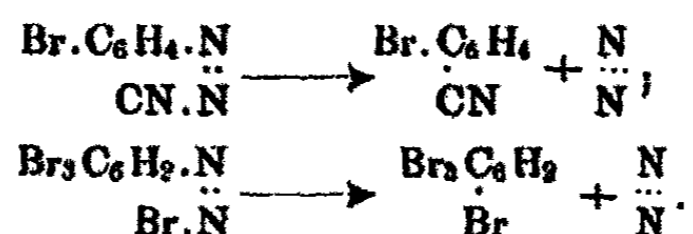
Zur Erklärung dieser Erscheinungen kann das Verhalten der normalen Diazocyanide herangezogen werden. Dieselben sind ausnahmslos farbig, auch in nichtdissociirend wirkenden Lösungsmitteln. Ferner lässt sich bei den Diazocyaniden nicht wie bei den Bromiden, Rhodaniden und Jodiden der eben nachgewiesene Einfluss der Substituenten auf die Farbintensität nachweisen. So ist beispielsweise Trimethyldiazocyanid ebenso intensiv roth, wie Tribromdiazocyanid; sie sind eben sämmtlich keine Salze, sondern organische Verbindungen vom Azotypus.

Die Diazochloride sind in diesem Punkte von den Diazocyaniden am weitesten entfernt; sie sind stets farblos, wie die zugehörigen Nitrate, gleichgültig, welche Substituenten im Benzolring vorhanden sind, und nicht explosibler als die Nitrate oder andere Sauerstoffsalze. Somit liegt hier kein Anlass vor, von der einfachsten und inzwischen allgemein angenommenen Auffassung abzuweichen, dass sie unter allen Umständen ammoniumähnliche Diazoniumchloride sind. Danach stellt Chlor stets den Diazoniumtypus, Cyan umgekehrt, wenigstens in festem und undissociirtem Zustand, stets den Syndiazotypus her. In wässriger Lösung bestehen aber die normalen Cyanide $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN}$ nachgewiesenermaassen als ein von der Natur des aromatischen Restes abhängiges Gleichgewicht von undissociirtem farbigem Syndiazocyanid und dissociirtem farblosem Diazoniumcyanid. Es ist nun höchst bemerkenswerth, dass dieselben Substituenten, welche im Moleküle der Diazocyanide das Gleichgewicht in wässriger Lösung zu Gunsten des Syndiazocyanids verschieben, also den Syntypus stabiler machen, ebenso im Moleküle der festen Diazo-Bromide, -Rhodanide und -Jodide die farbige Natur und Zersetzlichkeit derselben hervorrufen, bezw. verstärken. Bedenkt man andererseits, dass ein Syndiazo-Bromid oder -Jodid, $\text{Ar} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}(\text{BrJ}) \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$ als Azokörper farbig und als eine dem Brom- oder Jod-Stickstoff ähnliche Verbindung explosiv sein sollte, und endlich als Syndiazokörper direct in Stickstoff und Halogenbenzole zerfallen müsste, so ergibt sich daraus der eingangs aufgestellte Satz, dass derartige farbige Diazo-Bromide und -Jodide feste Lösungen bezw. feste Gleichgewichte farbiger Syndiazohaloide und farbloser Diazoniumhaloide sind:



Danach werden die stets intensiver farbigen und zersetzlicheren Diazojodide auf eine bestimmte Menge Diazoniumhaloïd eine grössere Menge Syndiazojodide, die zugehörigen Diazobromide eine geringere Menge Syndiazobromide enthalten. Und wie die Syndiazocyanide mit zunehmender Zahl von Halogenen im aromatischen Rest auch in wässriger Lösung in zunehmendem Maasse den Syndiazotypus conserviren, so wird bei den Diazohaloïden, die an sich im Gegensatz zu den Cyaniden den Diazoniumtypus begünstigen, durch dieselben Substituenten doch in zunehmendem Maasse immer mehr farbiges, explosives Syndiazohaloïd aus farblosem Diazoniumhaloïd gebildet werden. So wird das citronengelbe Monobromdiazobromid eine geringe Menge, das 2.4-Dibromdiazobromid etwas mehr, das 2.6-Dibromdiazobromid noch reichlichere Mengen von Syndiazobromiden enthalten. Ja, diejenigen Diazobromide, die wie Tribromdiazobromid an Farbtintensität den Syndiazocyaniden

und an Explosibilität den Halogenstickstoffen fast vergleichbar sind, könnten überwiegend, wenn nicht ausschliesslich azoähnliche Halogenstickstoffe, d. i. Syndiazocyanide sein, zumal sie besonders leicht analog intramolekular zerfallen:



Nun zerfallen allerdings auch manche, namentlich die halogenreichen Diazochloride langsam spontan (nie aber unter Explosion) in Stickstoff und Halogenbenzole. Da nun die typische Diazospaltung nur den Syndiazokörpern, nicht aber den Diazoniumsalzen zukommt, und die Diazochloride doch Diazoniumchloride sind, so ist deren anscheinend directer, langsamer Zerfall darauf zurückzuführen, dass, wie bei keinem Syndiazocyanid die Tendenz zur Bildung von Diazoniumcyanid völlig verschwunden ist, so auch bei keinem Diazoniumchlorid die Tendenz zur Bildung einer, wenn auch minimalen Menge von Syndiazochlorid völlig verschwunden ist. Dieses wird sich also stets, wenn auch in kleiner Menge, bilden, aber im Momente der Bildung spontan zerfallen.

Nur durch diese Deutung des Vorganges ist auch die Zersetzlichkeit der Chloride gegenüber der grossen Beständigkeit der Nitrate verständlich, wonach z. B. Trichlordiazoniumchlorid ziemlich rasch zerfällt, Trichlordiazoniumnitrat aber fast unbegrenzt lange haltbar ist. Denn wenn die Neigung zur Abspaltung des Diazostickstoffs den Diazoniumsalzen als solchen zukäme, müssten die Nitrate umgekehrt unbeständiger sein als die Chloride, wie ja Ammoniumnitrat selbst leichter intramolekular zerfällt als Ammoniumchlorid.

Man gelangt also betr. der Natur der Diazohaloide, einschliesslich der Diazocyanide, zu folgender Anschauung:

Diazohaloide besitzen in dem einen extremen Fall der Diazochloride ausschliesslich den Diazoniumtypus, in dem anderen extremen Fall der Diazocyanide ausschliesslich den Syndiazotypus. Diazo-Bromide, -Rhodanide und -Jodide sind als Verbindungsglieder zwischen Chloriden und Cyaniden feste Gleichgewichte von farblosen Diazoniumhaloïden mit farbigen, zersetzlichen Syndiazohaloïden.

Dieses Gleichgewicht hängt in erster Linie von der Natur des Haloïds ab, wonach Bromide weniger, Jodide mehr Syndiazohaloïd enthalten, in zweiter Linie aber auch von der Natur des Benzolrestes und in dritter von der des Lösungsmittels. Positive Gruppen, wie Methyl und Methoxyl, begünstigen den Diazoniumtypus, negative Gruppen, wie Halogene im Benzolrest, den Syndiazotypus; disso-

ciirende Lösungsmittel begünstigen den salzförmigen Diazoniumtypus, nicht dissociirende Lösungsmittel den azoförmigen Syndiazotypus.

Bei Diazochloriden überwiegt die Tendenz des Chlors für den Diazoniumtypus so, dass alle Chloride unter allen Umständen ganz unabhängig von der Beschaffenheit des Benzolrestes farblose Diazoniumchloride sind. Syndiazochloride sind nur bei der spontanen Zersetzung in Stickstoff und Chlorbenzol als vorübergehende, aber sofort zerstörte Phase anzunehmen. Das Gleichgewicht ist also einseitig zu Gunsten des Diazoniumtypus verschoben.

Bei Diazobromiden, Diazorhodaniden und Diazojodiden besteht im festen Zustande eine mit dieser Reihenfolge wachsende Tendenz zur Herstellung des farbigen, zersetzlichen Syndiazotypus, welche durch Methyl und Methoxyl vermindert, durch Halogene im Benzolring vermehrt, aber in wässriger Lösung stets vernichtet wird. Das Gleichgewicht wird also im festen Zustande unter Mitwirkung der Halogene im Benzolring bei Bromiden weniger, bei Rhodaniden stärker, bei Jodiden am stärksten zu Gunsten des Syndiazotypus verschoben.

Bei Diazocyaniden ist das Gleichgewicht im festen Zustand und in indifferenten Lösungsmitteln ausschliesslich zu Gunsten des Syndiazotypus verschoben, unabhängig von der Beschaffenheit des Benzolrestes. Die Cyanide sind als solche also ausschliesslich Syndiazokörper, jedoch mit einer von der Natur des Benzolrestes abhängigen Tendenz zur Ionisationsisomerie, also zur Herstellung eines Gleichgewichtes zwischen ionisirten Diazoniumcyaniden und undissoziierten Syndiazocyaniden, wobei wieder Methyl und Methoxyl die Menge des ionisirten Diazoniumsalzes, Halogene im Benzolkern die des unveränderten Syndiazokörpers vermehren.

347. Adalbert Engler: Antidiazonaphtalinsalze und Naphtylnitrosamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

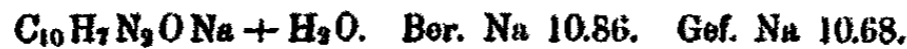
Im Anschluss an meine mit Hrn. Prof. Hantzsch veröffentlichte Arbeit über »Antidiazohydrate und primäre Nitrosamine«¹⁾ trage ich einige Versuche nach, zu Folge deren die daselbst von uns erkannten Beziehungen zwischen den Antidiazometallsalzen der Benzolreihe und den zugehörigen Wasserstoffverbindungen, den primären Nitrosaminen, auch für die Naphtalinreihe bestehen, wenigstens für die β -Reihe des-

¹⁾ Diese Berichte 32, 1703.

selben. Es war früher gezeigt worden, dass die Antidiazotate $\text{Ar.N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} \text{N.OMe}$ sich als neutrale, bezw. kaum hydrolysierte Salze von echten Säuren $\text{Ar.N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} \text{N.OH}$ ableiten müssen; in Wirklichkeit erwiesen sich aber die reellen, isolirbaren Wasserstoffverbindungen als Nicht-elektrolyte; sie waren somit nicht die wirklichen Antidiazohydrate, sondern die ihnen isomeren »Pseudosäuren«, die primären Nitrosamine Ar.NH.NO . Dies gilt also auch für das Salz $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{ONa}$, das Antidiazob-naphthalinnatrium, und die freie Verbindung, das β -Naphthyl-nitrosamin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH.NO}$.

Antidiazonaphthalinnatrium, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} \text{N.ONa}$,

wurde nach der Vorschrift Böcking's¹⁾ dargestellt; nach seiner Analyse enthält es 1 Mol.-Krystallwasser; durch eine eigene Natriumbestimmung bestätigte ich dies:



Da sich aber das lufttrockne Salz bald zersetzt und etwas bräunlich färbt, trocknete ich es im Vacuumexsiccator kurz über Schwefelsäure und Phosphorpenntaoxyd und liess es nachher im Kali-Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz (die nach etwa 2 Tagen erreicht war) stehen; durch eine Natriumbestimmung überzeugte ich mich, dass es nunmehr wasserfrei war.



Im Vacuumexsiccator behält es längere Zeit seine weisse, glänzende Farbe; in Wasser löst es sich in grösserer Verdünnung klar und farblos auf; in grösserer Concentration wird die Lösung bald gelb und dunkel, während die Leitfähigkeit sich nicht merklich ändert.

Die Messungen bei 0° lieferten für drei Verdünnungen folgende Zahlen:

| | | | |
|-------|------|------|------|
| v | 32 | 512 | 1024 |
| μ | 34.4 | 38.0 | 38.6 |

Da Δ_{1024} bei 0° nur 4.2 Einheiten beträgt, also nicht mehr als die entsprechenden Werte für Chlorkalium (5.7) oder *p*-Nitroantidiazobenzolnatrium (4.8), ist das Salz nicht merklich hydrolysiert eine ganz schwache alkalische Reaction, die sich trotz oftmaligen Füllens der alkoholischen Lösung mit Aether nicht entfernen liess, mag von einer ganz geringen Verunreinigung durch Alkali herrühren, bezw. verstärkt werden.

¹⁾ Böcking, Dissertation, Basel 1894.

β -Naphtylnitrosamin, $C_{10}H_7.NH.NO$,

wird aus dem Natriumsalze durch Zusatz von Essigsäure erhalten, wie Böcking angibt. In festem Zustande mit Wasser befeuchtet, rüthet es Lakmuspapier nicht, sondern bleicht es nur ähnlich wie die meisten Diazoverbindungen. Eine Bläuung von Jodkaliumstärkepapier konnte selbst nach längerem Stehen nicht wahrgenommen werden. In Wasser löst es sich erst in einer Verdünnung v_{1024} vollständig auf. Doch konnten diese Lösungen zu Leitfähigkeitszwecken nicht in der üblichen Weise hergestellt werden, da das feste Nitrosamin, abgesehen von seiner Schwerlöslichkeit, bekanntlich so zersetzlich ist, dass es innerhalb weniger Minuten in eine kohlige, poröse Masse verwandelt ist; es wurden daher $\frac{1}{512}$ -normale Antidiazonaphthalinnatriumlösung und $\frac{1}{512}$ -normale Salzsäure bei 0° gemischt und gemessen. Die gefundenen Werthe überschritten den Kochsalzwerth anfangs um ca. 4 Einheiten und stiegen innerhalb 15 Minuten um 7 Einheiten, wohl in Folge geringer Zersetzung unter Freiwerden von salpetriger Säure. Mit einer Curve, deren einzelne Punkte sich aus den Schnittpunkten der Zeiten (Abscisse) und den jeweiligen Leitfähigkeitswerthen (Ordinate) zusammensetzten, konnte ich aber durch Extrapoliren den Leitfähigkeitswerth für die Zeit 0 = Mischungszeit ermitteln; derselbe betrug im Mittel 1.6 Einheiten. Dieser geringe Ueberschuss über den Kochsalzwerth bei der hohen Verdünnung (1024) kann selbstverständlich nur von einer Verunreinigung, nicht aber von der Substanz $C_{10}H_7.N_2.OH$ als solcher herrühren; dieselbe ist also auch ein Nichtleiter, wie die sogenannten Isodiazohydrate der Benzolreihe.

In weiterer Uebereinstimmung mit denselben erweist das Naphtalin-derivat auch die Abwesenheit einer Hydroxylgruppe dadurch, dass es mit Phosphorchloriden und mit Acetylchlorid in benzolischer Lösung nicht reagirt und dass es, als Pseudosäure, in derselben Lösung durch Ammoniak nicht als Ammoniumsalz des Naphtalin-Antidiazohydrats gefällt wird.

348. Heinrich Biltz und Erich Kedeasy: Nitrotrijodäthylen und Dinitrodijodäthylen.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Vor einigen Jahren hat Nef ¹⁾ bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dijodacetylen oder auf Tetrajodäthylen eine gelbe, krystallinische Substanz erhalten, die er auf Grund der Analysenresultate als Trijodvinylnitrat, $CJ_2:CJ.O.NO_2$, beschrieb. Der

¹⁾ J. U. Nef, Ann. d. Chem. 298, 346 (1897).

Schmelzpunkt der mehrfach aus Benzol und Ligroin umkrystallisirten Substanz lag bei 109–110°.

Eine ähnliche Substanz war kurz zuvor von H. Biltz¹⁾ durch Einleiten von salpetriger Säure (aus Arsenrioxyd und Salpetersäure) in eine ätherische, am besten überschüssiges Jod enthaltende Lösung von Dijodacetylen gewonnen worden; es waren gelbe Kryställchen vom Schmp. 107°. Analyse und Molekelgewichtsbestimmung hatten zur Formel eines Nitrotrijodäthylens, $CJ_2:CJ.NO_2$, geführt.

Da der Ursprung beider Substanzen der gleiche, die Darstellung eine ähnliche war, lag der Gedanke nahe, dass beide Substanzen identisch seien, und dass auf der einen Seite ein Analysenfehler vorliege. Diese Vermuthung war um so gerechtfertigter, als die Perjodderivate des Äthylens und Acetylens nur sehr wenig zu einfachen Umsetzungen neigen, es also nicht wahrscheinlich war, dass auf verhältnissmässig ähnlichem Wege, und zwar in energischer Reaction, verschiedene Derivate entstehen würden. Zur Aufklärung der Verhältnisse haben wir uns vereinigt.

Nitrotrijodäthylen oder Trijodvinylnitrat.

Der Nef'schen Vorschrift zufolge wurden 3 g reines Dijodacetylen portionsweise in 20 g rauchende, reine Salpetersäure eingetragen; es trat heftige Reaction unter theilweiser Zerstörung der Substanz und Jodabscheidung ein. Es erwies sich nicht als vorthellhaft, die Einwirkung durch Abkühlen zu mässigen, da dabei das auf Salpetersäure schwerer einwirkende Tetrajodäthylen entsteht. Nach kurzem Stehen wurde die Masse in Wasser gegossen und das Jod, das sich frei auschied, durch Zusatz von Natriumhydrosulfidlösung gebunden. Die jetzt rein gelb erscheinende Ausscheidung wurde abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und aus einem Gemische von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Die gelben Krystalle glichen — auch krystallographisch und optisch — völlig den nach der H. Biltz'schen Methode dargestellten; sie schmolzen wie diese bei 107°. Auch durch mehr als zehnmaliges Umkrystallisiren konnte der Schmelzpunkt nicht auf die von Nef angegebene Zahl erhöht werden. In ganz ähnlicher Weise gelang die Darstellung des Körpers, wenn statt des Dijodacetylens das Tetrajodäthylen genommen wurde; die Reaction war gelinder, sodass die ganze Menge Tetrajodäthylen auf einmal in die Salpetersäure eingegeben werden konnte; erst nach einigen Minuten verschwanden die eingeschütteten Krystalle und machten einer weissgrauen Abscheidung von Jodsäure Platz, während das Reactionproduct in Lösung ging. Auf jeden Fall erweist es sich nicht als zweckmässig zu kühlen, da dann der Reactionsverlauf zu lange dauert.

¹⁾ H. Biltz, diese Berichte 30, 1200 (1897).

sodass ein Theil des Productes schon weiter oxydirt wird, ehe alles Ausgangsmaterial in Umsetzung getreten ist. Lässt man ein Gemisch von Tetrajodäthylen und rauchender Salpetersäure über Nacht stehen, so wird sämtliche organische Verbindung unter Bildung von Jodsäure oxydirt. Jodsäure ist das ständige Nebenproduct, dessen Bildung sich auf keine Weise hat vermeiden lassen, auch nicht, als statt der reinen Salpetersäure ein Gemisch von gleichen Theilen von ihr mit concentrirter Schwefelsäure genommen wurde. Die Ausbeute der wie eben beschrieben angestellten Versuche schwankte zwischen 40 und 70 pCt.

Da die Zusammensetzung des Nitrotrijodäthylens, $C_2J_3NO_2$, und des Trijodvinylnitrats, $CJ_2:CJ.ONO_2$, ausser im Sauerstoffgehalte nur im Jodgehalte wesentlich von einander abweicht, wurden Jodbestimmungen und zwar theils mit dem nach der Nef'schen Methode dargestellten Präparate, theils mit einem frischen und mit einem 1½ Jahre alten, nach H. Biltz gewonnenen Präparate ausgeführt. Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-Bestimmungen sind schon von Nef und H. Biltz veröffentlicht worden. Bei der Jodbestimmung wurde die Carius'sche Methode und der Gooch'sche Tiegel verwandt.

$C_2J_3NO_2$. Ber. J 84.5. $C_2J_3NO_2$ 81.6.

Gef. Präparat nach Nef: J 84.4.

Frisches Präparat nach H. Biltz: 84.8, 84.2.

18 Monate altes „ „ „ „ : 84.2.

Die auf verschiedenen Wegen hergestellten Präparate haben also unzweifelhaft die gleiche Zusammensetzung, $C_2J_3NO_2$. Zweifelhaft wäre nur, ob man es mit einem Nitrotrijodäthylen, $C_2J_3(NO_2)$, oder mit einem Trijodvinylnitrit, $C_2J_3O.NO$, zu thun hat.

Nitrotrijodäthylen oder Trijodvinylnitrit.

Es ist auffallend, dass Berend ¹⁾, der die Substanz, wenn auch in unreinem Zustande, zuerst unter Händen gehabt hat, und ebenso Nef sie für unbeständig erklären. »Der Körper«, sagt Nef, »ist unbeständig und dissociirt im Exsiccator, schneller im Sonnenlichte, in Jod und Dijodacetyliden«. Meine Präparate haben sich im Exsiccator und im einfachen Standgefässe, im Dunkeln wie im zerstreuten Tageslichte stets dauernd haltbar erwiesen, wie auch die oben angeführte Analyse eines anderthalb Jahre alten Präparates zeigt. Bei starker, andauernder Belichtung färben sich die Krystalle, wie das die meisten Jodverbindungen thun, dunkler. Im Dunkeln aufgehobene Präparate zeigten selbst nach mehreren Monaten auch nicht Spuren des so intensiven Geruches von Dijodacetylen (identisch mit dem Nef'schen Dijodacetyliden). Selbst nach kurzem Erwärmen mit verdünnter alkoholischer Kaliumhydroxydlösung oder mit verdünnter

¹⁾ L. Berend, Ann. d. Chem. 135, 26 (1865).

alkoholischer Schwefelsäure fiel der Körper aus der Lösung auf Wasserzusatz wieder unverändert aus. Auch trat keine Veränderung auf, als eine Substanzprobe mit ätherischer Jodwasserstoffsäure drei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Ebenso wenig bildete sich beim Erwärmen mit Methylalkohol Methylnitrit, wie es die Nitrite höherer Alkohole beim Erwärmen mit Methylalkohol geben. Bei mehrfachem Abbrauchen mit Brom auf dem Wasserbade trat keine Veränderung ein; erst als eine Substanzprobe mit Brom im Rohre während einiger Stunden auf 100—110° erhitzt wurde, ging sie in Hexabromäthan über. Danach scheint mir, dass die bisher von mir vertretene Auffassung, die Substanz sei ein Nitrokörper, auch weiter aufrecht zu erhalten sei.

Dagegen könnte angeführt werden, dass die beim Erhitzen einer Substanzprobe mit concentrirter Kaliumhydroxydlösung erhaltene Lösung nach Ansäuern mit Essigsäure die Griess'sche Nitritreaction mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin giebt. Dieser Einwand ist aber nicht stichhaltig, da die Einwirkung des Kaliumhydroxyds unter völliger Zersetzung der Substanz, wobei sich Kaliumjodid, Kaliumjodat und Dijodacetylen bilden, vorsichgeht, sodass bindende Schlüsse auf die Constitution des Ausgangsmaterials nicht zu ziehen sind —, um so weniger, als auch Chlorpikrin und Nitromethan in gleicher Weise zersetzt, ebenfalls Nitrit geben. In der Hoffnung, die Frage durch eine Untersuchung der Reductionsproducte des Körpers (Aethylamin oder Ammoniak) endgültig lösen zu können, wurde die Reduction studirt.

Reduction des Nitrotrijodäthylens.

Eine alkoholische Lösung der gelben Krystalle blieb mit 4-procentigem Natriumamalgam bei Zimmertemperatur stehen, bis — nach etwa drei Tagen — Entfärbung eingetreten war. Die Lösung wurde destillirt, das Destillat mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, eingeengt und mit Platinchlorwasserstoffsäure gefällt. Es fiel, wie die Eigenschaften des Chlorhydrats und die Analyse des Platinsalzes zeigten, das reine Ammoniumsalz der Platinchlorwasserstoffsäure aus.

$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 43.9. Gef. Pt 43.4, 44.1.

Aber auch dies Resultat erweist nicht die Nitritformel der Substanz, da reines Nitroäthan, genau in gleicher Weise reducirt, ebenfalls nur Ammoniak liefert; die Analyse des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes ergab 44.0 pCt. Pt statt 43.9 pCt. Pt. Die Reduction des Nitrotrijodäthylens in saurer Lösung lieferte ebenfalls nur Ammoniak, sowohl, als Eisessig und Zinkstaub in der Hitze angewandt wurden, wie auch beim Stehenlassen einer alkoholischen Substanzlösung mit Zink und wenig Chlorwasserstoffsäure, und schliesslich beim Kochen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure.

An einem exacten Beweise für die Nitroformel fehlt es zur Zeit also noch. Da der Substanz aber die für Nitrite so charakteristische leichte Verseifbarkeit völlig fehlt, scheint die zuerst von H. Biltz gewählte Formel eines Nitrotrijodäthylens, $CJ_3:NO_2$ zur Zeit den Eigenschaften der Substanz am besten zu entsprechen.

Dinitrodijodäthylen.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Tetrajodäthylen wurde ein zweites Einwirkungsproduct beobachtet, für dessen Gewinnung sich nach vielen Versuchen die folgende Vorschrift am besten bewährt hat. 4 g Tetrajodäthylen wurden in 25 g schwach erwärmte rauchende Salpetersäure eingetragen und die Mischung auf einem siedenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln etwa fünfzehn Minuten erhitzt. Dann wurde mit Wasser schnell abgekühlt, die Lösung mit der abgeschiedenen Jodsäure in kaltes Wasser gegossen, die Masse mit Schwefligsäurelösung entfärbt und der gelbe Niederschlag abgesogen und gewaschen. Das Product wurde mit wenig Benzol gelöst und nach Zusatz von Ligroin, Fortkochen der Hauptmenge des Benzols, erneutem Ligroinzusatz und nochmaligem Einkochen aus der stark eingeeengten Lösung in mattgelben Krystallnadelchen gewonnen. Die Ausbeute beträgt bis zu 25 pCt., ist manchmal aber auch sehr gering, wie bei einer so energischen Reaction auch kaum anders zu erwarten ist. Bei niedriger Temperatur und Abkürzung der Erhitzungsdauer erhält man Nitrotrijodäthylen, bei einer Verlängerung und bei Verarbeitung grösserer Mengen fast ausschliesslich Jodsäure.

Der neue Körper schmilzt bei $68-69^{\circ}$. Er ist in Benzol, Aceton, Alkohol sehr leicht löslich, weniger in Ligroin. Er kann auch aus stark verdünnter Essigsäure, der man während des Auskrystallisirens zweckmässig von Zeit zu Zeit etwas Wasser zusetzt, umkrystallisirt werden. Eine Molekelgewichtsbestimmung wurde nach der Gefriermethode mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt; sie und die Analyse ergaben die Formel eines Dinitrodijodäthylens $NO_2.JC:CJ.NO_2$.

$C_2J_2N_2O_4$. Ber. C 6.5, J 68.6, N 7.6.

Gef. » 6.6, » 68.6, 68.4, » 7.7.

Molekelgewicht. Ber. 370. Gef. 355, 363, 365.

Die Krystalle sind orangegelbe, lang säulenförmige Krystalle, begrenzt durch die beiden Längspinakoide. Die Enden zeigen meist zwei Flächen der Orthodomenzone (Endfläche und Orthodoma), Monoklin (Dr. Stolley).

Dinitrodijodäthylen löst sich in verdünnter Kaliumhydroxydlösung unter Zersetzung zu einer gelben Lösung auf, aus der beim Ansäuern nichts ausfällt. Sehr energisch geht diese Zersetzung vor sich, wenn

Dinitrodijodäthylen in concentrirte, am besten schwach erwärmte Kaliumhydroxydlösung eingetragen wird; selbst bei federmesserspitzen grossen Proben Substanz tritt unter Feuererscheinung und Fortschleudern eines Theiles der Masse eine geradezu explosionsartige Zerlegung ein.

Dinitrodijodäthylen hält sich selbst im Dunkeln nur kürzere Zeit. Nach einigen Wochen sieht man Jodkryställchen an den Wandungen der Gefässe hochsublimirt und zwischen ihnen farblose, kleine Kryställchen, wahrscheinlich Dijodacetylen.

Versuche zur bequemeren Gewinnung der Nitrojodäthylene.

Um die Ausbeute zu verbessern, wurden Versuche angestellt durch Nitrirung von Nitrojodäthylen zum Dinitrokörper zu gelangen; doch ohne Erfolg; es wurde ein Theil des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen, der Rest war zersetzt. Auch durch Einwirkung von Silbernitrit auf Tetrajodäthylen gelang es nicht, Jodatome durch die Nitrogruppe zu ersetzen; es wurde vielmehr einfach Jod abgespalten und Silberjodid gebildet. Das daneben entstehende Dijodacetylen reagirte weiter auf Silbernitrit, wesentlich unter Bildung eines gelben, flockigen, unlöslichen Niederschlages, der aus einer schwach explosiven Verbindung von Acetylsilber und Silberjodid bestand. Ganz ähnliche, hellgelbe oder auch dunklere Substanzen wurden erhalten, als reines Dijodacetylen mit Silbernitrat oder Silberacetat in alkoholischer Lösung unter Rückfluss gekocht wurde, wobei Kohlenoxyd entwich. Ein samtschwarzer, reichlich Acetylsilber enthaltender Körper von grosser Explosivität bildete sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Dijodacetylen mit feuchtem Silberoxyd. Da es trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, einheitliche Producte zu erhalten, sondern je nach der Einwirkungszeit mehr oder weniger silberjodidreiche Mischproducte — bei langem Kochen fast reines Silberjodid — erhalten wurden, wurden diese Versuche abgebrochen.

Erwähnt seien noch Versuche, durch Behandeln von Dijodacetylen mit reinem Stickstoffdioxyd (NO_2) oder Stickstofftetroxyd (N_2O_4) unter Nitro-Addition zum Dinitrodijodäthylen zu gelangen. In allen Fällen wurde mit meist recht guter Ausbeute Nitrodijodäthylen gewonnen; so, als eine ätherische Jodlösung mit flüssigem Stickstofftetroxyd in der Kälte versetzt wurde, oder als Stickstoffdioxyd in siedende Dijodacetylen-Ligroönlösung eingeleitet wurde, oder als man Dijodacetylen in einer Stickstoffdioxydatmosphäre ohne Lösungsmittel stehen liess. Nur als festes Dijodacetylen in flüssiges Stickstofftetroxyd unter Eiskühlung eingetragen wurde, bildete sich binnen einer Stunde ein Gemisch von Nitrodijodäthylen und Dinitrodijodäthylen, das aber, wie schon frühere Erfahrungen gezeigt hatten, sich durch Umkrystallisiren nicht trennen liess. Der Schmelzpunkt solcher Gemische schwankte zwischen 85° und 92° ; eine bei $85-86^\circ$ schmelzende Probe zeigte bei der

Analyse einen Stickstoffgehalt von 4.4 pCt. (ber. Nitrotrijodäthylen: 3.1 pCt. N, Dinitrodijodäthylen: 7.6 N). Somit bleibt zur Darstellung des interessanten Dinitrodijodäthylens nur die oben erwähnte Methode der Einwirkung warmer, rauchender Salpetersäure auf Tetrajodäthylen.

Stickstofftetroxyd wirkt auf Tetrajodäthylen auch beimehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht ein; wird aber Tetrajodäthylen oder Dijodacetylen mit Stickstofftetroxyd im Rohre während einer Stunde auf etwa 90° erhitzt, so erhält man, neben reichlichen Mengen freien Jods, etwas reines Dinitrodijodäthylen. Jedenfalls hat sich zunächst auch Nitrotrijodäthylen gebildet, ist aber im weiteren Verlaufe der Reaction zerstört worden. Dem ganz entsprechend wird auch der Verlauf der zur Darstellung des Dinitrokörpers oben empfohlenen Nitrirung mit warmer, rauchender Salpetersäure sein; auch hier wird sich zunächst ein Gemisch von Mononitro- und Dinitro-Körper bilden, aus dem bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure der weniger widerstandsfähige Mononitrokörper, fortoxydirt wird. Auf jeden Fall entsteht der Dinitrokörper nicht durch weitere Nitrirung des Mononitrokörpers.

Die den beschriebenen Verbindungen entsprechenden Bromverbindungen, das Nitrotribromäthylen, $\text{CBr}_2\text{:CBr}\cdot\text{NO}_2$, und das Dinitrodibromäthylen, $\text{CBrNO}_2\text{:CBrNO}_2$, sind von R. Scholl¹⁾ bei der Destillation des Tribromtrinitroäthans aufgefunden worden; Ersteres stellt ein schweres, stechend riechendes Oel dar, Letzteres gelbliche Nadelchen, die bei 45° schmelzen. Ein Nitrotrichloräthylen ist von Hoch²⁾ aus Tetrachloräthylen mit Salpeterschwefelsäure erhalten worden, bedarf aber wohl noch einer näheren Untersuchung.

Kiel, Universitätslaborium.

349. Einar Billmann: Ueber die Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid.

(Eingegangen am 11. Juli.)

In einer früheren Abhandlung³⁾ habe ich neuerdings die Resultate einiger Untersuchungen über die Einwirkung von Aethylen und Allylalkohol auf Mercurisalze veröffentlicht; es werden dabei Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{HgX}$ und $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}\cdot\text{HgX}$ gebildet, worin X ein elektro-negatives Ion ist. Als ich mich nun einer Untersuchung der Einwirkung von Allylalkohol auf Wasserstoffplatinchlorid

¹⁾ R. Scholl, diese Berichte 31, 650, 651 (1898).

²⁾ K. Hoch, Journ. für pract. Chemie [2]. 6, 95 (1873).

³⁾ Diese Berichte 33, 1641.

und Kaliumplatochlorid zuwendete, fand ich, dass Allylkohol mit dem Ersten gar nicht zu reagiren scheint, es tritt sogar beim Kochen keine Reduction ein, während das Kaliumplatochlorid sehr leicht reagirte, und zwar unter Bildung einer Verbindung von derselben Art, wie Zeise's¹⁾ Platinsemiäthylensalze. S. M. Jörgensen²⁾, welcher neuerdings eine Mittheilung über diese Verbindungen gemacht hat, stellte mir mit der grössten Bereitwilligkeit das für die hier mitzuthellende Untersuchung nöthige Platinmaterial zur Verfügung; es sei mir erlaubt, ihm dafür herzlichst zu danken.

Birnbaum³⁾ hat schon 1868 die Einwirkung von Aethylen auf eine stark salzsaure Lösung von Wasserstoffplatochlorid untersucht und dabei gefunden, dass sich eine Flüssigkeit bildete, aus welcher durch Kaliumchlorid eine Verbindung $C_2H_4PtCl_2.KCl$ ausgeschieden wird; dieselbe war mit dem von Zeise (l. c.) weit früher durch passende Einwirkung von Aethylalkohol auf Wasserstoffplatinchlorid dargestellten Salze identisch. S. M. Jörgensen hat nun in der angeführten Abhandlung die interessante Geschichte der Verbindung mitgetheilt; ich beschränke mich daher darauf, daran zu erinnern, dass der Briefwechsel zwischen Berzelius und Magnus, welcher neuerdings durch Hjelt veröffentlicht worden ist⁴⁾, auch einen kleinen Beitrag zur Geschichte des Salzes enthält, das von Magnus in Berzelius' Laboratorium zu derselben Zeit studirt worden ist, zu welcher Zeise mit der Untersuchung in Kopenhagen beschäftigt war.

Wird eine Lösung von Kaliumplatochlorid in Wasser mit Allylkohol in Ueberschuss versetzt, so tritt, wenn die Mischung erhitzt wird, bald eine Reaction ein, welche sich dadurch äussert, dass die anfangs rothe Auflösung sich lichtgelb färbt. Binnen wenigen Minuten ist die Reaction beendigt, und die Lösung giebt nun mit einer wässrigen Lösung von Platodiaminchlorid einen Niederschlag, welcher eine rein gelbe Farbe hat und somit kein Magnus-Salz ist; selbst unter dem Mikroskop lässt sich keine Spur des Letzteren in dem Niederschlage entdecken, woraus hervorgeht, dass das Kaliumplatochlorid vollständig umgebildet worden ist.

Die Reaction zwischen Kaliumplatochlorid und Allylkohol ist nicht von einer Platinabscheidung begleitet; es bildet sich zwar ein kleiner, schwarzer Niederschlag; aber bei einem Versuche mit 5 g Kaliumplatochlorid wog der Niederschlag, welcher abfiltrirt, gewaschen und geglüht wurde, nur 0,0024 g und das Filtrat schied beim Kochen kein weiteres Platin ab. Die Platinabscheidung muss somit von einer

¹⁾ Pogg. Ann. 21, 497.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. XXIV, 153. ³⁾ Ann. d. Chem. 145, 67.

⁴⁾ Aus Jul. Berzelius' und Gustav Magnus' Briefwechsel in den Jahren 1828—1847, S. 22, 49, 50.

kleinen Verunreinigung in den benutzten Präparaten herrühren. Ich habe bei dieser wie auch bei meinen früheren Untersuchungen über Allylalkohol Kahlbaum's Allylalkohol I benutzt, und derselbe hat sich immer als ein vorzügliches Präparat bewährt. Nimmt man nun an, dass die Reaction unter Bildung einer mit Zeise's Kaliumsalz analogen Verbindung vor sich geht, dann wird der Process den folgenden Verlauf nehmen.



und wenn es mir auch nicht gelungen ist, das primär gebildete Product zu isoliren, so dürfte doch aus Nachfolgendem hervorgehen, dass der Process auf die angeführte Weise stattfinden muss.

Wird das Reactionsgemisch bei gewöhnlichen Temperaturen verdunstet, dann erhält man dunkelgelbe Krystalle; sie sind aber so leicht löslich, dass es nicht gelingt dieselben in analysenreinem Zustande zu erhalten, wenn man nicht mit sehr grossen Quantitäten Platin arbeitet. Ich fand indessen dazu keine Veranlassung, weil ich die Anwesenheit der Verbindung auf andere Weise nachweisen konnte.

Wird das Reactionsgemisch mit viel Alkohol gefällt, dann erhält man einen weissen Niederschlag, welcher aus Chlorkalium besteht; ein Gemisch, welches durch Einwirkung von Allylalkohol auf 1.92 g Kaliumplatochlorid und 5 ccm Wasser gebildet war, gab auf diese Weise ca. 0.30 g Chlorkalium, während die angegebene Gleichung 0.295 g erfordert. Das Filtrat von dem Chlorkalium wurde beim Eindampfen zersetzt.

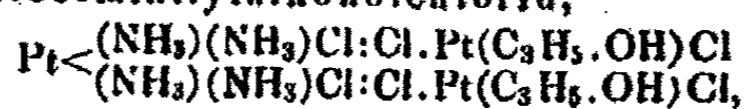
Das Kaliumsalz liess sich auch nicht gewinnen durch Eindampfen des Reactionsgemisches zur Trockne, Extraction mit Alkohol und Verdunsten der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Sie hinterliess nur einen nicht krystallisirbaren Syrup.

Ich war also genöthigt, schwerer lösliche Salze der bei der Reaction gebildeten Säure darzustellen; dies gelang nicht durch Verwendung einer Reihe gewöhnlicher Metallsalze. Dagegen habe ich das Platodiamminsalz auf folgende Weise dargestellt.

5 g Kaliumplatochlorid werden in 15 ccm warmem Wasser gelöst; die Lösung wird mit 3 ccm Allylalkohol versetzt und einige Minuten zum Sieden erhitzt. Sie wird dann von einer Spur Platin abgossen und nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur mit einer Lösung von 21 g Platodiamminchlorid in 5 ccm lauwarmem Wasser versetzt. Binnen wenigen Secunden geseht die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Durch Kühlung in Eiswasser wird die Menge des Niederschlages bedeutend gesteigert. Die Krystalle werden nun abfiltrirt, mit eiskaltem Wasser, 50-procentigem Alkohol, absolutem Alkohol und Aether gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 4.1 g.

Die Mutterlauge ist gelb gefärbt; sie wird durch viel Alkohol gefällt; der Niederschlag ist aber fast reines Kaliumchlorid.

Die auf die angeführte Weise dargestellte Verbindung ist Platodiamminplatosemiallylalkoholchlorid,



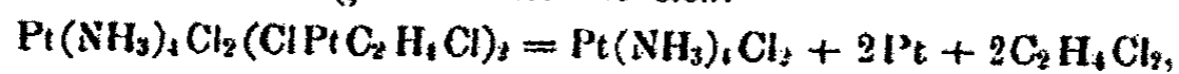
wie sowohl aus den Analysen, als auch aus den Eigenschaften des Salzes hervorgeht.

0.1327 g Sbst.: 0.0790 g Pt. — 0.2314 g Sbst. (Schmelzen mit Soda und Titrieren nach Volhard) entsprachen 14,7 cem Silbernitratlösung, von welcher 100 cem 1.0203 g Silber enthielten. — 0.2181 g Sbst.: 0.0549 g CO₂.

Pt(NH₃)₄Cl₂ Pt₂(C₃H₅.OH)₂Cl₂. Ber. Pt 59.57, Cl 21.69, C 7.33.

Gef. » 59.53, » 21.82, » 7.02.

Auf diese Weise wird das Platodiamminplatosemiallylalkoholchlorid als ein strohgelbes Krystallpulver gewonnen, welches unter dem Mikroskop als verfilzte Nadeln erscheint. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, leichter in warmem als in kaltem; durch Kochen zersetzt sich aber die wässrige Lösung und wird metallisches Platin gefällt. Bei der analogen Aethylenverbindung geht der Process, wie es von S. M. Jørgensen (l. c. 166) nachgewiesen worden ist, im Wesentlichen auf folgende Weise vor sich:



wonach $\frac{2}{3}$ der Platiummenge abgeschieden wird. Beim Kochen der Allylalkoholverbindung schied sich aber nur $\frac{3}{4}$ der hiernach erwarteten Platiummenge, also $\frac{1}{2}$ der Gesamtmenge ab. Die unten angeführten Mengen Platodiamminplatosemiallylalkoholchlorid wurden mit ca. 20 cem Wasser auf einer Asbestscheibe gekocht. Das ausgeschiedene Platin, welches mit etwas Magnus-Salz verunreinigt war, wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, geglüht und gewogen.

1. 0.5911 g Sbst.: 0.1776 g Pt = 30.05 pCt. — 2. 0.4690 g Sbst.: 0.1462 g Pt = 31.17 pCt. — 3. 0.2462 g Sbst.: 0.0777 g Pt = 31.56 pCt.

Es wurde ausserdem gefunden, dass durch anhaltendes Kochen unter erneuertem Zusatz von Wasser: 4. 0.4579 g Sbst.: 0.1771 g Pt = 38.68 pCt. gaben.

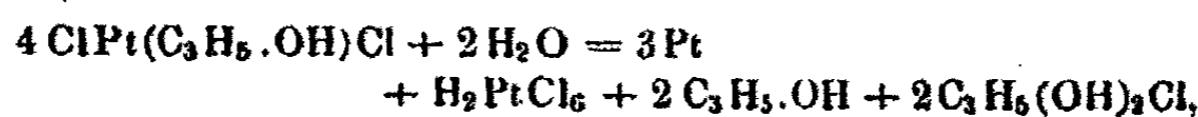
Da das Platodiamminplatosemiallylalkoholchlorid 59.57 pCt. Platin enthält, sieht man, dass die ausgeschiedene Platiummenge ein wenig mehr als die Hälfte der Gesamtmenge beträgt; bei dem Versuch 4 ist der Unterschied jedoch ziemlich gross; das Platin schien aber auch hier mit grösseren Mengen Magnus-Salz vermischt zu sein.

Das Filtrat von dem in Versuch 1 und 2 ausgeschiedenen Platin wurde mit Kaliumplatochlorid gefällt, und gab dabei 0.3442 resp. 0.2460 g Magnus-Salz, woraus sich 19.00 resp. 17.05 pCt. der Platiummenge als Platodiamminchlorid berechnet, während eine mit der von S. M. Jørgensen bei der Aethylenverbindung nachgewiesene

analoge Reaction $\frac{1}{3}$ der Platinmenge, also 19.86 pCt., in diesem Zustande erfordern würde.

Das Platodiamminplatosemiäthylalkoholchlorid kann aus schwacher Salzsäure umkrystallisirt werden, wird aber dabei zum Theil in Magnus-Salz verwandelt. Durch Kochen mit Salzsäure tritt eine Ausscheidung von Magnus-Salz bald ein. Dieses stimmt mit dem Verhalten der Aethylenverbindung überein, welche in salzsaurer Lösung im Lichte bei gewöhnlicher Temperatur Magnus-Salz ausscheidet.

Dass durch das Kochen mit Wasser annähernd $\frac{3}{4}$ der berechneten Platinmenge gefällt wird, lässt sich vielleicht auf die folgende Weise erklären: Das Salz wird erst in Platodiamminchlorid $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ und den Rest $2\text{ClPt}(\text{C}_3\text{H}_5.\text{OH})\text{Cl}$ zerlegt, und dieser Rest reagirt dann, indem



also unter Addition von Cl.OH an Allylalkohol. In Wirklichkeit reagirt ja Allylalkohol auf diese Weise mit Chlorwasser. Das gebildete Wasserstoffplatinchlorid würde dann mit überschüssigem Platodiamminchlorid Magnus-Salz und Platindiamminchlorid bilden; verschiedene Verhältnisse deuteten auch auf eine solche Bildung von Platindiamminchlorid hin, es gelang mir aber leider nicht, die Schwierigkeiten bei dem analytischen Nachweis desselben zu überwinden.

Wird die Lösung von Kaliumplatosemiäthylalkoholchlorid, welche man durch Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid erhält, mit Ammoniakwasser behandelt, dann giebt sie, nach Uebersättigen mit Salzsäure und Zusatz von Kaliumplatochlorid, Mischungen von einem dunkelrothen Salze mit Magnus-Salz; wird das Behandeln mit Ammoniak genügend lange fortgesetzt, so wird nur Magnus-Salz gefällt (0.1827 g des Niederschlages gab 0.1195 g Pt = 65.4 pCt.; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4$ enthält 65 pCt. Pt). Der rothe Niederschlag ist wohl eine Verbindung, welche gleichzeitig Allylalkohol und Ammoniak in dem elektropositiven Reste enthält.

Mit Alkaloidsalzen giebt die Lösung von Kaliumplatosemiäthylalkoholchlorid schwerlösliche oder unlösliche Niederschläge. Das Cinchoninsalz, ein blassgelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, hat die Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}[\text{HCl}_2\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_5.\text{OH})\text{Cl}]_2$.

0.2734 g Sbst.: 0.1063 g Pt.

Ber. Pt 38.42. Gef. Pt 38.88.

In der schon citirten Abhandlung hat S. M. Jörgensen nachgewiesen, dass Zeise's Kaliumsalz, Kaliumplatosemiäthylchlorid, $\text{KCl}_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})\text{H}_2\text{O}$, und das Kaliumsalz von Cossa's Säure, Kalium-

platosemiaminchlorid, $KCl_2Pt(NH_3Cl)H_2O$, vollständig analoge Verbindungen sind, welche Uebereinstimmungen sowohl in der Krystallform als auch in den chemischen Eigenschaften zeigen. Auf der anderen Seite sind aber die Olefinverbindungen des Platins mit den Olefinverbindungen des Quecksilbers, wie diese aus den Arbeiten von Hofmann und Sand¹⁾ und von mir (l. c.) bekannt sind, eng verknüpft. Sie sind alle als Verbindungen derselben Art, wie die Metallammoniakverbindungen, aufzufassen. Dagegen kann man über die Constitution der complicirten Verbindungen, über welche Denigés in den letzten Jahren eine Reihe Mittheilungen in den Comptes rendus gemacht hat, sich noch keine begründete Meinung bilden.

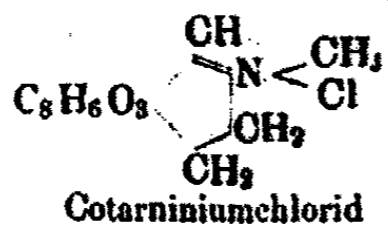
Die Platosemiallylkoholverbindungen enthalten, wenn die hier angenommene Constitution die rechte ist, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Ob indessen eine Spaltung bei Verbindungen dieser Art möglich sein wird, ist wohl zweifelhaft, da dieselben vielleicht nicht genügend stabil sind. Dasselbe gilt wohl auch für die Allyloxymercuriverbindungen. Bei diesen habe ich (l. c. 1653), um zwischen zwei Constitutionsformeln wählen zu können, eine Spaltung mit Hilfe der Rechtsweinsäure versucht, aber ohne Erfolg. Ich glaubte damals hieraus schliessen zu dürfen, dass das Molekül symmetrisch sei, möchte nun aber lieber den folgenden, auf derselben Stelle stehenden Satz hervorheben: Erst weitere Untersuchungen können indessen die Constitution mit Sicherheit feststellen.

Kopenhagen, 11. Juli 1900. Chem. Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

350. A. Hantzsch und M. Kalb: Cotarnincyanid als Pseudosalz.

(Eingegangen am 7. Juli.)

Diazoniumsalze und Cotarninsalze besitzen, worauf wir schon früher²⁾ hinwiesen, sowohl in formeller als auch in reeller Hinsicht mehrfache Analogien, die sich darauf zurückführen lassen, dass in beiden der Ammoniumstickstoff bei Abwesenheit von Wasserstoffatomen eine mehrfache Bindung enthält:



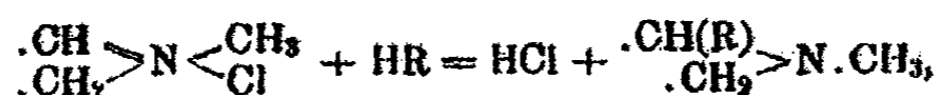
¹⁾ Diese Berichte 33, 1340, 1353, 1358.

²⁾ Diese Berichte 32, 3131.

So haben wir bereits das durch Cyankalium gebildete Cotarnin-
cyanid nicht als echtes Ammoniumcyanid von der unten folgenden
Formel 1, sondern wegen seiner von den echten Salzen abweichenden
Eigenschaften als ein Pseudosalz von der Formel 2 angesehen, welches
also das Cyan nicht am Stickstoff, sondern am Kohlenstoff gebunden
enthält.



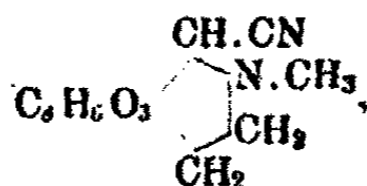
Die inzwischen erschienene, interessante Arbeit von Freund ¹⁾
weist nun einerseits verschiedene Analogien des Cotarnin-
cyanids mit echten Salzen, andererseits aber auch verschiedene Reaktionen der
Cotarniniumsalze auf, bei denen, ganz ähnlich dem Uebergang der
Diazoniumsalze in Syndiazokörper, die neu eintretende Gruppe nicht
am Ammoniumstickstoff fixirt wird, sondern unter Lösung der Doppel-
bindung sich am Kohlenstoff festsetzt:



sodass nach Freund für das Cotarnin-
cyanid die Wahl zwischen
beiden »tautomeren« Formeln noch unentschieden bleibt.

Mit Genehmigung des Hrn. Freund, für die wir demselben
bestens danken, ist das Cotarnin-
cyanid von uns in derselben Weise
untersucht worden, wie die Syndiazocyanide. Nach diesen Ergeb-
nissen ist auch das Cotarnin-
cyanid unzweifelhaft ein Pseudosalz mit
Tendenz zur Ionisationsisomerie, also zur Bildung von Ionen des
Cotarniniumcyanids in wässriger Lösung.

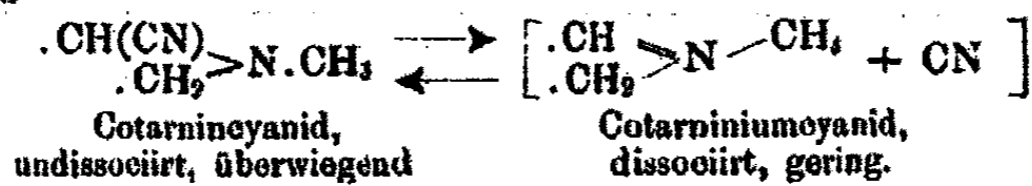
Cotarnin-
cyanid besitzt also nach unserer Ansicht als solches un-
zweifelhaft die Formel eines organischen Cyanids,



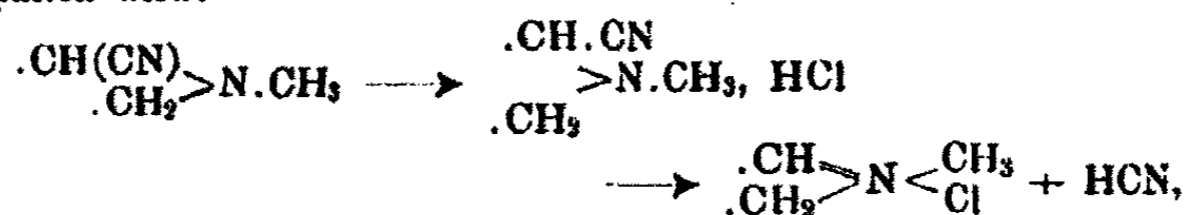
und löst sich deshalb, wie die Syndiazocyanide, in indifferenten Lösungs-
mitteln, wie Benzol und Ligroin (was echte Ammoniumcyanide nicht
thun), und nur sehr schwer in Wasser. Umgekehrt sollte das echte
Salz, das Cotarniniumcyanid, ein echtes, wasserlösliches, völlig dissoci-
irtes und nur untergeordnet hydrolysirtes Salz vom Verhalten des Cyan-
kaliums sein, zumal die Cotarninbase nach unseren früheren Messungen
sehr stark ist.

¹⁾ Diese Berichte 33, 380.

Die reelle Verbindung ist aber in wässriger Lösung nur zum kleinsten Theile ionisirt; die Lösung besteht demnach aus folgendem Gleichgewicht:



Dieser geringe dissociirte Antheil, bzw. diese geringe Ionisations-tendenz genügt aber, wie bei den Syndiazocyaniden, um die von Freund nachgewiesenen Ionenreactionen, z. B. die Fällbarkeit des Cyans durch Silbernitrat und den Uebergang in Cotarniniumsalze und Blausäure durch Mineralsäuren hervorzubringen. Und wenn das Cotarnincyanid viel leichter Blausäure abspaltet, als Syndiazocyanide von ähnlicher Ionisationstendenz, so wird dies dadurch erklärlich, dass das Cotarnincyanid gleichzeitig auch ein alicyclisches Amin ist, das als solches leicht Salzsäure addiren und dann secundär Blausäure abspalten wird:



während Syndiazocyanide als Azokörper viel indifferenter gegen Blausäure sein müssen.

Cotarnincyanid ist gleich den Syndiazocyaniden in absolut alkoholischer Lösung kaum und selbst in wässrig-alkoholischer Lösung nur sehr wenig zu Cotarniniumcyanid ionisirt, wie der Vergleich mit Cyankalium als einem echten Salz besonders deutlich erkennen lässt.

Kaliumcyanid bei 25° in absol. Alkohol bei v_{198} : $\mu = 27.6$.

Cotarnincyanid » » » » » » » » : $\mu = 0.27$.

Kaliumcyanid bei 25° in 50-procentigem Alkohol bei v_{196} : $\mu = 45.9$.

Cotarnincyanid » » » » » » » » : $\mu = 2.2$.

(nach Abzug des Wasserwerthes): $\mu = 1.8$.

Der verwendete Alkohol besass die spezifische Leitfähigkeit $s = 0.1 \times 10^{-10}$ bei 25°.

Aus diesen Messungen geht hervor, dass das Cotarnincyanid an sich kein Salz ist; es wird von dem nur wenig dissociirend wirkenden Alkohol fast total als organische Verbindung gelöst und nur in minimaler Menge gleichzeitig zu dem echten Salze isomerisirt und als solches ionisirt. Rein wässrige Lösungen von Cotarnincyanid zeigen dagegen auf's Deutlichste das Vorhandensein einer gewissen Menge des ionisirten echten Salzes, des Cotarniniumcyanids, an.

Diese sehr eigenartigen Leitfähigkeitsverhältnisse können nur durch die Auffassung erklärt werden, dass das undissociirte »Pseudo-

salz durch das Wasser, ähnlich gewissen Pseudosäuren, z. B. der Violursäure, gleichzeitig isomerisirt und ionisirt wird.

Cotarnincyanid sollte als echtes organisches Cyanid in wässriger Lösung ebenso wenig leiten, als in der alkoholischen Lösung; Cotarniniumcyanid sollte umgekehrt als echtes Salz etwa gleich dissociirt sein, wie Cotarniniumchlorid, für das gefunden wurde:

Cotarniniumchlorid bei v_{1024} und 0° : $\mu = 53.4$.
 » » » 25° : $\mu = 96.9$.

welche Werthe sich unter Berücksichtigung der Hydrolyse ähnlich wie für Cyankalium im Vergleich mit Chlorkalium, für Cotarniniumcyanid noch um einige Einheiten erhöhen dürften, sodass man annehmen könnte:

Cotarniniumcyanid bei v_{1024} und 0° : ber. $\mu = \text{ca. } 55$.
 » » » 25° : » $\mu = \text{ca. } 100$.

Thatsächlich ergaben sich folgende Leitfähigkeiten, die wegen der geringen Löslichkeit des Cotarnincyanids in Wasser nur bei grossen Verdünnungen bestimmt werden konnten.

Cotarnincyanid bei v_{1024} und 0° : gef. $\mu = 7.0$.
 » » » 25° : » $\mu = 26.1$.

Hiernach sind also bei 0° rund 87 pCt. und bei 25° rund 74 pCt. des Cotarnincyanids als unverändertes, undissociirtes Pseudosalz gelöst, während nur rund 13, bezw. 26 pCt. in Form der Ionen des Cotarniniumcyanids vorhanden sind.

Ferner ist mit steigender Temperatur die Menge des dissociirten Antheils sehr stark gewachsen. Dies gab Anlass zu den folgenden Messungen bei verschiedenen Temperaturen:

Cotarnincyanid bei v_{1024} zwischen $0-40^\circ$.

| t | 0° | 5° | 10° | 15° | 20° | 25° | 35° | 40° |
|----------------------------------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| " (nach Abzug des Wasserwerthes) | 7.0 | 9.5 | 12.2 | 15.2 | 20.4 | 26.1 | 38.1 | 48.4 |

Wie man sieht, wächst die Leitfähigkeit, also der dissociirte Antheil, mit der Temperatur äusserst stark; es wird also aus dem undissociirten Pseudosalz bei steigender Temperatur sehr viel mehr echtes, dissociirtes Salz erzeugt, ganz entsprechend dem Verhalten der Violursäure¹⁾, die mit steigender Temperatur ebenfalls abnorm stark steigende Leitfähigkeiten aufweist. Im Einklang damit steht die Beobachtung, dass eine Cotarnincyanidlösung von v_{1024} beim Erwärmen die deutlich gelbe Färbung der echten, ionisirten Cotarniniumsalze in Folge stark vermehrter Bildung von jonisiertem Cotarniniumcyanid annimmt und dieselbe beim Erkalten wieder nahezu völlig verliert. Wie bei der Violursäure erhält man deshalb auch hier abnorm hohe und mit der Temperatur stark steigende

¹⁾ Diese Berichte 32, 1740.

Temperaturcoefficienten (β), wenn man dieselben nach der Formel

$$\beta = \frac{\mu_{40} - \mu_0}{\mu_0 \cdot t} \text{ berechnet. Es ergibt sich}$$

| | | | | | | |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0-5° | 0-10° | 0-15° | 0-20° | 0-25° | 0-35° | 0-40° |
| $\beta = 0.0714$ | 0.0743 | 0.0781 | 0.0957 | 0.1091 | 0.1269 | 0.1465 |

Echte Salze besitzen bekanntlich zwischen 0° und 40° den sehr viel kleineren, fast constanten Temperaturcoefficienten von 0.02.

Die obigen Messungen werden bei noch höheren Temperaturen allerdings ungenau, denn die Lösungen beginnen alsdann nach Blausäure zu riechen, erleiden demnach eine gewisse Zersetzung. Dasselbe ist jedoch bis zu 40° nicht merklich, da bis dahin beim Abkühlen der Lösungen die ursprünglichen Leitfähigkeitswerthe mit ganz geringen Abweichungen zurückerhalten werden.

Auf 60° erhitze Lösungen zeigten dagegen beim Erkalten nicht die ursprünglichen Werthe (μ_1), sondern viel höhere Werthe (μ_2):

| | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|-------|
| | 35° | 40° | 45° | 50° | 55° | 60° |
| μ_1 | 38.1 | 48.4 | 61.4 | 74.3 | 88.0 | 102.0 |
| μ_2 | 52.8 | 62.5 | 70.2 | 80.4 | 91.0 | 102.0 |

zweifellos deshalb, weil aus dem wenig leitenden Cyanid gewisse Mengen der sehr gut leitenden Cotarninbase gebildet werden.

Dem raschen Leitfähigkeitszuwachs entspricht auch die rasche Löslichkeitszunahme, die danach also durch zunehmende Bildung des echten, wasserlöslichen Cotarniniumcyanids zu erklären ist. Möglicherweise ist Letzteres in einer siedenden, wässrigen Lösung ausschliesslich vorhanden, was sich leider wegen der schon bei niedrigen Temperaturen störenden Zersetzung in Cotarnin und Blausäure nicht experimentell exact prüfen lässt.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch constatirt, dass die etwa 90° heisse, wässrige Lösung deutlich alkalisch reagirt und diese Reaction, natürlich viel schwächer, dann auch beim Erkalten auf 0° beibehält; ebenso bekommt man eine deutlich alkalische Reaction, wenn man überschüssiges Cotarnincyanid bei Zimmertemperatur in Leitfähigkeitswasser einträgt, das mit einer Spur empfindlicher Lakmustrinctur versetzt ist, oder wenn man die alkalische Cyanidlösung auf Lakmuspapier mit Wasser zusammenbringt.

Messungen des Systems (Cotarninchlorid + KCN \rightarrow Cotarnincyanid + KCl) ergaben nach Subtraction des Chlorkaliumwerthes nicht unerheblich geringere Leitfähigkeitswerthe für Cotarnincyanid. Gefunden wurde nämlich als stationärer Endwerth:

| | | |
|--|------|-------|
| | I. | II. |
| (Cotarnincyanid + KCl) bei v_{1024} und 0° | 81.6 | 82.1, |

wodurch nach Abzug von Chlorkalium = 76.3 sich für Cotarnincyanid ergeben würde $\mu_{1024} = 5.3$ bzw. 5.8, während in der rein wässrigen Lösung $\mu_{1024} = 7.0$ gefunden wurde.

Es wurde aber constatirt, dass eine Lösung von Cotarnineyanid nach Zusatz von 1 Mol. Chlorkalium ihre Leitfähigkeit um denselben, für die starke Verdünnung relativ grossen Betrag verminderte. Hierdurch wird angedeutet, dass Pseudosalze durch andere, auch nicht gleichionige Elektrolyte einen viel stärkeren Leitfähigkeitsrückgang erfahren, als echte Salze, was freilich durch eingehendere Versuche noch zu bestätigen wäre.

Die Lösung des Cotarnineyanids wird schon durch Einleiten einiger Blasen von Kohlendioxyd erheblich verändert: es tritt bald eine deutliche Gelbfärbung ein und die Leitfähigkeit nimmt stark zu, was auf Bildung von Cotarniniumcarbonat aus undissociirtem, nicht leitendem Cotarnineyanid zurückzuführen ist.

Vielleicht hängt es damit zusammen, dass die Leitfähigkeit einer aus Cotarnin und reiner Blausäure bereiteten Cotarnineyanidlösung stets um etwa 4 Einheiten grösser ausfiel, als die direct aus dem Cyanid bereitete Lösung.

Sehr bemerkenswerth ist aber schliesslich folgende Beobachtung: Während aus den Mischungen (Diazoniumchloride + Cyankalium) in wässriger und alkoholischer Lösung, ebenso aus (Cotarniniumchlorid + Cyankalium) in alkoholischer Lösung und auch in wässriger Lösung bei 25° sofort der stabile Endzustand hergestellt, also augenblicklich der constante Endwerth der Leitfähigkeit erreicht wird, zeigt das System Cotarniniumchlorid + Cyankalium in wässriger Lösung bei 0° unmittelbar nach dem Vermischen der Lösungen eine erheblich grössere Leitfähigkeit, die erst allmählich auf den constanten Endwerth sinkt.

Von 6 Versuchen mit gesondert dargestellten Lösungen, welche eine gute Uebereinstimmung zeigten, seien nur folgende angeführt:

Cotarninchlorid + KCN \rightarrow Cotarnineyanid + KCl bei v_{1024} und 0°.

| Zeit | 0 | 2 | 5 | 10 | 30 | 60 | 180 Min. |
|------|------|------|------|------|------|------|----------|
| I. | 88.8 | 86.4 | 86.0 | 85.6 | 83.0 | 82.3 | 81.6 |
| II. | 90.0 | 88.6 | 87.5 | 86.9 | 83.9 | 82.1 | — |
| III. | 89.8 | 88.2 | 87.1 | 84.6 | 82.9 | 81.9 | — |

Zieht man hiervon den Werth für Kaliumchlorid = 76.3 ab, so bleibt für das Cotarnineyanid ein

Anfangswerth von I = 12.5; II = 13.7; III = 13.5 und
ein Endwerth » I = 5.3; II = 5.8; III = 5.6.

Es findet also ein Rückgang der Leitfähigkeit um 7.2 bzw. 7.9 Einheiten statt. Dass dies kein Beobachtungs- bzw. Temperatur-Fehler ist, geht auch daraus hervor, dass, wie bereits erwähnt wurde, die Leitfähigkeit bei 25° und in anderen, chemisch nicht veränderlichen Systemen auch bei 0° sehr rasch constant wurde.

Dieses langsame Sinken der Leitfähigkeit auf den constanten Endwerth bei 0° kann auch hier nur analog der Umwandlung der echten Farbstoffammoniumcyanide in die Pseudoammoniumcyanide erklärt werden: im Anfang ist, durch Reaction des echten Ammoniumchlorids mit dem Cyankalium, noch etwas mehr dissociirtes, leitendes Cotarniniumcyanid vorhanden, welches erst allmählich auf die dem stabilen Gleichgewichtszustand entsprechende, geringere Menge zurückgeht, sich also in einer messbaren Zeit zu Cotarnincyanid isomerisirt, entsprechend den langsamen Umlagerungen vieler anderer Ammoniumcyanide zu den Pseudoammoniumcyaniden (Pseudosalzen). Bei 25° erfolgt die Umlagerung, entsprechend der sofortigen Constanz des μ -Werthes so rasch, dass sie messend nicht mehr zu verfolgen ist.

Wir fügen noch hinzu, dass nach den Untersuchungen von Stock¹⁾ das Methylphenylhydrocyanauramin sich dem Cotarnincyanid ganz ähnlich verhält; auch für Ersteres wird in Lösung aus rein chemischen Gründen ein Gleichgewichtszustand zwischen dissociirtem Ammoniumcyanid und undissociirtem, organischem Cyanid angenommen.

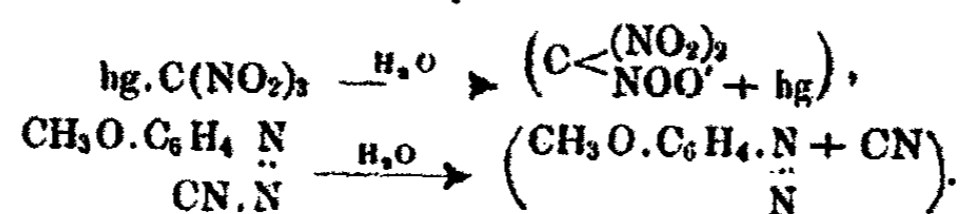
Aus den Beobachtungen über Syndiazocyanide und Cotarnincyanid, sowie denjenigen von Ley über Quecksilbernitroform lässt sich eine allgemeine Charakteristik von »Pseudosalzen« geben.

Pseudosalze sind als echte, organische Verbindungen auch in indifferenten organischen Lösungsmitteln löslich, also nicht nur in Alkohol, Aether, Pyridin, sondern namentlich auch in Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroin, Chloroform). Beispiele: Quecksilbernitroform, Syndiazocyanide, Cotarnincyanid.

In den dissociirend wirkenden Lösungsmitteln vom Wassertypus, hauptsächlich aber in Wasser selbst, isomerisiren sie sich, aber nur unter gleichzeitiger Ionisation mehr oder minder vollständig zu den strukturverschiedenen Ionen der im festen Zustande nicht beständigen, echten Salze. Der aus der Leitfähigkeit zu ermittelnde Dissociationsgrad giebt somit (in verdünnten wässrigen Lösungen) gleichzeitig auch den Ionisationsgrad an.

Der Umfang dieser chemischen Veränderung schwankt bei den Pseudosalzen in ähnlich weiten Gruppen, wie bei den Pseudosäuren.

Totale oder weitgehende Isomerisation findet statt z. B. nach Ley beim Quecksilbernitroform, ausserdem beim Anisol- und Pseudocumol-Syndiazocyanid, die also in wässriger Lösung fast nur aus den Ionen der echten Salze bestehen. Beispiele:



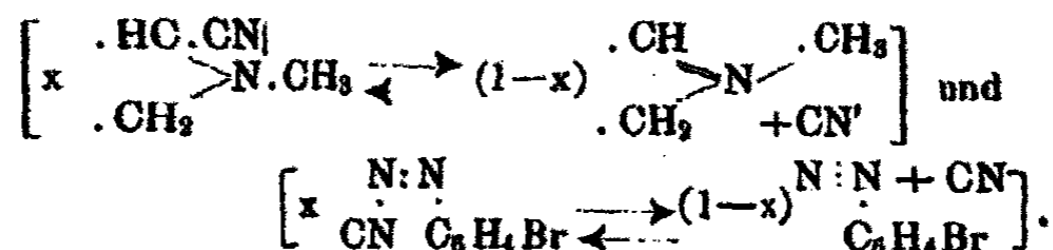
¹⁾ Diese Berichte 33, 319.

ganz analog wie von den Pseudosäuren das Nitroform sich fast total zu Isonitroform-Ionen umwandelt.

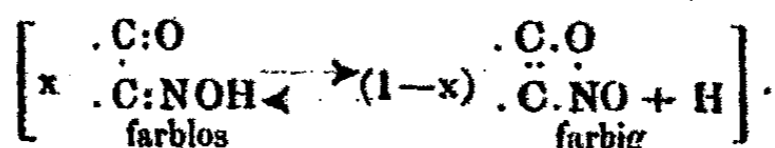


Im Gegensatz dazu findet z. B. keine, bzw. keine merkbare Veränderung (Isomerisation) statt bei gewissen, halogenreichen Diazo-cyaniden, die also auch in wässriger Lösung (fast) nur aus undissoziiertem Pseudosalz bestehen, z. B. beim Dibrom- und Tribrom-Syndiazo-cyanid — analog dem Verhalten mancher Pseudosäuren, z. B. der Aethylnitroisäure, die in wässriger Lösung fast nur in der gewöhnlichen Oximform $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{N.OH} \end{array}$ vorhanden ist und sich erst durch Alkalien zu den Salzen der echten, farbigen Säure isomerisirt.

Verbindungsglieder zwischen diesen beiden extremen Fällen bilden gewisse Pseudosalze, z. B. das Cotarnincyanid und die *p*-Chlor- und *p*-Brom-Syndiazo-cyanide, bei welchen eine partielle Isomerisation stattfindet. Die wässrige Lösung stellt dann einen Gleichgewichtszustand zwischen mehr oder minder viel undissoziiertem Pseudosalz und den Ionen des echten, dissociierten Salzes her:



Dem entspricht bei den Pseudosäuren das Verhalten der Violursäure, die in wässriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen undissoziiert, farblos, Violursäure und den Ionen der in freiem Zustand unbekannt, farbigen, echten Violursäure darstellt:



Dieses Gleichgewicht ist in beiden Fällen mit der Temperatur sehr stark veränderlich: derartige Pseudosäuren und Pseudosalze zeigen also abnorm stark wachsende Temperaturcoefficienten (bzw. Affinitätsconstanten) — und zwar stets in dem Sinne, dass mit steigender Temperatur die Isomerisation des Pseudosalzes zu den Ionen des echten Salzes stark zunimmt.

851. Julius Tafel: Ueber die elektrolytische Reduction schwer reducirbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung.
 (Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 9. Juli.)

Die elektrolytische Reduction in schwefelsaurer Lösung bietet dem Chemiker als präparative Methode ganz besondere Vorzüge, weil bei ihr der Reactionsmasse, ausser Schwefelsäure, kein Reagens beigemischt werden muss und die Schwefelsäure zu den Substanzen gehört, welche wir am leichtesten und vollständigsten aus einer Lösung entfernen können.

Ich habe daher, nachdem mir die elektrolytische Methode zuerst am Strychnin einen vorher vergeblich gesuchten Reductionserfolg aufgewiesen hatte¹⁾, eine eingehende Untersuchung über die besten Bedingungen, unter welchen das Verfahren Verwendung finden könne und dann über die Grenze seiner Anwendbarkeit unternommen²⁾.

Für diese Untersuchung war es mir werthvoll, ein Mittel zu besitzen, um das Eintreten oder Nichteintreten einer Reduction beim Stromdurchgang zu beobachten, ohne das jedesmalige Reductionsproduct isoliren zu müssen. Es kann dies dadurch geschehen, dass man die Wasserstoffmenge, welche aus dem Kathodenraum der Reductions-Versuchszelle entweicht, mit derjenigen vergleicht, welche in einem nur mit Schwefelsäure gefüllten Apparate entwickelt wird, durch welchen derselbe Strom fiesst³⁾.

Die Differenz zwischen diesen Wasserstoffvolumen bedeutet nämlich die Menge des in der betreffenden Zeit zur Reduction verbrauchten Wasserstoffs. Um die Vergleichung praktisch zu ermöglichen, handelt es sich darum, den Kathodenraum gasdicht abzuschliessen. Ich habe gefunden, dass dies in der einfachsten Weise geschehen kann, wenn man als solchen eine poröse Thon- oder Porzellan-Zelle gewöhnlicher Form verwendet, diese mit einem Gummistopfen verschliesst und nur

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 285.

²⁾ Vgl. diese Berichte 32, 68; 3194 und 3206.

³⁾ Vor 9 Jahren hat Karl Elbs (Journ. f. pract. Chem. 43, 39) die Messung des bei der Reduction verschiedener aromatischer Nitrokörper an der Kathode innerhalb einer Stunde entwickelten Wasserstoffs zur Beurtheilung der »Reductionsfähigkeit« dieser Nitrokörper benutzt. Ueber die Versuchsanordnung macht Elbs nur die Angabe, dass er die als Kathodenraum dienende Thonzelle »mit einer einfachen Vorrichtung zum Auffangen und Messen des entwickelten Wasserstoffs« umgeben habe. Weiterhin ist aber dieses Verfahren weder von Elbs noch von Anderen zur Verfolgung des Reductionsverlaufs angewendet worden, sodass die Annahme nahe liegt, es sei dasselbe dem von mir ausgebildeten an Bequemlichkeit der Handhabung und Genauigkeit nicht ebenbürtig gewesen.

dafür sorgt, dass sie während des Versuches stets vollkommen von Schwefelsäure durchtränkt bleibt. Unter diesen Umständen lassen sich die Thonzellen bei den geringen, in Betracht kommenden Druckdifferenzen als vollkommen gasdichte Gefässe betrachten. Zum gleichzeitigen Auffangen und zum Vergleichen der aus mehreren solchen Apparaten entweichenden Gasmenngen, habe ich eine besondere pneumatische Wanne construiert, welche sich bei längerem Gebrauch vorzüglich bewährt hat, sodass nunmehr die Ausführung des Verfahrens ausserordentlich bequem und sicher geworden ist. Die pneumatische Wanne, welche unten etwas näher beschrieben werden soll, wird sich vielleicht auch in anderen Fällen mit Vortheil verwenden lassen.

Die Anwendung der soeben skizzirten Methode liess alsbald erkennen, dass bei solchen Reductionen unter den bis dahin eingehaltenen Bedingungen ausserordentlich leicht Störungen eintreten, welche unter Umständen einen Erfolg vollkommen ausschliessen. Es kam vor, dass bei dem einen Versuche eine Reduction recht glatt verlief, beim nächsten, anscheinend in gleicher Weise inscenirten, aber ausblieb, und so war es zunächst nothwendig, den Ursachen dieser Störungen des Reactionsverlaufs nachzuspüren, um sie vermeiden zu lernen. Beides ist mir an Hand der geschilderten Beobachtungsmethode gelungen. Ein Bericht über diese Untersuchungen wird in nächster Zeit in der physikalisch-chemischen Zeitschrift erscheinen. Hier möchte ich mich darauf beschränken, die wichtigsten Ergebnisse derselben und die Consequenzen, welche sich für die praktische Anwendung der elektrolytischen Reduction aus ihnen ziehen lassen, zusammenzustellen und ausserdem die von mir bisher verwendeten Apparate und Vorsichtsmaassregeln etwas näher zu beschreiben, damit bei den nachfolgenden Einzelbeschreibungen der rein chemischen Resultate der Arbeit Wiederholungen vermieden werden können¹⁾.

Meine Untersuchungen lassen unzweideutig erkennen, dass die Reduction des Caffeïns und ähnlich schwer reducirbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung nur an solchen Kathoden möglich ist, welche eine besonders hohe »kathodische Ueberspannung²⁾« aufweisen, an welchen sich also bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure Wasserstoff erst bei einem wesentlich höheren Potentialsprung an der Kathode entwickelt, als er sich für ein reversibel arbeitendes Wasserstoff-Sauerstoff-Element berechnet oder, was praktisch gleichbedeutend ist, als an platinirtem Platin. Speciell das Caffeïn habe ich bisher nur an Blei- und Quecksilber-Kathoden reduciren können, eine Reduction an Platin-, Silber- oder

¹⁾ Vgl. die Arbeiten über Desoxytheobromin und Desoxycaffeïn (diese Berichte 32, 3195 und 3209), in welchen auf die oben gegebene Zusammenstellung verwiesen wurde.

²⁾ Vgl. Caspari, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 89.

Kupfer-Elektroden dagegen ist unter den praktisch anwendbaren Stromverhältnissen vollkommen ausgeschlossen¹⁾. Versuche mit Quecksilber-Elektroden sind sehr viel weniger bequem anzustellen, als solche mit Bleielektroden, und ich habe sie deshalb bisher nur im beschränkten Maasse ausgeführt. Ueber sie soll später besonders berichtet werden.

Bei Bleielektroden hat sich gezeigt, dass die »kathodische Ueberspannung« durch sehr geringe, in einzelnen Fällen sogar durch ganz minimale Mengen fremder Metalle, seien sie direct auf die Kathode niedergeschlagen oder auch nur als Metallsalze der Kathodenflüssigkeit zugesetzt, sehr stark herabgedrückt werden kann, unter Umständen so, dass eine Reduction nicht mehr eintritt.

Die bisher untersuchten Metalle lassen sich bezüglich des Grades ihrer störenden Wirkung in folgende Reihe ordnen, wobei das Platin als der »schlimmste Feind solcher Reductionen auftritt: Platin, Silber, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Zink, Eisen. Die quantitativen Unterschiede in dieser Wirkung sind ungemein gross. Während kaum wägbare Spuren Platin auf der Kathode niedergeschlagen genügen, jede Reduction von Caffein auszuschliessen, scheinen von Kupfer dazu doch mindestens etwa 5 mg pro Quadratdecimeter Kathodenfläche nothwendig zu sein; ein Gehalt der Kathodenflüssigkeit von 200 mg Eisen pro Liter verlangsamt allerdings die Reduction sehr bedeutend und macht sie unvollständig, ist aber nicht im Stande, sie völlig zu unterdrücken.

Die erste Bedingung für den guten Verlauf solcher Reductionen ist die peinliche Vermeidung des Eindringens von fremden Metallen, insbesondere edleren Metallen, in den Kathodenraum, und diese Bedingung macht eine ganze Reihe von besonderen Vorsichtsmassregeln nothwendig, welche sich aber unschwer erfüllen lassen, wie die Erfahrungen im hiesigen Institut beweisen.

¹⁾ Die aromatischen Nitrokörper, welche bisher mit besonderer Vorliebe elektrolytisch reducirt worden sind, gehören zu den leicht reducirbaren Stoffen und werden an jeder Kathode reducirt. Aber auch bei ihnen sind schon seit längerer Zeit gewisse Unterschiede in der Wirkung verschiedener Kathodenmaterialien bekannt. So hat Elbs darauf aufmerksam gemacht, dass das Nitrobenzol unter sonst gleichen Bedingungen mit Bleikathoden rascher reducirt wird und mehr Anilin liefert, als mit Platinkathoden, an welchen mehr Amidophenol entsteht. (Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 474) Für die elektrolytische Gewinnung von Piperidin aus Pyridin hat die technische Ausarbeitung des Verfahrens (R. Morck, D. R. P. 104664, Ref. Centralbl. 1899, II, 982) zu Resultaten geführt, welche im Grossen und Ganzen mit meinen Befunden am Caffein und ähnlichen Substanzen im Einklang stehen. Näheres hierüber ist in der erwähnten Abhandlung in der physikalisch-chemischen Zeitschrift zu finden.

Speciell bei Bleielektroden hat sich gezeigt, dass die Geschwindigkeit des Reductionsvorganges dann die maximale ist, wenn die Kathode vor dem Gebrauch oberflächlich oxydirt (präparirt) worden ist, sodass also bei Beginn der Reductionsoperation auf ihr eine Schicht schwammigen Bleies entsteht.

Die Operationen, bei welchen der Reactionsverlauf nach dem oben erwähnten Verfahren beobachtet wurde, habe ich stets mit geringen Mengen Substanz — höchstens 10, meist aber nur 1 bis 2 g — in kleinen Apparaten durchgeführt. Der Kathodenraum hatte dabei die Form eines Hohlcylinders, dessen innere Fläche durch die Oberfläche der walzenförmigen Kathode und dessen äussere durch die Zellenwand gebildet wurde.

Für die Uebertragung der dabei gemachten Erfahrungen bezüglich Stromstärke, Stromdichte und Zeitbedarf der Reaction auf die Verarbeitung grösserer Mengen Substanz hat sich das wichtige Resultat ergeben, dass der Letztere bei verschieden grossen, aber analog gebauten Apparaten dann sehr annähernd der gleiche bleibt, wenn die Anfangsconcentration der Substanz, die Stromstärke pro Liter Kathodenflüssigkeit (wofür ich den Namen Stromconcentration vorschlage) und das Verhältniss zwischen Volum der Kathodenflüssigkeit und Oberfläche der Kathode gleich bleibt.

Der Zeitbedarf der Reduction spielt bei der präparativen Anwendung der elektrolytischen Reductionsmethode eine sehr wichtige Rolle; nicht nur aus Gründen der allgemeinen Zeitersparniss, sondern vielmehr deshalb, weil meist und gerade bei complicirten organischen Substanzen, bei denen die Vortheile der elektrolytischen Reduction hauptsächlich ins Gewicht fallen, neben dem Vorgange der Reduction andere Vorgänge verlaufen, welche die Ausbeute beeinträchtigen. So ist man darauf angewiesen, die Reduction so rasch als möglich durchzuführen. Von diesem Gesichtspunkte aus ist das Resultat meiner Versuche besonders wichtig, dass die Reduction bei gleicher Stromconcentration desto rascher verläuft, je grösser die Kathode im Vergleich zum Volum der Kathodenflüssigkeit ist, je kleiner also die Stromdichte gewählt wird.

Ausserdem steigt die Geschwindigkeit der Reduction, wenigstens beim Caffein und einer Reihe ähnlicher Substanzen mit der Temperatur. Da jedoch von der Letzteren die Geschwindigkeit der Nebenreactionen unter Umständen in viel höherem Maasse beeinflusst wird, so ist man in vielen Fällen darauf angewiesen, trotzdem bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten. Und gerade dann ist wiederum die Verwendung grosser Kathodenflächen angezeigt, weil sich durch directe Kühlung derselben am wirksamsten einer Temperaturerhöhung entgegengetreten lässt. Ich habe daher bei den meisten Operationen in grösserem Maassstabe das Verhältniss zwischen Kathodenfläche (in

Quadratcentimeter) und Kathodenraum (in Cubikcentimeter) wie 1:1 oder aber 1:2 gewählt. Geringe Aenderungen dieses Verhältnisses machen sich übrigens an dem Reductionsverlauf kaum bemerkbar, so lange nur die Stromconcentration dieselbe bleibt. Bezüglich der Wahl der Letzteren, also der Stromstärke pro Liter Kathodenflüssigkeit, ist das Resultat meiner Untersuchungen am Caffein maassgebend, dass die Stromausbeute, das heisst also das Verhältniss von zur Reduction nutzbar gemachtem Strom zum aufgewendeten oder das Verhältniss des zur Reduction verbrauchten Wasserstoffes zu dem in gleicher Zeit im Voltmeter entwickelten Wasserstoff, in weiten Grenzen annähernd proportional der Stromstärke ist, sodass also für die Abkürzung der Reductionsdauer eine möglichst hohe Stromstärke unbedingt das Vortheilhafteste wäre. Auch hier wird die Grenze durch die mit der hohen Stromstärke nothwendig verbundene Temperaturerhöhung gesteckt, sodass ich bei empfindlichen Substanzen über eine Stromconcentration von 120 Ampère pro Liter Flüssigkeit nicht hinausgegangen bin. Bei ihr aber gelingt es durch angemessene Versuchsanordnung leicht, der mit der Reaction verbundenen, häufig recht starken Erwärmung so zu begegnen, dass die Reduction bei Temperaturen von 0—15° durchgeführt werden kann.

Einen in hohem Maasse auf den Verlauf der elektrolytischen Reduction einwirkenden Factor bildet, wie auch schon von anderer Seite hervorgehoben worden ist¹⁾, die Concentration der verwendeten Schwefelsäure. Ich habe in einigen Fällen beobachtet, dass eine Aenderung der Concentration um wenige Procente für den Erfolg der Reduction maassgebend war. Im Allgemeinen kann man sagen, dass es für den Letzteren desto vortheilhafter ist, je niedriger die Concentration der verwendeten Schwefelsäure gewählt werden kann.

Aber man findet dabei für die meisten Substanzen bald eine Grenze²⁾ in Folge der Schwerlöslichkeit derselben in verdünnter Schwefelsäure. Ausserdem kann man unter 30—40 pCt. Schwefelsäure nicht wohl heruntergehen, wenn nicht Verarmungserscheinungen an der Kathode und damit Störungen im Stromdurchgang eintreten sollen.

Einige besondere Versuche haben mir gezeigt, dass auch in sehr hoch concentrirter Schwefelsäure, bis zu 95 pCt., die Reductionen

¹⁾ Vergl. D. R.-P. 104664. Ref. Centralbl. 1899 II, 982.

²⁾ Es ist mir bei vielen der bis jetzt untersuchten, schwach basischen Substanzen aufgefallen, dass sich die Löslichkeit derselben in verdünnter Schwefelsäure in einer gewissen Höhe der Concentration mit der letzteren äusserst stark ändert. Es lässt dies vielleicht darauf schliessen, dass mit der Lösung dieser Substanzen in der Schwefelsäure eine constitutive Aenderung verknüpft ist.

durchführbar sind. Dabei wird aber bei einigermaßen hoher Stromconcentration, die Schwefelsäure selbst reducirt, so dass sich Schwefel abscheidet.

Die Anode, als welche ich bei allen meinen bisherigen Versuchen eine mit einer Bleisuperoxydschicht überzogene Bleielektrode verwendet habe, darf keinesfalls in so hoch concentrirte Schwefelsäure gestellt werden, weil sonst sehr grosse anodische Uebergangswiderstände auftreten. Die höchste zulässige Concentration im Anodenraum ist etwa zu 70 pCt. anzunehmen.

In Anbetracht der mannigfachen Gefahren, welche nach dem Vorstehenden dem glatten Verlauf der elektrolytischen Reduction schwer reducirbarer Substanzen drohen, scheint es mir nicht überflüssig zu sein, im Folgenden das Verfahren, wie ich es zur Reduction einer grossen Zahl von Säureamiden, Säureimiden, Ureiden und anderen sauerstoffhaltigen Körpern mit Erfolg angewendet habe, etwas specieller zu beschreiben. Zunächst mögen die allgemein zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln hervorgehoben werden und daran sich Beschreibungen der Verfahren in geschlossenen und in offenen Apparaten schliessen.

Die Agentien. — Die Forderung, dass in den Kathodenraum auch nicht Spuren von Metallsalzen gelangen sollen, kann selbstverständlich nur durch ganz consequent sauberes Arbeiten erreicht werden, da bei dem Manipuliren mit stark sauren Flüssigkeiten die Gefahr des Eindringens von Metallen ständig vorhanden ist. Bei Bereitung der zu reducirenden Substanzen müssen Gefässe, Spatel und dergl. aus unedlem Metall vermieden werden. So ist uns in einem Falle, beim Succinimid¹⁾, eine Reducionsoperation in grösserem Maassstabe durchaus misslungen, weil das Präparat aus einer Kupferretorte destillirt worden war und offenbar trotz nochmaligem Destilliren aus Glasgefässen etwas Kupfer enthalten hatte. Ein ausschliesslich aus Glasretorten destillirtes Succinimid liess sich dagegen unter denselben Bedingungen glatt reduciren²⁾.

Wenn sich die Menge des störenden Fremdmetalles nahe der Grenze bewegt, unterhalb welcher ein Einfluss auf den Reducionsverlauf nicht mehr constatirbar ist, kann in manchen Fällen (Silber, Kupfer, Eisen) dieser störende Einfluss durch die Zugabe von Bleiacetat zur Kathodenflüssigkeit aufgehoben werden. Es ist daher vortheilhaft, einen solchen Zusatz (0.5 ccm einer normalen Bleiacetatlösung pro Liter) bei jeder Operation nach etwa der ersten Viertelstunde zu machen und ihn bei langewährenden Operationen etwa alle zwei Stunden zu wiederholen.

¹⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

²⁾ Vergl. die nächste Anmerkung.

Sollte sich ein die Reduction störender Gehalt der zu reducirenden Substanz an fremden Metallen nicht vermeiden lassen, so kann man sich häufig dadurch helfen, dass man, nachdem die Reduction etwa eine Viertelstunde im Gange war, die Kathode wechselt, während der Strom geschlossen bleibt. Es hat sich dann das störende Metall (Kupfer, Silber) auf der ersten Kathode niedergeschlagen und wird mit ihr entfernt.

Elektroden. — Als Elektrodenmaterial verwendet man vorthailhaft ein möglichst reines Blei; ich habe meist raffinirtes Blei der Lautenthaler Hütte im Harz verwendet, welches, nach einer freundlichen Mittheilung des königl. Hüttenamtes Lautenthal nur 0.015 pCt. Fremdmetalle enthält. Uebrigens kann auch ohne Nachtheil ein beträchtlich weniger reines Blei Verwendung finden, weil mit der unten beschriebenen elektrolytischen Präparirung der Kathode eine oberflächliche Reinigung derselben von Fremdmetallen verbunden ist; nur muss man dann stets sehr stark oxydirte Anoden anwenden, sodass dieselben während einer Operation nur wenig angegriffen werden und eine Verunreinigung des Kathodenraumes, durch Diffusion oder Ionenwanderung von Fremdmetallen aus dem Anodenraum heraus, vermieden wird.

Die Elektroden werden entweder in Metallformen gegossen oder aus Walzblei autogen zusammengelöthet. Jedes Löthen mit fremdem Metall muss vermieden werden. Die Stromzuführung zu den Elektroden geschieht durch angegossene oder angelöthete Bleiausätze. Durch die Länge und Stellung derselben muss ausgeschlossen sein, dass von den auf sie aufgesetzten Stromzuführungsklemmen etwa verspritzte Säure in den Reductionsapparat zurückfliesst oder zurücktropft. Elektroden, welche durch irgend einen Zufall mit fremden Metallen verunreinigt worden sind, werden, wenigstens wenn es sich um edle Metalle, insbesondere Platin handelt, am besten sofort eliminirt.

Präpariren der Kathoden. Die Kathoden werden mit Sand und Wasser abgerieben und rauh gemacht, dann werden sie in einem Bade von 20-procentiger Schwefelsäure auf der ganzen Oberfläche, mit der sie später in den Kathodenraum ragen, mit einer Stromdichte von 2 Ampère pro 100 qcm eine halbe Stunde elektrolytisch oxydirt. Weiter werden sie zuerst mit kaltem Wasser oberflächlich abgespült und einige Minuten in siedendes Wasser getaucht, wobei ein Gas in kleinen Bläschen entweicht und der chokoladebraune Ueberzug in einen lehmgelben übergeht. Schliesslich wird die Elektrode mit ebenfalls siedendem Alkohol abgespült und durch einen übergeblasenen Luftstrom rasch getrocknet. In diesem Zustande lässt sich die Elektrode beliebig lange ohne Veränderung aufbewahren, während sie ohne dies sorgfältige Auswaschen etwas Schwefelsäure zurückhält und sich daher allmählich mit Bleisulfat überzieht. Das Präpariren der

Elektroden wird vorthellhaft nach jeder Reductionsoperation wiederholt, doch ist jedesmaliges Abreiben mit Sand nicht nothwendig.

Die Anoden werden jedesmal nach dem Gebrauch mit warmem Wasser ausgelaugt und möglichst rasch getrocknet, um direct wieder verwendet werden zu können.

Poröse Zellen. Als solche habe ich sowohl von C. Desaga in Heidelberg bezogene Thonzellen, als auch Porzellanzellen der Berliner Porzellan-Manufactur benützt, ohne einen wesentlichen Unterschied in der Verwendbarkeit constatiren zu können. Die frischen Zellen werden zunächst längere Zeit in verdünnte Natronlauge gelegt, dann werden sie mit Wasser ausgesaugt, indem man sie mittels Gummistopfen und doppelt gebogenem Rohr mit einer Saugflasche verbindet, welche durch eine Wasserluftpumpe evacuirt wird. Die Zelle wird an dem doppelt gebogenen Rohr frei in ein vollständig mit Wasser gefülltes Becherglas eingehängt. Wenn etwa das zehnfache ihres Volumens an Wasser durchgesaugt ist, wird das Wasser im Becherglase durch 5-procentige Salzsäure ersetzt, wieder einige Zeit durchgesaugt und dann die Zelle mehrere Tage in solcher Salzsäure liegen gelassen. Schliesslich wird auf dieselbe Weise die Salzsäure wieder durch destillirtes Wasser verdrängt und die Zelle bei 100° scharf getrocknet. Nach dem Gebrauch werden die Zellen in Wasser gelegt, und vor der Verwendung, wenn nur wasserlösliche Substanzen in Betracht kommen, nur mit Wasser, sonst aber zuerst mit dem geeigneten Lösungsmittel (Alkohol, Alkali, concentrirte Salpetersäure) und dann mit Wasser ausgelaugt und ausgesaugt und wieder getrocknet.

Stromquelle und Stromregulirung. Als Stromquelle wird weitaus am vorthellhaftesten eine Accumulatoren-Batterie, oder, wenn es sich um starke Ströme handelt, auch direct die Dynamomaschine verwendet. Die Stromregulirung führe ich im Groben durch einen Widerstandsatz mit Kurbelverstellung, im Feinen durch einen Gleitcontact zwischen Nickelindrähten oder besser Platin-Iridium-Drähten durch. Zur Beobachtung derselben verwende ich ein technisches Ampèremeter, welches etwa 0.01 Ampère zu schätzen gestattet.

Ausführung der Versuche im geschlossenen Apparat.

Versuche im geschlossenen Apparat sollen dazu dienen, die Durchführbarkeit der Reduction einer Substanz überhaupt und den Zeitbedarf derselben unter wechselnden Bedingungen zu untersuchen¹⁾. Bei der geschilderten Gefahr, dass der Reductionsverlauf durch die Ausserachtlassung irgend einer der beschriebenen Vorsichtsmaassregeln

¹⁾ Zweckmässig ist es, sich jedesmal durch einen Versuch im geschlossenen Apparat über genügende Reinheit eines Ausgangsmaterials Gewissheit zu verschaffen, ehe man dasselbe in grösserem Maassstabe zur Reduction bringt.

oder durch sonst einen Zufall abnorm sich gestaltet, lässt es vortheilhaft erscheinen, die Versuche stets nebeneinander doppelt auszuführen, und so habe ich meist 2 Versuchszellen und das Wasserstoff-Voltmeter in demselben Stromkreis hintereinander eingeschaltet und auch die erwähnte pneumatische Wanne für das gleichzeitige Messen dreier Gasströme eingerichtet.

Für weitaus die meisten solcher Versuche habe ich den folgenden Apparat verwendet: Als Kathodenraum dient eine poröse Thon- oder Porzellan-Zelle von 30 mm innerem Durchmesser und 70—75 mm Höhe. Sie ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, dessen unterer Durchmesser genau gleich dem Inneren der Zelle ist. Durch die mittlere Bohrung des Stopfens läuft der zur Stromzuführung dienende Stiel der walzenförmigen Bleikathode. Die letztere wird in erwärmten Metallformen mit dem Stiel in einem Stück gegossen. Der Durchmesser des Stiels wird vortheilhaft bei allen Grössen übereinstimmend 6 mm genommen, aber der Durchmesser des etwa 45 mm hohen Elektrodenkörpers muss je nach dem Verhältniss zwischen Kathodenfläche und Kathodenraum, welches angewendet werden soll, verschieden gewählt werden. Bei einem inneren Durchmesser der Zelle von 30 mm berechnet sich als Durchmesser des Elektrodenkörpers für die beigeschriebenen Werthe des genannten Verhältnisses:

| | | | |
|-------|--------|-------|---------------------|
| 1 : 5 | 4.5 mm | 1 : 1 | 16 mm ¹⁾ |
| 1 : 3 | 7 " | 2 : 1 | 22 " |
| 1 : 2 | 10 " | | |

Sehr genau lässt sich übrigens das Verhältniss zwischen Kathodenfläche und Kathodenraum nicht einhalten, in Folge der Ungleichmässigkeit und Unregelmässigkeit der Dimensionen der porösen Gefässe. Aber der dadurch bedingte Fehler wird nur ganz unbedeutend, weil der Zeitbedarf in erster Linie von der Stromconcentration und nur in sehr viel geringerem Maaße von der Stromdichte oder also von jenem Verhältniss abhängig ist.

Man hat sorgfältig darauf zu achten, dass die Kathode bei dem Versuche mit ihrer unteren Fläche fest auf dem Boden der porösen Zelle aufsteht und dass sie genau axial in der Zelle sitzt. Wenn beim Eindrehen des Stopfens die Kathode sich verbiegt, so können dadurch ziemlich bedeutende Abweichungen vom normalen Reductionsverlauf hervorgerufen werden.

Durch eine zweite Bohrung des Gummistopfens führt das Gasableitungsrohr. Es ist direct unter dem Stopfen abgeschnitten und führt über ihm schräg nach aufwärts, im letzteren Theil ist eine kleine Kugel angeblasen, um verspritzte Kathodenflüssigkeit zurück-

¹⁾ Für präparative Zwecke von mir fast ausschliesslich angewendet.

zubalten. Die dritte Bohrung trägt ein möglichst kleinkugeliges Thermometer.

Die poröse Zelle wird in möglichst gleichmässiger Entfernung (etwa 5 mm) mit einer 60 mm hohen hohlylindrischen Bleielektrode umgeben, welche sammt einem Stromzuführungsansatz aus 2–2½ mm starkem Bleiblech geschnitten und dann zum Hohlylinder aufgerollt wird. Diese Anode wiederum kommt in einen Glasbecher von 60 mm Weite und 90 mm Höhe zu stehen. Die gleichmässige Entfernung der Thonzelle von der hohlylindrischen Anode sowohl, als die feste Lage der letzteren im Glasbecher wird durch 3 über die Anode geschobene η -förmige Glasstäbe gesichert. Das aus dem Glasbecher ragende Ende des Stromzuführungsansatzes der Anode wird etwas nach abwärts gebogen und trägt am Ende eine Messingklemme mit 2 Bohrungen, wovon die eine zur Stromzuführung, die andere zur Messung der Klemmenspannung dient.

Die Stromzuführung zur Kathode geschieht durch eine über das Ende des etwa 90 mm langen Stiels derselben geschobene Messingkappe mit ebenfalls 2 Bohrungen. Der solchermaassen zusammengestellte Apparat wird zunächst mit der Anodenflüssigkeit beschickt, indem dieselbe bis zum Rand der Thonzelle eingefüllt und, wenn das Niveau durch das Vollsaugen der letzteren fällt, wieder nachgefüllt wird. Erst wenn die Zelle vollkommen mit der Anodenflüssigkeit durchtränkt ist, was nach 5–10 Minuten der Fall ist, wird, unter zeitweiliger Entfernung des Thermometers, ein abgemessenes Volumen der Kathodenflüssigkeit eingetragen und alsbald mit der Reduction begonnen. Die Temperaturregulirung solch kleiner Apparate geschieht vortheilhaft durch Einstellen in ein nicht zu kleines Bad mit Wasser, Eis oder Kältemischung.

Das Wasserstoff-Voltmeter wird genau in derselben Weise zusammengestellt und, nur unter Weglassung der Substanz, gefüllt.

Zum Zwecke des Auffangens der aus diesen Apparaten entweichenden Wasserstoffströme, werden die Gasableitungsrohre derselben je mit einem der 3 Gaszuleitungsrohre der pneumatischen Wanne durch Gummischläuche verbunden¹⁾.

¹⁾ Die Dichtigkeit der Gummiverbindungen muss häufig controllirt werden, weil Gummi von der ozonhaltigen Atmosphäre, welche um diese Apparate entsteht, stark angegriffen wird. Ich habe übrigens in dieser Beziehung eine ungemein grosse Verschiedenheit verschiedener Gummisorten beobachtet. Während manche fast bei jeder Operation zu Grunde gehen und brüchig werden, haben andere Gummisorten Dutzende von Operationen überstanden. Einigermassen kann man das Gummi vor der Einwirkung des Ozons schützen durch oberflächliches Einreiben mit Vaseline-, ohne dass aber dieses andererseits wieder Missstände mit sich führende Verfahren einen vollkommenen Schutz bieten würde.

Pneumatische Wanne. — Dieselbe soll das Abfangen der Gasströme für eine bestimmte Zeit in Glasbüretten, das Ablesen der Volumina und das Wiederfüllen der Büretten möglichst bequem gestalten, damit die Ablesungen so rasch als möglich hintereinander gemacht werden können. Die nebenstehende Abbildung zeigt den Apparat, wie ich ihn zu diesem Zwecke construirt habe und wie er in solider Messingausführung von der Firma Dr. R. Haase in Hannover hergestellt wird und bezogen werden kann¹⁾. Der Apparat besteht in der Hauptsache aus drei Theilen: der Wanne *a, b* mit den Führungsleisten *c* für das Bürettengestell, aus dem Letzteren selbst *e, f, g, h*, mit den Büretten und aus der Brücke *d* mit den Gasleitungs- röhren.

Die Wanne wird in der Abzugskapelle, in welcher solche Operationen vortheilhaft vorgenommen werden, befestigt, so dass der sackförmige vordere Theil derselben *b* unter die Tischplatte der Kapelle hinunterreicht. Durch Unterlegen eines Holzblockes geeigneter Höhe wird dafür gesorgt, dass sich das Niveau des die Wanne füllenden Wassers, welches etwa 3 cm über der Brücke stehen soll, in Augenhöhe befindet, wenn der Experimentator vor dem Apparate sitzt. Der

¹⁾ Dieselbe Firma fertigt auch die oben beschriebenen geschlossenen elektrolytischen Apparate sowie eine zum Präpariren der Kathoden dienende Vorrichtung an.

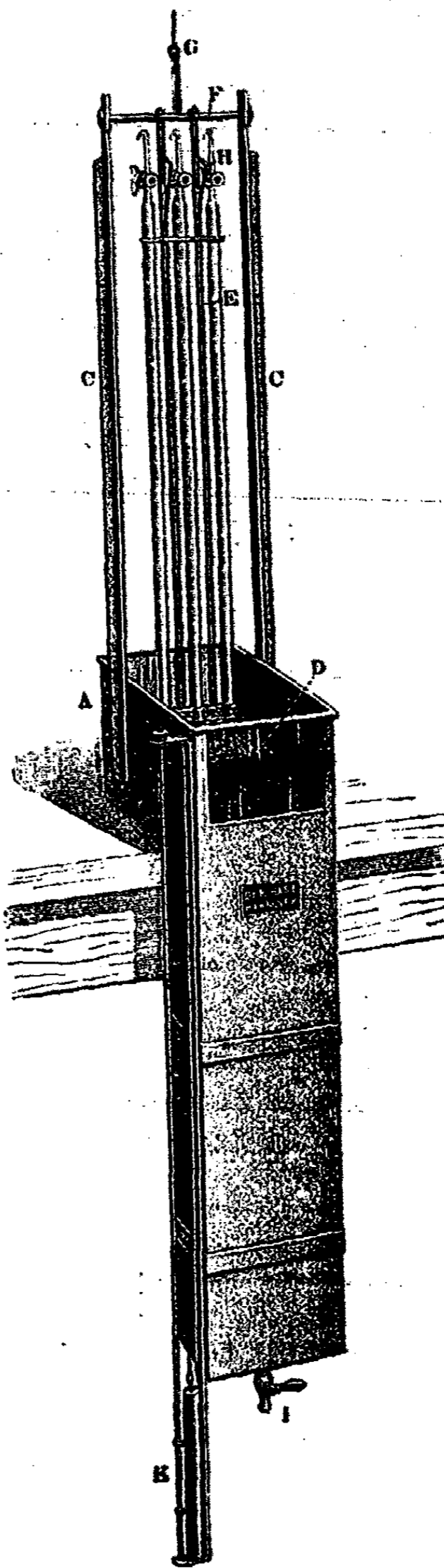


Fig. 1.

sackförmige Ansatz der Wanne ist so lang, dass die Büretten in ihm vollständig untergetaucht und daher durch einfaches Oeffnen der Hähne mit Wasser gefüllt werden können. Die Büretten sind zu dreien in dem Bürettengestell festgeschraubt. Das Letztere trägt unten zwei Gleitschuhe, (auf der Zeichnung nicht zu erkennen), deren untere Fläche nur ganz wenig über die Mündung der Büretten hervorragen soll und oben eine aussen mit Tellern versehene Querleiste f , welche einerseits die Führung des Gestelles beim Aufwärtsheben übernimmt und andererseits gestattet, das ganze Gestell mit den Büretten durch Auflegen auf den Wannrand in den sackförmigen Ansatz der Wanne vertical einzuhängen. Endlich trägt das Gestell noch 2 Bügel h , welche die Bürettenhähne vor dem Aufschlagen auf den vorderen Wannrand schützen. Die oberen Ansatzröhren der Büretten sind hakenförmig nach rückwärts gebogen, weil sonst, bei jedem Oeffnen der Hähne bei eingesenkten Büretten, Wasser in die Höhe spritzt. Soll eine Gasentnahme erfolgen, so wird das Bürettengestell mit den gefüllten Büretten gehoben und indem die Querleiste f so an die Führungsstangen c angelegt wird, dass sich die Letzteren zwischen den Tellern von f befinden, nach aufwärts geschoben.

Die Form der Führungsstangen hindert, dass bei dieser Bewegung die Büretten höher gehoben werden, als nöthig ist, um die Gleitschuhe über eine im Vordertheile der Brücke d angebrachte Schwelle wegzuschieben, hinter welcher sie abgesetzt werden. Bei diesem Heraufheben und ebenso bei dem nachher wieder nöthigen Einsetzen des ziemlich schweren Bürettengestells wird ein eventuelles Entgleiten desselben aus der Hand unschädlich gemacht dadurch, dass es bei g mit einer Schnur verbunden ist, welche über zwei an der Decke des Versuchsraumes oder etwa an der Verschalung der Abzugkapelle angebrachte Rollen läuft und mit dem an der linken Seite der Zeichnung sichtbaren Laufgewicht k verbunden ist. Die Rollen sollen so angebracht sein, dass die Schnur beiderseits genau vertical läuft, wenn das Bürettengestell zur Ablesung an die vordere Wand der Wanne angelegt ist. Das Gewicht ist variabel und wird so gewählt, dass es den offenen freihängenden Büretten samt Gestell das Gleichgewicht hält.

Die vorhin erwähnte Brücke trägt einige cm hinter der Schwelle drei kreisrunde Oeffnungen, an welche von unten her die Mündungen der kräftigen, aber ziemlich engen Gaszuleitungsrohre herantreten. Die Letzteren¹⁾ sind doppelt gebogen und an der Unterseite der Brücke fest geschraubt, sodass ihr anderes Ende hinter der Brücke etwa 1 cm über dem Wasserspiegel hervorragt. Die Oeffnungen in der Brücke entsprechen in Form und Lage den unteren Mündungen

¹⁾ Auf der Figur nicht zu sehen.

der drei Büretten und eine auf die Brücke aufgelöthete Messingführung gestattet, mit einem Fingerdruck gegen die mittlere Bürette das Bürettengestell sammt Büretten so nach rückwärts zu schieben, dass gleichzeitig sämtliche Büretten genau über die Mündung der entsprechenden Gaszuleitungsröhren zu stehen kommen. Ein Fingerdruck von rückwärts genügt dann, sie wieder in die alte Stellung zurück zu befördern.

Die Abmessung der Zeit wird vortheilhaft mit einer Uhr mit springendem Secundenzeiger ausgeführt, dadurch, dass man mit dem Moment, in welchem der Zeiger auf eine bestimmte Stelle, etwa Ziffer 12, springt, einrückt und mit dem Moment, wo er wieder dorthin zurückkehrt ausrückt. Der Fehler in der Zeitabmessung wird dann bei einiger Uebung nicht über eine Zehntelsecunde betragen. Ist die Gasentnahme beendet, so wird das Bürettengestell wieder über die Schwelle herüber gehoben und einige Secunden lang mit den Büretten vollständig unter Wasser getaucht. Zur Ablesung werden die Büretten an die vordere Wand der Wanne, deren oberer Theil aus Glas besteht, angelegt und soweit herauf gehoben, dass das Niveau innen und aussen gleichsteht. Nachdem sämtliche Ablesungen gemacht sind, werden die Büretten sogleich wieder gefüllt und wieder auf die Brücke direkt hinter die Schwelle gestellt. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, Ablesen und Wiederfüllen der drei Büretten in weniger als einer Minute zu bewerkstelligen, sodass bei einer Dauer der Gasentnahme von 60 Secunden, alle zwei Minuten eine Ablesung gemacht werden kann.

Als Zeitpunkt der Letzteren wird die mittlere Zeit derselben notirt. Behufs Reduction der gemessenen Volumina wird ausser dem Barometerstand die Temperatur der Wanne abgelesen, welche letztere nur wenig von der Lufttemperatur abweichen soll. Der Beginn des Versuchs wird vom Stromschluss datirt.

Die Resultate der einzelnen Ablesungen werden vortheilhaft zu Curven des Reactionsverlaufes vereinigt und zwar benutze ich neben einander zweierlei Curven.

Curven der Stromausbeute. — Bei diesen werden der zur Reduction verbrauchte Theil des Stroms in Procenten, also der Quotient $\frac{(v - z) \cdot 100}{v}$ ($v =$ Volumen des Wasserstoffs aus dem Wasserstoffvoltameter, z dasselbe aus der Versuchszelle) als Ordinaten, die Zeiten als Abscissen abgetragen. Diese Curven sind bequem zu erhalten und geben in vielen Fällen genügenden Aufschluss.

Curven der Reactionsgeschwindigkeit. — Für diese Curven müssen, wenn die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Resultate vergleichbar sein sollen, die beobachteten Differenzen der

Wasserstoffvolumen aus dem Voltameter und der Versuchszelle auf Normaldruck und Temperatur, ferner auf 10 g ursprünglich vorhandener Substanz umgerechnet werden. Die so erhaltenen Cubikcentimeterzahlen trage ich als Ordinaten (1 mm = 0.5 ccm), die zugehörigen Zeiten als Abscissen (1 mm = 1') ab. Figur 2 zeigt eine solche Curve (im Druck auf die Hälfte verkleinert), wie sie bei der Reduction einer Caffeïnlösung in 50-procentiger Schwefelsäure bei einer anfänglichen Concentration von 100 g Caffeïn im Liter mit einer Stromconcentration von 60 Ampère (pro Liter Kathodenflüssigkeit) und einer Kathodenstromdichte von 12 Ampère pro qdm erhalten

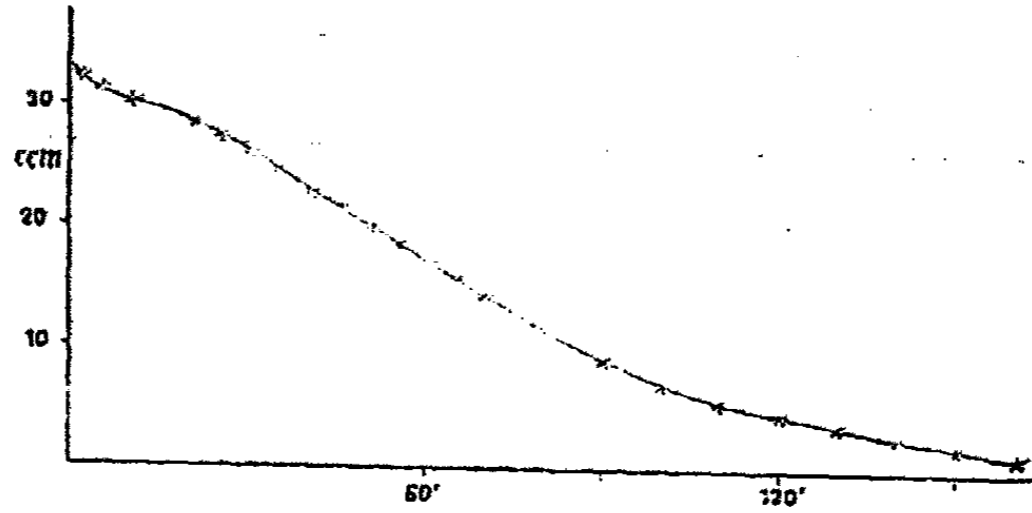


Fig. 2.

wird. Jedes der Kreuze bedeutet eine Geschwindigkeitsbestimmung. Solche Curven sind umständlicher herzustellen als Stromausbeutecurven, aber sie übertreffen die letzteren in einer Beziehung sehr wesentlich an Brauchbarkeit: die von der Curve und den Axen des Coordinatensystems eingeschlossene Fläche bietet nämlich in ihrem Inhalt ein Maass für den während der Reaction überhaupt zur Reduction verbrauchten Wasserstoff. (Bei den von mir eingehaltenen Curvendingungen entspricht 1 qmm Fläche 0.5 ccm Wasserstoff.) Die Bestimmung des Flächeninhalts kann durch Auszählen der auf Millimeterpapier aufgetragenen Kurven, bequemer durch Abnehmen mit dem Planimeter geschehen. So errechnen sich aus Fig. 2 2250 ccm verbrauchter Wasserstoff. Die Gleichung



verlangt für 10 g Caffeïn 2303 ccm. Die Curve giebt also gewisse, sehr werthvolle Aufschlüsse über den genaueren chemischen Verlauf der Reduction und damit auch über die zu erwartenden Producte.

Die Uebereinstimmung des gefundenen Wasserstoffvolumens mit dem berechneten ist bei Substanzen, deren Reduction eindeutig verläuft, stets eine recht gute. Die Abweichungen betragen bei sorgfältig angestellten Versuchen nur einige Procennte und zeigen damit, dass die unvermeidlichen Fehler des Verfahrens (Diffusion von Substanz in den Anodenraum, Fehler in der Zeitabmessung, Schwankungen der

Stromstärke) die Brauchbarkeit desselben nur sehr wenig beeinträchtigen.

Verfahren in offenen Apparaten.

Grössere Mengen Substanz reducire ich in offenen Apparaten und zwar habe ich es vortheilhaft gefunden, hier die Kathode grösser zu machen als die Anode, weil so eine bessere Temperaturregulirung des Kathodenraumes möglich ist. Ich verwende also als Kathode einen cylindrischen Bleibecker, dessen Boden mit einer Glasplatte bedeckt ist. Auf dieser Glasplatte steht als Anodenraum die Thonzelle, welche wiederum einen unten geschlossenen, oben mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehenen Hohlcyllinder aus Blei als Anode enthält. Durch diese hohle Anode wird während der Operation ein stetiger Strom kalten Wassers oder abgekühlter Salzlösung geleitet. Die Kühlung der Kathode erfolgt durch Einstellen in Eis oder Kältegemisch oder aber, was eine genauere Temperaturregulirung ermöglicht, ebenfalls durch einen Flüssigkeitsstrom. Zu letzterem Zwecke wird der Becher mit einem, etwa zwei Centimeter weiteren Becher (Kühlmantel) aus Zinkblech umgeben, dessen Rand einige Centimeter unter dem Rande des Kathodenbeckers endet. Die Kathode steht frei auf einigen, am Boden des äusseren Bechers angebrachten Stützen, und in den letzteren wird durch ein Ansatzrohr von unten her die Kühlflüssigkeit eingeleitet. Sie umströmt also Boden und Wandung der Kathode, fliesst dann über den Rand des Kühlmantels ab und wird zweckmässig durch eine an dem letzteren kranzartig angelöthete Rinne gesammelt und abgeleitet.

Wenn zur Kühlung der Elektroden Salzlösungen angewendet werden, so müssen die für Kathode und Anode benutzten Kühlsysteme von einander elektrisch isolirt sein. Bei Verwendung von Wasserleitungswasser ist diese Vorsicht in Folge seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit unnöthig, wenn nur je ein längeres Stück der Zu- und Ableitung aus isolirendem Material (Gummischlauch, Glas hr) besteht.

Bei dem geschilderten Verfahren wird, in kleinen Apparaten, die Menge der Anodenflüssigkeit im Verhältniss zum angewendeten Strom recht gering. Unter 1.7 ccm pro Ampère Stromstärke darf man dabei nicht wohl gehen. Aber auch oberhalb dieser Grenze besteht die Gefahr, dass sich die Kathodenflüssigkeit durch Wasserverdunstung und Zuwanderung von Schwefelsäure rasch concentrirt, sodass leicht Störungen im Stromdurchgang und stärkere Wärmebildung eintreten. Man füllt daher zweckmässig von vornherein in den Anodenraum nur etwa eine 50-procentige Säure ein und erhält ihr Niveau durch häufiges Nachfüllen von Wasser gleich dem der Kathodenflüssigkeit.

Nach Beendigung der Reaction enthalten die porösen Zellen einen Theil der Substanzlösung aufgesaugt; sie werden nach dem

oben beschriebenen Verfahren mit Wasser durchspült und die zuerst durchfiltrirte Flüssigkeit zum Verdünnen der Hauptmenge der Reaktionsflüssigkeit verwendet.

Die weitere Verarbeitung ist je nach Art des Productes verschieden. Meist wird man zunächst die Schwefelsäure ganz oder theilweise durch Baryumcarbonat oder Calciumcarbonat ausfällen.

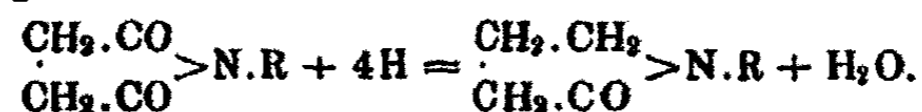
Bei der Ausbildung der in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren haben mich mehrere jüngere Fachgenossen, insbesondere aber (die HHrn. Dr. Albert Veit und Dr. Otto Schwab mit dankenswerthem Eifer unterstützt.

352. Julius Tafel und Max Stern: Reduction von Succinimiden zu Pyrrolidonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. Juli.)

Im vorigen Jahr hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit Thomas B. Baillie mitgetheilt¹⁾, dass sich das Succinanil in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch zu Phenylpyrrolidon reduciren lasse. Schon damals wurden Versuche gemacht, das Verfahren auch auf das Succinimid auszudehnen; sie sind aber mit so geringem Erfolg verlaufen, dass sie zunächst abgebrochen wurden. Die in der vorhergehenden Abhandlung geschilderte Ausbildung des Verfahrens hat die Wiederaufnahme jener Versuche aussichtsvoller erscheinen lassen, und in der That lässt sich nicht nur das Succinimid, sondern auch das Isopropylsuccinimid recht glatt elektrolytisch zu dem entsprechenden Pyrrolidon reduciren, wenn man mit Bleielektroden unter Einhaltung der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Vorsichtsmaassregeln operirt. Die Reaction verläuft also nach der Gleichung:



Nur in ganz untergeordneter Menge entstehen dabei die Pyrrolidine, und es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Pyrrolidone weiter glatt zu den Pyrrolidinen zu reduciren. Dieser Misserfolg ist um so auffallender, als dem Uebergang von Strychnin in Strychnidin, bei welchem die Brauchbarkeit der elektrolytischen Reductionsmethode zu solchen Zwecken aufgefunden worden ist²⁾, der von Pyrrolidon in Pyrrolidin entsprechen würde. Der Befund steht aber im Einklang mit den negativen Resultaten der schon von Baillie

¹⁾ Diese Berichte 32, 74.

²⁾ Tafel, Ann. d. Chem. 301, 289.

ausgeführten Versuche, das Methylpyrrolidon elektrolytisch zu reduciren, und ferner mit unserer Beobachtung, dass sich das 1-Acetylpyrrolidon zwar zu Aethylpyrrolidon, nicht aber weiter zum Aethylpyrrolidin reduciren lässt.

Ein Versuch, das Aethylpyrrolidon direct durch Reduction von Acetylsuccinimid¹⁾ zu gewinnen, scheiterte an der leichten Verseifbarkeit des Letzteren durch Schwefelsäure. Wir erhielten als Reductionsproduct ausschliesslich Pyrrolidon.

Da die Succinimide auf sehr bequeme Weise in beliebiger Menge hergestellt werden können, so sind nun auch die bisher schwer zugänglichen Pyrrolidone leicht bereitbar geworden, und wir haben speciell das als eines der einfachsten ringförmigen Säureamide besonders interessante Pyrrolidon selbst einer etwas eingehenderen Untersuchung bezüglich seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften unterworfen, als dies bisher möglich gewesen ist. Im Allgemeinen können wir die von S. Gabriel²⁾ gemachte Beschreibung des Körpers bestätigen. Die unwesentlichen Abweichungen sind durch die verhältnissmässig geringen Mengen, welche Gabriel zur Verfügung standen, ohne Weiteres zu erklären. Bezüglich der Eigenschaften der am Stickstoff fettsubstituirten Pyrrolidone (Aethyl- und Isopropyl-Pyrrolidon) ist als auffallend hervorzuheben ihre grosse Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, durch welche sie sich von den nicht substituirten (Pyrrolidon und 2-Methylpyrrolidon) scharf unterscheiden.

Im Anschluss an diese Versuche haben wir noch das *p*-Tolylsuccinimid der elektrolytischen Reduction unterworfen, speciell mit der Absicht, zu untersuchen, inwieweit seine Schwerlöslichkeit in Schwefelsäure — es löst sich erst in 95-procentiger Säure — ein Hinderniss für die Anwendung des Verfahrens bilde. Es hat sich gezeigt, dass unter solchen Umständen bei einigermaassen kräftigem Strom die Schwefelsäure selbst, unter Schwefelabscheidung, reducirt wird, dass aber trotzdem die Reduction des Imids, wenn auch nicht besonders glatt, durchgeführt werden kann.

Pyrrolidon aus Succinimid.

Succinimid. — Bernsteinsäure wird in einer Porcellanschale mit so viel 25-procentigem Ammoniak übergossen, dass sie vollständig in Lösung geht. Dann wird in einer gut ziehenden Abzugskapelle über freier Flamme unter stetigem Umrühren so lange er-

¹⁾ Das Acetylsuccinimid kann leicht durch mehrständiges Kochen von Succinimid mit Essigsäureanhydrid und fractionirte Destillation im Vacuum erhalten werden. Es siedet unter einem Druck von 9.5 mm Quecksilber bei 167° und erstarrt beim Abkühlen oder längeren Stehen krystallinisch.

$C_6H_7NO_2$. Ber. N 9.93. Gef. N 9.68.

²⁾ Diese Berichte 22, 3338.

hitzt, bis ein eingesenktes Thermometer 200° zeigt. Nach dem Erkalten entsteht dann eine harte, sich leicht von der Schale ablösende Krystallmasse, welche schon Succinimid enthält und bei einmaligem Destilliren vollständig in dieses übergeht, ohne dass grössere Mengen Wasser mit überdestilliren. Durch nochmalige Destillation wurde ein vollkommen reines Product erhalten; seine Menge betrug etwa 65 pCt. der angewandten Bernsteinsäure.

Eine Lösung von Succinimid in 50-procentiger Schwefelsäure ergab bei der Reduction in geschlossenen Apparaten ¹⁾ an präparirten Bleikathoden folgende Resultate:

1) Anfangsconcentration 100 g im Liter, Stromconcentration 120 Ampère, Kathode 10 qdm pro Liter Kathodenflüssigkeit, Versuchstemperatur 24–26°: anfängliche Stromausbeute 80–85 pCt., Reaktionsdauer etwas über 3 Stunden. Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 4170 ccm, während sich für die Bildung von Pyrrolidon 4500 ccm berechnen.

2) Anfangsconcentration 300, Temperatur 26–31°, im Uebrigen wie oben: anfängliche Stromausbeute etwa 80 pCt., Dauer 5–6 Stunden, Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 3850 ccm.

Bei einem weiteren Versuche haben wir, nachdem die Reduction des Succinimids unter den bei 1) genannten Versuchsbedingungen einige Zeit im Gang gewesen war, der Kathodenflüssigkeit (20 ccm) 0.1 ccm Platinchloridlösung, enthaltend 0.2 mg Platin zugesetzt; nach wenigen Minuten war die Reductionswirkung vollkommen verschwunden, sodass also die Reduction des Succinimids von ähnlicher Empfindlichkeit zu sein scheint, wie die des Caffeins.

Diese Empfindlichkeit hat sich bei der Verarbeitung einer grösseren Menge Succinimid, zu dessen Darstellung und erstmaliger Destillation Kupfergefässe gedient hatten, in unangenehmster Weise bemerkbar gemacht, indem trotz nochmaliger Destillation des Materials aus Glasgefässen die Reduction ausserordentlich schlecht verlief und bei der Verarbeitung grosse Mengen unveränderten Succinimids wiedergewonnen wurden.

Darstellung von Pyrrolidon. — 135 g Succinimid, mit 50-procentiger Schwefelsäure zu 450 ccm gelöst, wurden in einer becherförmigen Kathode ²⁾ von 103 mm Durchmesser und 175 mm Höhe unter Verwendung einer Thonzelle von 80 mm äusserem Durchmesser und unter Kühlung sowohl der Kathode als der Anode mit Wasserleitungswasser mit einer Stromstärke von 54 Ampère (Stromconcentration 120 Ampère, Verhältniss von Kathodenfläche zu Kathoden-

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung unter »Verfahren im offenen Apparat«.

raum etwa 1 : 1) 7 Stunden lang reducirt. Dann wurde die Kathodenflüssigkeit mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure in der Hauptsache mit kohlensaurem Baryum, später mit Barythydratlösung ausgefällt, und die von Schwefelsäure und von Baryt freie Lösung, welche gegen Lakmus schwach sauer reagirte, im Vacuum abdestillirt. Dabei geht nur eine verhältnissmässig geringe Menge Pyrrolidon² mit den Wasserdämpfen über; durch Zugabe von Barythydrat zu dem Destillat und längeres Kochen wurde das erstere in γ -Aminobuttersäure übergeführt, und diese nach dem unten beschriebenen Verfahren isolirt. Ausbeute 2.7 g.

Die Hauptmenge des Pyrrolidons bleibt als ein schwach gelb gefärbtes Oel im Destillationskolben zurück und wird durch mehrmalige Destillation gereinigt. Da sich das anfangs farblose Destillat in heissem Zustande an der Luft stets etwas bräunlich färbt, haben wir zuletzt eine Destillation im Wasserstoffstrom vorgenommen und so ein vollkommen farbloses Product erhalten. Die Ausbeute betrug gerade die Hälfte des angewandten Succinimids, also rund etwa 60 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

0.2745 g Sbst.: 39.8 ccm N (20°, 751 mm). — 0.4096 g Sbst.: 0.8454 g CO₂, 0.3049 g H₂O.

C₄H₇NO. Ber. C 56.47, H 8.24, N 16.47.

Gef. » 56.29, » 8.27, » 16.40.

Ausserdem sind ziemlich reichliche Mengen höher und nicht unzersetzt siedender Substanzen entstanden, welche bei der ersten Fractionirung als dunkelbraunes, blasiges Oel zurückblieben und nicht weiter untersucht wurden.

Eigenschaften des Pyrrolidons. Das Pyrrolidon wird bei der Destillation als ein in reinem Zustande vollkommen farbloses Oel gewonnen, welches beim Stehen in Zimmertemperatur oft erst nach langer Zeit erstarrt. Beim Einbringen eines Kryсталles oder beim Abkühlen in Eis dagegen tritt rasch Erstarren zu einer faserigen Krystallmasse ein, welche bei 24.65° wieder schmilzt. (Gabriel 25—28°). Den Siedepunkt fanden wir unter 742 mm Druck bei 250.5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf; Gabriel 245°), das specifische Gewicht fand sich bei 20° zu 1.120, bei 25°: 1.116, bei 30°: 1.110, bei 40°: 1.097, jedesmal bezogen auf Wasser von 4°. Das wasserfreie Pyrrolidon ist in Chloroform, Benzol, Essigester und Schwefelkohlenstoff, Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, schwer dagegen in warmem Petroläther; aus dem Letzteren krystallisirt es beim Erkalten in eisblumenähnlichen Krystallgebilden. Dagegen wird es durch Petroläther auch aus concentrirten Lösungen in Benzol etc. nur ölig abgeschieden. Aus der wässrigen Lösung wird die Verbindung durch kohlensaures Alkali ebenfalls ölig gefällt. Mit Wasserdampf ist sie nur verhältnissmässig schwer flüchtig.

Wie schon Gabriel angibt, zieht das Pyrrolidon an feuchter Luft Wasser an und liefert ein Hydrat der Zusammensetzung $C_4H_7NO \cdot H_2O$. Wir fanden den Schmelzpunkt der Verbindung bei $29.8-30.6^\circ$, den Erstarrungspunkt zwischen 29.7° und 29.9° (Gabriel 35°).

Reactionen des Pyrrolidons. Die wässrige Lösung des Pyrrolidons reagirt auf Lakmus neutral; sie wird von Kaliumpermanganat auch auf Zusatz von Schwefelsäure in der Kälte nicht verändert, erst beim Kochen tritt Entfärbung ein. Die 10-procentige Lösung liefert mit Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Mercuronitrat, Silbernitrat, Quecksilberkaliumjodid und Pikrinsäure keine Niederschläge¹⁾. Wismuthkaliumjodid erzeugt einen ziegelrothen, flockigen, bald zinnoberroth und krystallinisch werdenden Niederschlag, Nessler's Reagens im Ueberschuss einen flockigen, amorphen, beim Erwärmen leicht löslichen Niederschlag, Jodjodwasserstoff dunkle, krystallinische Fällungen; Phosphormolybdänsäure liefert einen zunächst geringfügigen, schwach gelben, flockigen Niederschlag, dessen Menge sich auf Zusatz von Salpetersäure beträchtlich vermehrt; er ist nicht deutlich krystallinisch, in heissem Wasser schwer, in Ammoniak leicht löslich und tritt noch in einer 1-procentigen Pyrrolidonlösung deutlich auf. Weitaus charakteristischer ist das Verhalten gegen Phosphorwolframsäure. Die letztere erzeugt in der 10-procentigen Lösung direct keinen Niederschlag; auf Zusatz von Salpetersäure aber entsteht sofort eine weisse Fällung. Der Niederschlag ist, aus verdünnter Lösung in der Kälte gefällt, zunächst anscheinend amorph, wird aber beim Erwärmen rasch krystallinisch und lässt sich in hübschen Nadelchen erhalten, wenn die heisse Lösung des Pyrrolidons mit Phosphorwolframsäure versetzt und dann Salpetersäure zugesetzt wird. Der Niederschlag löst sich in heissem Wasser schwer auf, und beim Abkühlen krystallisiren wiederum Nadeln. Leicht löslich ist er in Ammoniak. Der gleiche Niederschlag entsteht noch in einer 0.2-procentigen Lösung des Pyrrolidons bei einigem Stehen. Die krystallisirte Phosphorwolframsäureverbindung verlor nach dem Trocknen zwischen Papier bei 100° etwa $\frac{1}{2}$ pCt Wasser und zeigte dann einen Stickstoffgehalt von 2.5 pCt., was einem Pyrrolidongehalt von 15.5 pCt. entspricht. Die Verbindung schmilzt nicht ohne Zersetzung.

Quecksilberpyrrolidon. Eine concentrirte wässrige Lösung des Pyrrolidons löst gelbes Quecksilberoxyd in reichlicher Menge auf; beim Abdampfen der gesättigten Lösung krystallisiren farblose Nadeln von der Zusammensetzung $(C_4H_5NO)_2Hg \cdot H_2O$, welche im Vacuum

¹⁾ Gabriel erhielt aus der concentrirten Lösung gut krystallisirende Platin- und Gold-Doppelsalze.

über Schwefelsäure ihr Wasser sehr langsam, rascher aber bei 100° abgehen.

0.4693 g Sbst.: 0.0229 g Verlust.

$C_9H_{17}N_2O_2Hg, H_2O$. Ber. H_2O 4.66. Gef. H_2O 4.83.

0.4464 g (bei 100° getrocknet) Sbst.: 0.2829 g HgS.

$C_9H_{17}N_2O_2Hg$. Ber. Hg 54.35. Gef. Hg 54.50.

Die Quecksilberverbindung bräunt sich beim Erhitzen im Capillarrohr von 180° ab und schmilzt unter Zersetzung gegen 218°. Sie löst sich schon in kaltem Wasser sehr leicht auf und braucht zur Lösung etwa 1.25 Theile kochenden Alkohol und 2 Theile warmes Chloroform. Aus diesen Lösungen krystallisiren beim Erkalten feine, steife Nadelchen. Aus verdünnteren alkoholischen, methylalkoholischen oder chloroformischen Lösungen kann die Substanz durch Aether oder Essigester krystallisirt erhalten werden. In Letzterem, sowie in Aceton ist das Quecksilbersalz auch in der Wärme ziemlich schwer löslich, noch schwerer löst es sich in Benzol, fast nicht in Schwefelkohlenstoff.

Die wässrige Lösung des Quecksilberpyrrolidons liefert mit Natronlauge keine Fällung, mit Jodkaliumlösung erst nach einigem Umschütteln rothes, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösliches Quecksilberjodid.

Brompyrrolidon. Wenn man das Pyrrolidon unter Eiskühlung tropfenweise mit der doppelten Menge Brom veraetzt, so entsteht zuerst eine roth gefärbte Krystallmasse, welche sich zum Theil wieder verflüssigt. Wird dann ebenfalls unter Kühlung, tropfenweise und unter Umschütteln 20-procentige Kalilauge zugefügt, so geht die Krystallmasse völlig in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich allmählich heller. Wenn die Lösung fast entfärbt ist, beginnt plötzlich die Abscheidung gelber Krystalle. Sie wurden nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln filtrirt, mit wenig Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet.

0.1690 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 750 mm).

C_4H_8NOBr . Ber. N 8.54. Gef. N 8.23.

Zur Brombestimmung wurde die Substanz aus warmem Benzol umkrystallisirt.

0.2429 g Sbst.: 0.2775 g AgBr.

C_4H_8NOBr . Ber. Br. 48.78. Gef. Br. 48.62.

Das Brompyrrolidon schmilzt bei 95°. Die geschmolzene Flüssigkeit bleibt nur wenige Augenblicke klar und zersetzt sich dann unter Verpuffung, wobei schwacher Bromgeruch auftritt. Die Substanz löst sich beim Erwärmen mit Wasser leicht auf und krystallisirt beim Erkalten zum Theil wieder aus. Bei längerem Kochen zersetzt sie sich jedoch. Chloroform und Alkohol nehmen schon in der Kälte leicht auf, Aether dagegen schwer. Von warmem Benzol sind etwa 7 Theile

zur Lösung nöthig, beim Erkalten krystallin farblose, eigentümlich reihenförmig angeordnete, fast rechtwinklige Platten. Dieselben färben sich am Licht rasch gelb, wobei Geruch nach Brom auftritt, und lassen sich auch im Dunkeln nur wenige Tage unverändert aufbewahren. Das Brompyrrolidon zeigt sich sehr reactionsfähig, beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Entwicklung von Bromdämpfen und Geruch nach unterbromiger Säure. Wird es mit Natronlauge erwärmt, so geht es unter starker Gasentwicklung in Lösung, und beim Kochen destillirt eine alkoholisch reagirende Flüssigkeit; beim Uebergiessen mit concentrirter alkoholischer Natronlösung reagirt der Bromkörper mit explosionsmässiger Heftigkeit; Natriumnitritlösung lässt ihn in der Kälte unverändert, beim Erwärmen findet heftiges Aufbrausen und Lösung zu einer gelben Flüssigkeit statt. Anilin löst grosse Mengen des Körpers unter heftiger Erwärmung auf, ohne dass Gasentwicklung eintritt.

Nach diesem Verhalten kann es kaum zweifelhaft sein, dass das Brompyrrolidon dem Acetbromamid von A. W. Hofmann entspricht.

Acetylpyrrolidon. Pyrrolidon wird mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, das überschüssige Anhydrid, sowie die entstandene Essigsäure im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt und das zurückbleibende Oel unter gewöhnlichem Drucke destillirt. Es geht nahezu vollständig zwischen 229° und 233° über, der grösste Theil siedet unter einem Druck von 737 mm bei 231° (Faden ganz im Dampf).

0.2366 g Subst.: 22.9 ccm N (19° , 735 mm).

$C_6H_9NO_2$. Ber. N 11.02. Gef. N 10.76.

Das Oel erstarrt auch in einem Kältegemisch von -19° nicht krystallinisch. Ueber die Reduction des Körpers siehe unten.

γ -Aminobuttersäure aus Pyrrolidon.

Das Pyrrolidon nimmt sowohl beim Kochen mit Alkalien als mit concentrirter Salzsäure Wasser auf und geht unter Aufspaltung des Ringes in die γ -Aminobuttersäure über. Bei Anwendung von Salzsäure hinterlässt die längere Zeit gekochte Lösung beim Abdampfen ein gelbes Oel, welches zum grössten Theil aus salzsaurer Aminosäure besteht und aus welchem durch Entfernen der Salzsäure mit Silberoxyd, Ausfällen des Silbers aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen die freie Säure gewonnen werden kann. Glatte aber verläuft die Aufspaltung des Pyrrolidourings beim Kochen mit Baryhydrat, wie das der Eine von uns früher für das 2-Methylpyrrolidon¹⁾ gefunden hat.

¹⁾ Diese Berichte 22, 1861.

Man kocht das Pyrrolidon mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge krystallisirten Baryhydrats und der 10-fachen Menge Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler. Die Lösung wird dann zunächst mit Kohlensäure behandelt und vortheilhaft der geringfügige Rest des Baryums durch Schwefelsäure ausgefällt. Beim Eindampfen der von Baryt und Schwefelsäure freien Lösung bleibt dann direct sehr reine Aminosäure in einer der theoretisch möglichen sehr nahe kommenden Ausbeute zurück. Sie schmolz unter Zersetzung bei 186° , während Gabriel an seiner Säure 184° fand. Wenn die rohe Säure in der vierfachen Menge Wasser gelöst und mit der 25-fachen Menge absoluten Alkohols versetzt wird, so tritt eine geringfügige Trübung ein. Wird diese abfiltrirt und dann nochmals dieselbe Menge Alkohol zugegeben, so scheidet sich die Hauptmenge der Säure bei längerem Stehen in centimeterlangen Nadeln ab, die den Schmelz- und Zersetzungspunkt 202° zeigen. In Wasser ist die Aminosäure sehr leicht löslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln dagegen unlöslich. Von den üblichen Alkaloidreagentien erzeugt nur Wismuthkaliumjodid in der verdünnten (5-procentigen) Lösung der Säure, bei Vermeidung von überschüssigem Reagens, einen ziegelrothen, nicht deutlich krystallinischen Niederschlag, welcher sich auch beim Erwärmen der Flüssigkeit leicht auflöst. In einer concentrirten Lösung wird auch durch Goldchlorid bei längerem Stehen ein flockiger, hellgelber Niederschlag gefällt, der aber ebenfalls nicht deutlich krystallinisch ist und beim Erwärmen zusammenschmilzt¹⁾. Besser als diese Reaction eignet sich zur Erkennung der Aminosäure ihre Ueberführung in Pyrrolidon durch Schmelzen resp. Destilliren und die Nachweisung des Letzteren durch die charakteristische Phosphorwolframsäureverbindung (s. o.). Ausserdem kann die Säure durch Ueberführung in das charakteristisch krystallisirende Hydrochlorat und das ebenfalls gut krystallisirende Silbersalz identificirt werden.

Das Hydrochlorat ist schon von Schotten analysirt worden. Es krystallisirt, wenn man die Säure in der auf ein Molekül berechneten Menge 10-procentiger alkoholischer Salzsäure durch Erwärmen löst, beim Erkalten in dünnen, genau rechtwinkligen, viereckigen Blättchen aus, welche stark doppelbrechend sind und unter dem Polarisationsmikroskop prächtige Farben zeigen. Die Auslöschungsrichtungen sind parallel den Kantenpaaren²⁾.

¹⁾ Dass die Säure ein leicht lösliches Platindoppelsalz bildet, ist schon von Gabriel hervorgehoben worden.

²⁾ Schotten (diese Berichte 16, 644) fand das Chlorhydrat hygroskopisch; wir können das nicht bestätigen, denn eine trockene Probe nahm bei 18-stündigem Stehen an der Luft nicht an Gewicht zu.

Silbersalz der γ -Aminobuttersäure. Die heisse concentrirte wässrige Lösung der Säure löst feuchtes Silberoxyd auf. Wird die mit Silberoxyd gesättigte Lösung filtrirt, und zum Filtrat so lange heisser Alkohol zugegeben, bis eben bleibende Trübung entsteht, so scheiden sich beim Erkalten eisblumenähnliche Krystalle ab. Sie enthalten kein Krystallwasser.

0.6736 g Sbst.: 0.3455 g Ag.

$C_4H_9NO_2Ag$. Ber. Ag 51.43. Gef. Ag 51.29.

Das frisch dargestellte Salz ist in warmem Wasser ohne Zersetzung löslich, aber nach mehrtägigem Aufbewahren (selbst im Dunkeln) liefert es beim Erwärmen mit Wasser eine dunkelbraune Abscheidung. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch.

Salzsaurer γ -Aminobuttersäureäthylester. — Derselbe wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt und hinterblieb beim Abdampfen der alkoholischen Salzsäurelösung als gelbes Oel, das beim Stehen über Natronkalk bald zu einer hygroskopischen Krystallmasse erstarrte und durch Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Aether farblos erhalten wurde.

0.4669 g Sbst.: 0.3990 g AgCl. — 0.1538 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 750 mm).

$C_6H_{14}NO_2Cl$. Ber. Cl 21.19, N 8.36.

Gef. » 21.20, » 8.29.

Trotzdem somit der Körper genau die erwartete Zusammensetzung zeigte, liess sich ein scharfer Schmelzpunkt desselben auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht bestimmen. Er schmolz vielmehr zwischen 65° und 72°.

Wird der salzsaure Aminobuttersäureester in concentrirter wässriger Lösung bei 0° mit Natriumnitritlösung versetzt, so tritt alsbald schwache Gasentwicklung ein und die Flüssigkeit erwärmt sich allmählich recht stark, während die Gasentwicklung stürmisch wird. Dabei scheidet sich ein esterartig riechendes, anfangs farbloses, später gelbes Oel ab, welches keinen constanten Siedepunkt zeigte.

Isopropylpyrrolidon aus Isopropylsuccinimid.

Isopropylsuccinimid. Der Versuch, das Isopropylsuccinimid analog dem Succinimid durch Destillation von bernsteinsaurem Isopropylamin zu gewinnen, ergab nur geringe Ausbeute, während ein grosser Theil der Substanz in Bernsteinsäureanhydrid überging. Weit besser führte Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° zum Ziel. Bei der Darstellung des Salzes aus Bernsteinsäure und reinem, wasserfreiem Isopropylamin¹⁾ machten wir die auffallende Beobachtung, dass sich beide

¹⁾ Die Base war durch Reduction von Acetophenylhydrazon nach dem von dem Einen von uns früher angegebenen Verfahren (diese Berichte 22, 1855; 27, 2307 Anm.) dargestellt.

Körper bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur äusserst langsam zum Salz verbinden; man kann fein gepulverte Bernsteinsäure ohne Gefahr mit wasserfreiem Isopropylamin übergossen, und erst bei Zusatz von Wasser erfolgt unter starker Erwärmung Salzbildung. Wir haben daher die gepulverte Bernsteinsäure im Eiuschmelzrohr mit Isopropylamin zu gleichen Molekülen übergossen und nach dem Zerschmelzen des Rohres 6 Stunden lang zunächst auf 100° erhitzt. Darnach bildete der Rohrinhalt eine gleichmässige, krystallinische Masse, indem nun offenbar Salzbildung eingetreten war. Das Rohr wurde jetzt ohne Weiteres 4 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Inhalt flüssig, aber deutlich in zwei Schichten geschieden, von denen die obere, weitaus beträchtlichere, beim Umschütteln krystallinisch erstarrt, während die untere, geringfügige, flüssig bleibt. Die erstere ist fast reines Isopropylsuccinimid, während die letztere aus einer gesättigten Lösung dieses Productes in dem bei der Reaction gebildeten Wasser besteht. Der gesammte Inhalt eines solchen Rohres wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit kohlensaurem Kalium getrocknet, filtrirt und destillirt. Unter dem Drucke von 743 mm destillirte bei 225° ein farbloses Oel, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrte.

0.2015 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 741 mm).

$C_7H_{11}NO_2$. Ber. N 9.98. Gef. N 9.91.

Die Ausbeute betrug 75 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das Isopropylsuccinimid schmilzt bei 60°; es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und wird aus dem Destillat durch kohlensaures Kalium abgeschieden. In Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Essigester ist der Körper schon in der Kälte leicht löslich, beträchtlich schwerer in warmem Petroläther, aus dem beim Erkalten eisblumenähnliche Krystallmassen erscheinen.

Reduction des Isopropylsuccinimids. Die Reduction des Isopropylsuccinimids war bei Verwendung einer Lösung in 50-procentiger Schwefelsäure von der Concentration 200, einer Stromconcentration von 120 Ampère, 1000 qcm Kathodenfläche pro Liter und einer Temperatur von 22—28° in 3½ Stunden vollendet und verbrauchte statt der für die Bildung von Isopropylpyrrolidon berechneten 3170 ccm 3050 ccm Wasserstoff. Bei einer Anfangsconcentration von 300 g im Liter und im Uebrigen gleichen Bedingungen war die Reaction in 5 Stunden beendet. Die Verarbeitung der Kathodenflüssigkeit nach dem beim Succinimid angegebenen Verfahren war hier nicht angängig wegen der Leichtflüchtigkeit des Productes mit Wasserdämpfen. Die Lösung wurde daher nur wenig verdünnt, und direct zwölf Mal mit wenig Chloroform ausgezogen. Die Chloroformlösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet; sie hinterliess beim Abdestilliren des Chloroforms eine schwach gelbe Flüssigkeit, welche

schon beim ersten Destilliren innerhalb weniger Grade übergang. Die Ausbeute an diesem Product betrug 78 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Bei nochmaliger Destillation ging weitaus der grösste Theil unter einem Druck von 736 mm (Faden ganz im Dampf) zwischen 220.5° und 222° über; die zwischen 221° und 222° siedende Hauptfraction wurde zur Analyse benutzt.

0.1667 g Subst.: 15.9 ccm N (20°, 754 mm). — 0.1581 g Subst.: 0.3886 g CO₂, 0.1440 g H₂O. — 0.3555 g Subst.: 0.8604 g CO₂, 0.3231 g H₂O.

C₇H₁₃NO. Ber. C 66.14, H 10.24, N 11.02.
Gef. » 66.17, 66.01, » 10.12, 10.09, » 10.82.

Das Isopropylpyrrolidon ist ein farbloses Oel, welches auch im Eis-Kochsalz-Kältgemisch nicht erstarrt. Es unterscheidet sich vom Pyrrolidon durch grosse Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und zeigt hauptsächlich beim Erwärmen einen pfefferminzartigen Geruch. Es ist mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin in allen Verhältnissen mischbar. Aus der auf Lakmus neutral reagirenden wässrigen Lösung wird es durch festes Kaliumcarbonat ölig abgeschieden. Dieselbe liefert ferner auch noch in ziemlicher Verdünnung mit Phosphormolybdänsäure langsam einen gelben, flockigen oder käsigen Niederschlag, dessen Abscheidung durch Salpetersäure beschleunigt und vervollständigt wird. Charakteristischer ist aber wiederum¹⁾ das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Phosphorwolframsäure. Letztere allein erzeugt keinen Niederschlag, Salpetersäure aber fällt aus dem Gemisch auch bei hoher Verdünnung einen weissen Niederschlag; aus concentrirten Lösungen käsig und anscheinend amorph, aus sehr verdünnten (0.005 pCt.) in mikroskopischen, charakteristisch geformten Zwillingengebilden. Der Niederschlag ist in reinem heissem Wasser schwer, aber doch beträchtlich löslich. Daraus krystallisiren gut ausgebildete, mikroskopische Prismen mit einspringenden Endflächen. Salpetersäure fällt die heisse, wässrige Lösung sofort. Ammoniak dagegen löst den Niederschlag leicht auf.

Der Versuch, das Isopropylpyrrolidon ähnlich wie das Pyrrolidon durch Kochen mit Baryhydrat aufzuspalten, ergab kein positives Resultat. Als die durch Kohlensäure und Schwefelsäure barytfrei gemachte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft wurde, zeigte sich der Geruch des Isopropylpyrrolidons, und es blieb nur ein ganz geringfügiger Rückstand. Ob nun thatsächlich die Aufspaltung unter diesen Umständen nicht gelingt, oder aber, ob nur die freie Säure beim Abdampfen wieder in Isopropylpyrrolidon übergeht, haben wir nicht entschieden.

¹⁾ Vergl. oben unter Pyrrolidon.

Aethylpyrrolidon aus Acetylpyrrolidon.

Wenn das Acetylpyrrolidon in der Concentration 400 in 50-procentiger Schwefelsäure mit einer Stromconcentration von 120 Ampère und mit 1000 qcm Kathodenfläche pro Liter reducirt wird, so hängt der Wasserstoffverbrauch in hohem Maasse von der eingehaltenen Temperatur ab. Er betrug bei 6–16° 2430 ccm, bei 23–28° 1415 ccm, während sich für die Bildung von Aethylpyrrolidon 3520 ccm berechnet. In beiden Fällen wird in der Hauptsache nur das Letztere gebildet; aber während bei der niederen Temperatur die Hydrolyse der Acetylverbindung durch die Schwefelsäure in den Hintergrund tritt, scheint sie bei der höheren Temperatur so rasch zu verlaufen, dass nur ein verhältnissmässig kleiner Theil (40 pCt. der Acetylverbindung) zur Reduction gelangen kann. Zur Darstellung des Aethylpyrrolidons wurde daher die Temperatur der Reducionsflüssigkeit unter 45° gehalten. Die Verarbeitung geschah wie beim Isopropylpyrrolidon beschrieben. Es wurde als Product ein Oel erhalten, welches in der Hauptsache zwischen 217° und 220° überging (Barometerstand 751 mm), während bei der Destillation des Restes das Thermometer langsam bis über 250° stieg. Die höher siedenden Fractionen enthielten offenbar Pyrrolidon. Aus der erstgenannten, welche etwa den dritten Theil des verwendeten Acetylpyrrolidons betrug, wurde eine scharf bei 218° siedende Fraction gewonnen, welche bei der Analyse auf das Aethylpyrrolidon stimmende Zahlen lieferte.

0.1593 g Sbst.: 17.8 ccm N (21°, 747 mm). — 0.0758 g Sbst.: 0.1777 g CO₂, 0.0650 g H₂O.

C₆H₁₁NO. Ber. C 63.72, H 9.73, N 12.39.

Gef. » 63.94, » 9.53, » 12.48.

p-Tolylpyrrolidon aus *p*-Tolylsuccinimid.

p-Tolylsuccinimid ist erst in 95-procentiger Schwefelsäure in zur Reduction genügender Menge löslich. Da so hochprocentige Säure bei der Elektrolyse stark schäumt, so waren Versuche im geschlossenen Apparat nicht durchführbar.

12.5 g Substanz wurden mit 95-procentiger Schwefelsäure zu 125 ccm gelöst und in einer Becherkathode von 60 mm innerem Durchmesser und 100 mm Höhe unter Verwendung einer Thonzelle von 35 mm äusserem Durchmesser mit 15 Ampère 4 Stunden lang reducirt. (Stromconcentration 120 Ampère, 10 qdm Kathode pro Liter.) Im Anodenraum 75-procentige Schwefelsäure. Da das Schäumen bei niederer Temperatur sich sehr verstärkte, wurde nur schwach gekühlt und auf 40–50° gehalten.

Die durch Schwefelabscheidung stark getrübte Reducionsflüssigkeit wurde filtrirt und mit viel Wasser verdünnt, wobei der grösste Theil des Reducionsproductes ausfiel. Ein weiterer Theil konnte

durch Ausschütteln mit Chloroform gewonnen werden. Das Product enthält noch reichliche Mengen unverändertes *p*-Tolylsuccinimid. Der grösste Theil desselben bleibt beim Schütteln der Krystallmasse mit 10 Theilen 50-procentiger Schwefelsäure ungelöst. Aus der schwefelsauren Lösung wird durch Wasser ein Niederschlag gefällt, welcher beim Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol als erste Krystallisation ein Gemenge von Tolylsuccinimid und Tolylpyrrolidon (Schmp. 111°) liefert. Aus der Mutterlauge desselben aber krystallisirt auf Zusatz von Wasser 4 g fast reines Tolylpyrrolidon, welches durch Umkrystallisiren aus Ligroin noch weiter gereinigt wurde.

0.3328 g Sbst.: 23.4 ccm N (18°, 749 mm). — 0.1545 g Sbst.: 0.4260 g CO₂, 0.1029 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 0.4232 g CO₂, 0.1007 g H₂O.

C₁₁H₁₃NO. Ber. C 75.43, H 7.43, N 8.00.
Gef. » 75.20, 75.68, » 7.40, 7.34, » 7.92.

Das *p*-Tolylpyrrolidon schmilzt bei 88.5°. (Ein Gemenge desselben mit gleichen Theilen Tolylsuccinimid aus Alkohol krystallisirt, ergab ein bei 109–112° schmelzendes Product.) Die Substanz ist in Aether, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton, Schwefelkohlenstoff und warmem Alkohol sehr leicht löslich; aus der concentrirten alkoholischen Lösung krystallisiren beim Erkalten gut ausgebildete Prismen mit schiefen Endflächen. Von Wasser wird die nicht zu verdünnte alkoholische Lösung sofort krystallinisch gefällt. Zum Umkrystallisiren eignet sich besonders Ligroin (vom Sdp. 60–80°), von dem in der Siedehitze etwa 16 Theile zur Lösung nothwendig sind; beim Erkalten krystallisiren sofort farblose Nadeln.

In zehn Theilen 50-procentiger Schwefelsäure löst sich die Substanz schon in der Kälte glatt auf und unterscheidet sich dadurch scharf vom *p*-Tolylsuccinimid, welches unter gleichen Bedingungen zum grössten Theil ungelöst bleibt. Concentrirte Salzsäure löst leicht, Wasser fällt diese Lösung sofort. In der Lösung in concentrirter Schwefelsäure bringt ein Körnchen Kaliumbichromat keine Veränderung hervor, während Phenylpyrrolidon in dieser Weise behandelt eine fuchsinrothe Färbung liefert¹⁾. In Alkali oder Ammoniak ist die Substanz nicht löslich.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 23, 412.

358. A. Nastukoff: Ueber einige Oxycellulosen und über das Molekulargewicht der Cellulose.

(Eingegangen am 12. Juli.)

In dieser Notiz möchte ich einige experimentelle Thatsachen betreffend die Frage der Umwandlung der Cellulose in die Oxycellulose mittheilen.

Als Ausgangsmaterial habe ich, ebenso wie in meinen ersten Versuchen¹⁾, das schwedische Filtrirpapier von Schleicher & Schüll benutzt; als Oxydationsmittel dienten Chlorkalk und Kaliumpermanganat.

Oxydation mit Chlorkalk.

I. Nachdem 30 g Filtrirpapier mit einem Liter klarer Chlorkalk-Lösung von 4° Baumé 24 Stunden stehen geblieben waren, wurde das Papier herausgenommen und ebenso 24 Stunden der Wirkung der atmosphärischen Kohlensäure ausgesetzt; dieselbe Behandlung wurde noch einmal wiederholt. Dann wurde das Papier mit Wasser und schwacher Essigsäure ausgewaschen und noch im feuchten Zustande in einem Liter 10-procentiger Natronlauge aufgelöst; die Dauer der Natronlauge Wirkung erwies sich als gleichgültig (in meinen Versuchen, von 2 Stunden bis zu 3 Tagen). Aus der verdünnten, von dem unlöslichen Rückstande abfiltrirten, alkalischen Lösung wurde die Oxycellulose mit Salzsäure ausgefällt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen; wie schon bekannt, hält die Oxycellulose die mineralischen Bestandtheile stark zurück; ich habe aber bemerkt, dass beim abermaligen Auswaschen getrockneter und gepulverter Oxycellulose alle mineralischen Substanzen ganz leicht entfernt werden. Diese Oxycellulose besitzt alle bekannten allgemeinen Eigenschaften der Oxycellulosen, d. h. reducirt beim Erhitzen Fehling'sche Lösung, verbindet sich mit Phenylhydrazin und färbt beim Kochen mit verdünnter Natronlauge diese goldgelb. Die Ausbeute betrug 45 pCt.; der unlösliche Rückstand, in der Menge von 30 pCt., hat sich nach seinen Eigenschaften und Analysenzahlen als unveränderte Cellulose erwiesen. Die trockne gepulverte Oxycellulose kann wiederum in 10-procentiger Natronlauge gelöst werden und büsst dabei garnichts von ihren Eigenschaften ein; nur geht das Auflösen langsam und unvollständig vor sich; so, z. B., ging bei einem viertägigen Versuch 70 pCt. der Oxycellulose in Lösung und wurde daraus mit Salzsäure wieder gefällt.

Dass die 10-procentige Natronlauge theilweise die Cellulose auflöst, war schon früher bekannt; infolge dessen habe ich das ursprüngliche Filtrirpapier, in breiartiger Form, mit Natronlauge auf

¹⁾ Bull. Soc. Ind. Mulhouse, 1892.

dieselbe Weise (drei Tage), wie die Oxycellulose behandelt. — In zwei Versuchen konnte ich beide Male aus der alkalischen Lösung 5 pCt. reducirender Oxycellulose mit Salzsäure ausfällen; wahrscheinlich war sie schon in dem ursprünglichen Papier vorhanden (vgl. Witz, Bull. Soc. Ind., Rouen 1883).

Die Verbindung mit Phenylhydrazin wurde hergestellt, indem ein Theil der Oxycellulose mit acht Theilen des Phenylhydrazins in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad 2 Stunden erhitzt und dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen wurde.

Was die Analysen der oben beschriebenen Oxycellulose und ihrer Phenylhydrazinverbindung betrifft, so habe ich folgende Zahlen erhalten.

Oxycellulose (getrocknet bei 105–110°):

C 43.64, 43.78, 43.32, 43.13.

H 6.17, 6.21, 5.98, 6.08.

Die Phenylhydrazinverbindung (getrocknet bei 105–110°) enthielt Stickstoff: 0.78, 0.96, 0.84.

II. Der zweite Versuch unterschied sich von dem ersten insofern, als das Filtrirpapier (16 g) mit einem Liter klarer Chlorkalklösung von 4° Baumé in einem Kolben behandelt wurde, wobei durch die Flüssigkeit ein langsamer Strom von Kohlensäure bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs (2 Tage) geleitet wurde. — Die Analyse gab folgende Zahlen: C 43.53, H 6.13.

III. Dieser Versuch wurde ebenso ausgeführt wie der zweite; nur die Concentration der Chlorkalklösung war 12° Baumé (500 ccm auf 16 g Papier). — Die Ausbeute betrug 45 pCt.; die Menge des in der Natronlauge unlöslichen Rückstandes (nach dem Auswaschen mit Essigsäure, wie oben angegeben) war sehr klein. Dieser Versuch wurde zweimal angestellt. Die Analysen gaben mir folgende Zahlen.

Oxycellulose (getrocknet bei 105–110°):

a) C 43.31, 43.74.

H 6.47, 6.42.

b) C 43.69.

H 6.51.

Die Phenylhydrazinverbindung (getrocknet bei 105–110°) enthielt Stickstoff: 0.62, 0.81.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

I. Die Oxydation mit Permanganat geschah in der Kälte, in 1-procentiger neutraler Lösung, wobei diese portionenweise zugeführt wurde; nach der Entfärbung der Flüssigkeit wurde dieselbe jedesmal ausgegossen und der Rückstand, um Mangansuperoxyd zu entfernen (was nur sehr langsam, innerhalb einige Stunden, vor sich geht), mit 10-procentiger Schwefelsäure erhitzt und dann die Oxydation wieder aufgenommen. Im Ganzen wurden verbraucht auf 16 g Papier: 1100 ccm Kaliumpermanganatlösung.

Am Schluss ging die Oxydation nur äusserst langsam vor sich; nach dem Entfernen des Mangansuperoxyds wurde der Rückstand in der Natronlauge gelöst, mit Salzsäure ausgefällt u. s. w., wie das oben beschrieben ist. Die Ausbeute betrug 40 pCt.; von dem unlöslichen Rückstand bildeten sich nur Spuren. Die Verbindung mit Phenylhydrazin wurde auf die beschriebene Weise hergestellt. Die Analysen gaben mir folgende Zahlen:

Oxycellulose (getrocknet bei 105—110°): C 42.12, 42.26; H 6.20, 6.11.

Die Phenylhydrazinverbindung enthielt Stickstoff: 1.35; 1.08, 1.21.

II. 16 g Papier in breiartiger Form blieben zwei Wochen mit 2500 ccm 1-procentiger neutraler Lösung von Permanganat stehen; danach Filtration, Entfärben, Auswaschen, Auflösen in der Natronlauge u. s. w., wie früher. Die Ausbeute betrug 40 pCt.; die Permanganatlösung wurde nicht vollständig entfärbt. Nach der Analyse (getrocknet bei 105—110°) ergab sich:

C 42.66, H 6.19.

III. Ich erhitze 16 g Papier mit 1600 ccm 15-procentiger Schwefelsäure, in welcher 18 g Permanganat aufgelöst waren, auf dem Wasserbad bis zum Entfärben der Flüssigkeit; ich goss dann die Flüssigkeit ab und wiederholte dasselbe Verfahren noch einmal. Dann entfernte ich das Mangansuperoxyd mit 10-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbad, löste die Oxycellulose in der Natronlauge u. s. w. Die Ausbeute betrug 40 pCt. Die Menge der zurückgebliebenen, unlöslichen Cellulose war, ebenso wie in dem Versuch II, unerheblich. Die Analysen gaben mir für die Cellulose selbst (getrocknet bei 105—110°): C 42.71, H 6.27; für die Phenylhydrazinverbindung: N 1.20, 0.96.

Beim Destilliren mit Salzsäure gab die Oxycellulose IIIa (Oxydation mit Chlorkalk) 1.09 pCt. Furfurol (nach Krüger und Tollens bestimmt).

Bei der Oxydation mit Chlorkalk ergibt sich demnach in der empirischen Zusammensetzung der erhaltenen Oxycellulosen ein Sauerstoffatom mehr auf 4 oder 6 Gruppen $C_6H_{10}O_5$ als in der Cellulose selbst (die berechneten Mengen sind: C 43.37, H 6.02 resp. C 43.72, H 6.07); bei der Oxydation mit Permanganat — 2 Sauerstoffatome mehr auf 4 oder 6 Gruppen $C_6H_{10}O_5$ als in der Cellulose. Der Stickstoffgehalt der Hydrazone stellt sich auch als ziemlich gleichmässig heraus und stimmt ungefähr mit der berechneten Menge, wobei ich vermute, dass aus 4 oder 6 aufgenommenen Sauerstoffatomen, je nachdem wir die Formel $4C_{36}H_{60}O_{31}$ (im ersten Falle) oder $6C_{24}H_{40}O_{21}$ (im zweiten Falle) annehmen, nur ein Atom sich mit Phenylhydrazin zu Hydrazon verbindet.

Der berechnete Stickstoffgehalt beträgt 0.68—0.69 für Chlorkalkoxycellulose, 1.33—1.38 für Permanganatoxycellulose.

Die Oxycellulose I (Chlorkalklösung, wurde am Rückflusskühler 4 Stunden lang auf directem Feuer mit 15-procentiger Schwefelsäure erhitzt, wobei sie aufquoll und dieselbe kleisterähnliche Form wie beim Ausfallen aus der Natronlauge annahm. Die Analysen der bei 105–110° getrockneten Substanz gaben: C 43.16, H 6.22; in dem Hydrazon: N 0.93.

Die Reduction der Oxycellulose II (Permanganatlösung) in der alkalischen Lösung mit Natriumamalgam ist nicht gelungen; ebenso wenig die Oxydation mit Bromwasser, beim Kochen, und mit 1-procentiger Salpetersäure im geschlossenen Rohre bei 110°. In allen diesen Versuchen konnte ich kein Verschwinden der reducirenden Eigenschaften der Oxycellulose bewirken.

Die Wirkung der alkoholischen Lösung von Aetznatron.

Die Wirkung der Natronlauge auf die Oxycellulosen ist besonders charakteristisch. Wir haben schon gesehen, dass die Oxycellulosen in der Natronlauge in der Kälte ohne Veränderung sich auflösen, wie das schon früher für andere Oxycellulosen bekannt war (Cross und Bevan, Faber und Tollens u. And.). Beim Erhitzen der Oxycellulose II (Permanganat) mit 5-procentiger alkoholischer Natronlauge am Rückflusskühler, nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether, habe ich 70 pCt. eines weissen Pulvers erhalten, das nicht mehr reducirt und kein Hydrazon bildete. Die Analyse gab mir: C 42.83, H 6.19; getrocknet bei 105–100°. Zum zweiten Male ergab derselbe Versuch mit der Oxycellulose III (Permanganat) dieselben Resultate; die nicht reducirende Substanz enthielt:

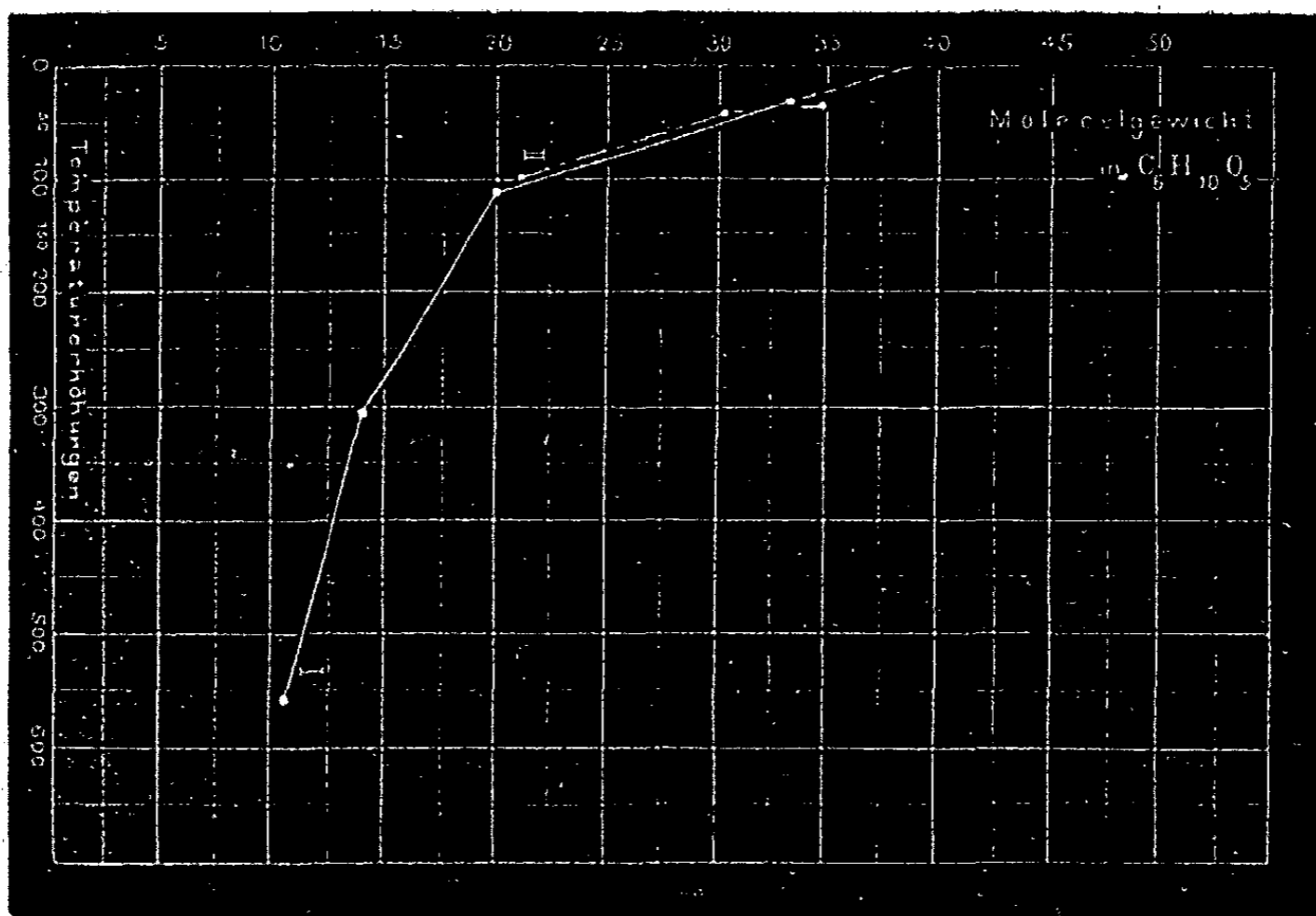
C 43.19, 42.89. H 6.47, 6.32.

Die Ausbeute betrug 50 pCt.

Diese Resultate geben Grund zu der Annahme, dass die Oxycellulosen ein Gemisch oder eine chemische Verbindung zweier Oxycellulosen derselben empirischen Zusammensetzung sind: Eine derselben ist verhältnissmässig leicht zerstörbar durch Alkali, besitzt reducirende Eigenschaften und die Fähigkeit ein Hydrazon zu bilden, die andere aber reducirt nicht, bildet kein Hydrazon und unterliegt schwieriger der Natronlauge Wirkung. (Vergl. Faber und Tollens, diese Berichte 32, 2589; Bumcke und Wolffenstein, diese Berichte 32, 2493.) Abgesehen von den Analysen, war diese Ansicht zum ersten Male bereits von Witz ausgesprochen (loc. cit.); er unterschied nämlich darin eine reducirende Substanz oder Celluloglucose und eine nicht reducirende oder echte Oxycellulose, welche die Eigenschaft zeigt, basische Farbstoffe und Metalloxyde anzuziehen. Die nicht reducirende Oxycellulose, die ich erhalten habe, besitzt ebenfalls diese letztere Eigenschaft.

Ueber das Molekulargewicht der Cellulose und der Oxycellulose.

Die Bestimmung der Molekulargewichte kann zweifellos zur Chemie der Oxycellulosen beitragen. Infolgedessen habe ich, nach Schützenberger, eine Triacetylcellulose und eine Triacetyloxycellulose (I, Chlorkalk) hergestellt. Diese Ester wurden in Eisessig gelöst, mit Wasser ausgefällt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen. Aus dem Molekulargewichte dieser Verbindungen hielt ich es für am wahrscheinlichsten richtige Schlüsse auf das Molekulargewicht der ursprünglichen Cellulose resp. Oxycellulose ziehen zu können. Was die früheren Angaben betrifft, so liegen entweder überhaupt keine Zahlen vor ¹⁾, oder solche, bei denen die Concentration der Lösungen nicht angegeben ist ²⁾. Diese Bestimmungen könnten



auch entscheiden, ob die Umwandlung der Cellulose in die Oxycellulose wirklich als nichts anderes als die Hydrolyse — mit oder ohne gleichzeitige Oxydation — anzusehen ist, wie das von Zanotti ³⁾ und von Bumcke und Wollffenstein ⁴⁾ hervorgehoben worden ist.

¹⁾ Cross und Bevan, Chem. News Bd. 66, S. 40; Skraup, diese Berichte 32, 2413.

²⁾ Bumcke und Wollffenstein, l. c.

³⁾ Ann. Soc. Chim., Milano 1899, 27.

⁴⁾ l. c.

Die Bestimmung selbst wurde nach der Siedepunktmethode, im zweiten Beckmann'schen Apparat¹⁾, ausgeführt. Die Ester wurden bei 110° getrocknet. Als Lösungsmittel verwendete ich fractionirtes Nitrobenzol, aus krystallisirtem Benzol hergestellt. Die Temperaturerhöhungen konnte man bis zu 0.003° genau ablesen. Die verschiedenen Werthe sind folgende:

| Substanz | Nitrobenzol (nach Abzug 0.2 g) | Temperatur- erhöhung |
|----------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| A) Celluloseester | | |
| 1. 1.0955 g | 19.12 g | 0.030 |
| 2. 2.3515 » | 19.12 » | 0.107 |
| B) Celluloseester | | |
| 3. 4.2285 g | 17.20 » | 0.302 |
| 4. 5.9000 » | 17.20 » | 0.555 |
| C) Oxycelluloseester | | |
| 1. 0.9750 g | 15.94 » | 0.030 |
| 2. 1.1595 » | 15.94 » | 0.041 |
| D) Oxycelluloseester | | |
| 3. 1.9550 » | 15.87 » | 0.100 |

Die Constante für Nitrobenzol ist 50²⁾. Daraus ergeben sich folgende Molekulargewichte: 9550, 5748, 4070, 3091, 10200, 8866, 6160. Auf Grund dieser Werthe sind die Curven auf S. 2241 (I für die Cellulose und II für die Oxycellulose) aufgezeichnet: die Abscissen stellen die Temperaturerhöhungen dar, die Ordinaten die Molekulargewichte berechnet in $C_6H_{10}O_5$, welche man erhält, wenn man die unmittelbaren Molekulargewichte durch 288 resp. 292 dividirt.

Aus dem gleichen Verlauf der beiden Curven kann man auf das Molekulargewicht der beiden Substanzen schliessen und demnach die oben aufgestellte Hypothese der Hydrolyse für die Chlorkalkoxycellulose verneinen. — Mit Hilfe der graphischen Extrapolation (s. Beckmann, Zeitschr. phys. Chem., Bd. 2 und 8) ergibt sich für die Cellulose ein Molekulargewicht von $40C_6H_{10}O_5$. Ob in der Wirklichkeit dieses Gewicht viel grösser ist, erscheint mir zweifelhaft; dagegen spricht schon der Umstand, dass beim Erkalten erstarrte Lösungen beim Erwärmen vollständig wieder aufthauen und infolgedessen zu den niederen Colloïden gehören (Sabanejew), denn die höheren oder echten Colloïde, d. h. mit höherem Molekulargewicht als 30000, verlieren dabei theilweise ihre Löslichkeit (Ljubawin). — Und da nun zu den Letzteren auch die Stärke gehört, welche, nach Brown und Morris (Journ. Chem. Soc. 1888, 1889) ein Molekulargewicht von 32400 be-

¹⁾ Zeitschr. phys. Chem. Bd. 8.

²⁾ Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung, Berlin 1895.

sitzt, so kommen wir zu dem Schlusse, dass das Cellulosemolekül kleiner ist, als das der Stärke. Vom Standpunkte der Pflanzenphysiologie bietet diese Schlussfolgerung ein grosses Interesse dar. —

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule in Charlottenburg.

354. Carl Neuberg: Ueber die Harnpentose, ein optisch inactives, natürlich vorkommendes Kohlehydrat.

[Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Emil Fischer¹⁾ sprach am Schlusse seines zusammenhängenden Vortrags über die Synthesen in der Zuckerreihe die Vermuthung aus, dass der Aufbau der Kohlehydrate im Organismus in ähnlicher Weise erfolge, wie er selbst ihre Synthese bewerkstelligte, d. h. dass das primäre Product der Assimilation die inactive, racemische Form sei, deren eine Componente durch biologische Processes als Zucker der Vernichtung anheimfällt, während die andere intact bleibt. So könnte man erklären, dass bisher ausschliesslich optisch active Zucker²⁾ in der Natur beobachtet sind.

Wenn auch nach den späteren ausgedehnten Untersuchungen von Brown und Morris über diesen Gegenstand die Fischer'sche Ansicht nicht unter allen Umständen zuzutreffen braucht, so erscheint ihre Richtigkeit doch in dem im Folgenden beschriebenen Falle nicht ausgeschlossen, in welchem zum ersten Male ein optisch inactiver, racemischer Zucker in der Natur gefunden ist.

Vor etwa 8 Jahren entdeckte E. Salkowski³⁾ das Vorkommen von Pentose im Harn und stellte diesen für die physiologische Chemie hochbedeutsamen Befund durch eine Reihe von Analysen des Osazons, durch Isolirung beträchtlicher Mengen Furfurols, durch den positiven Ausfall der Tollens'schen Phloroglucin- und Orcin-Probe, kurz durch alle Reactionen, die für Pentose charakteristisch sind, ausser Zweifel. Derartige Fälle, bei denen Pentose, die man früher nur als Zucker

¹⁾ Diese Berichte 23, 2138.

²⁾ Wohl sind natürlich vorkommende inactive Derivate von Zuckern bekannt, so die Alkohole Dulcitol, Adonit und Erythrit. Dieselben sind aber nicht racemisch, sondern verdanken ihre optische Inactivität intramolekularem Ausgleich und entstehen dementsprechend durch Reduction der zugehörigen activen Aldosen, wie dies bezüglich der *d*-Galactose, der *l*-Ribose und der *d*-Erythrose nachgewiesen ist.

³⁾ Centralbl. f. d. med. W. 1892, No. 19 und 35.

des Pflanzenreiches gekannt hatte, andauernd und in beträchtlicher Menge vom menschlichen Organismus ausgeschieden wird, sind durchaus nicht vereinzelt geblieben: sowohl von dem Entdecker selbst, wie auch von anderen Forschern¹⁾ sind etliche dieser Art beobachtet worden.

Die nähere Untersuchung ergab, dass es sich in diesen Fällen um eine interessante Anomalie des menschlichen Stoffwechsels handelt, dass eine neue Art von »Zuckerkrankheit« vorliegt, bei der an Stelle von Traubenzucker Pentose ausgeschieden wird und die von Salkowski im Gegensatz zu der lange bekannten Glucosurie den Namen Pentosurie erhielt.

Von besonderer Wichtigkeit für die Deutung der Herkunft der Harnpentose ist nun die Frage nach ihrer Constitution. Ihre Beantwortung ist schon von E. Salkowski¹⁾ selbst versucht worden, aber aus Mangel an Material nicht zu befriedigendem Abschluss gelangt; doch stellte er bereits fest, dass die Lösung des Osazons keine wahrnehmbare Drehung zeigt, dass es sich also möglicherweise um ein optisch inactives²⁾ Kohlehydrat handle, um so mehr, als der Harn selbst optisch inactiv war. In ähnlichem Sinne äusserten sich F. Blumenthal und P. Bergell³⁾, die sich auf der Klinik des Hrn. Prof. v. Leyden mit dieser Frage beschäftigten und glaubten, auf Grund ihrer Untersuchung das Vorliegen von Arabinose ausschliessen zu können.

¹⁾ E. Salkowski, Ztschr. f. physiolog. Chem. 27, 525—533; F. Blumenthal, Berl. klin. Wochenschr. 1895, Nr. 26; E. Reale, Centralbl. f. innere Medicin 1894, 680; Colombini, Maly's Jahresbericht 1897, 783; Külz und Vogel, Ztschr. f. Biologie 32, 185; Bial, Ztschr. für klin. Medicin 39, Heft 5.

²⁾ Nach mündlicher Mittheilung von Hrn. Prof. Salkowski war die Gegenwart von *l*-Xylose auf Grund der Löslichkeitsbestimmungen der Osazone unwahrscheinlich gemacht.

³⁾ Verhandlg. d. physiolog. Gesellsch. zu Berlin 1899—1900. — Die Herren Blumenthal und Bergell bedienten sich zur Abscheidung der Pentose ihres originellen Erdalkalipentosatverfahrens. Aus einem so complicirten Substanzgemisch aber, wie Harn, lässt sich wohl kaum mittels Baryt eine Reindarstellung des neuen Zuckers erreichen, da ihm stets die Baryumsalze der im Harn befindlichen Säuren anhaften werden. Dementsprechend erhielten Blumenthal und Bergell zwar eine krystallinische, noch stark aschehaltige Abscheidung, die wohl die Pentose mit enthielt, aber so hygroskopisch war, dass — wie mir Hr. Blumenthal selbst mittheilt — keine Analyse davon veröffentlicht ist. Eine auf anderem Wege, nämlich durch Bleiessig und Ammoniak, gewonnene Abscheidung der Harnpentose war noch so unrein, dass sie z. B. kein *p*-Bromphenylhydrazon lieferte, woraus beide Forscher den Schluss zogen, dass es sich nicht um Arabinose handeln könne, eine Folgerung, die durch vorliegende Arbeit nicht bestätigt ist.

Bei der Unsicherheit der gewonnenen Ergebnisse nahm ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Salkowski die Versuche zur Reindarstellung des Zuckers wieder auf.

Da die Harnpentose in unreiner Lösung sehr empfindlich ist, gelingt ihre Isolirung auch auf dem Wege einer Bleifällung nicht. Daher erschien mir die Darstellung und nachherige Spaltung eines Hydrazons als die einzige aussichtsvolle Möglichkeit, dieses Zuckers habhaft zu werden, zumal diese Methode in jüngster Zeit so ausserordentlich vervollkommenet ist. Dieser Weg hat dann auch unter folgenden Bedingungen zum Ziele geführt.

20 L. Pentoseharn¹⁾ wurden im Vacuum bei ca. 36° auf ein kleines Volumen eingeeengt und durch Zusatz von viel Alkohol von der Hauptmenge der anorganischen Salze befreit. Durch Wiederholung dieser Operation mit der alkoholischen Lösung der Pentose erhielt ich schliesslich eine Flüssigkeit, die im Wesentlichen ausser der Pentose nur noch reichliche Mengen von Harnstoff und Kreatinin enthielt. Aus ihr versuchte ich nun, die Pentose als Hydrazon abzuscheiden, aber weder mit *p*-Bromphenylhydrazin, Methylphenylhydrazin oder Phenylhydrazin selbst, noch mit dem jüngst von Ruff und Ollendorff²⁾ empfohlenen Benzylphenylhydrazin konnte ich eine krystallinische Fällung erhalten. Dieses gelang aber leicht mittels Diphenylhydrazin.

Die Regenerirung des Zuckers aus seinem Diphenylhydrazon, von dem ich 44.6 g gewann, bot keine Schwierigkeit, die vortreffliche Methode der Herren Ruff und Ollendorff³⁾ zur Spaltung von Hydrazonen mittels Formaldehyd leistete auch hier Vorzügliches. Der in Freiheit gesetzte Zucker hinterblieb zunächst als schwach gelb gefärbter Syrup und erstarrte nach einigen Tagen im Vacuum über Phosphorpentoxyd zu einem festen Krystallkuchen, der sich durch Verreiben mit etwas Methylalkohol von Spuren anhaftenden Syrups befreien liess. Das schon ausserordentlich reine Rohproduct, von dem ich 18.5 g erhielt, lieferte beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Knochenkohle den reinen, intensiv süsse schmeckenden Zucker mit allen typischen Eigenschaften eines Kohlehydrates mit fünf Kohlenstoffatomen, dessen Vorliegen die Analyse bestätigte.

¹⁾ Ich verdanke diesen Harn der Liebenswürdigkeit des Hrn. Privatdocenten Dr. F. Blumenthal. Er stammt übrigens von demselben Patienten, bei dem bereits im Jahre 1895 von E. Salkowski die Pentosurie beobachtet wurde und seitdem in ungeschwächter Stärke sowohl von ihrem Entdecker wie von F. Blumenthal wiederholt constatirt ist. (Fall M in E. Salkowski's zusammenfassender Arbeit »über das Vorkommen von Pentose im Harn«. Ztschr. f. physiol. Chem. 27, 507—589).

²⁾ Diese Berichte 32, 3234.

³⁾ loc. cit.

Zur näheren Charakterisirung wurde die Pentose in einige Derivate übergeführt. Ausser Osazon, *p*-Bromphenylosazon und schön krystallisirendem Amylmercaptal giebt der einmal abgeschiedene Zucker mit grösster Leichtigkeit verschiedene Hydrazone, von denen das Methylphenyl-, Benzylphenyl- und *p*-Bromphenyl-Hydraxon dargestellt wurden.

Diese Thatsache, die im Gegensatz zu dem Ergebniss zu stehen scheint, dass nur mit Diphenylhydrazin aus der ursprünglichen Lösung ein krystallisirtes Hydraxon zu erhalten war, findet ihre Erklärung in den veränderten Löslichkeitsverhältnissen¹⁾, die für Hydrazinverbindungen von Kohlehydraten in stickstoffreichen Flüssigkeiten gelten. In der That zeigt auch von den dargestellten Hydrazone der Harnpentose das Diphenylhydraxon die geringste Löslichkeit im Harn.

Die wichtigste Eigenschaft des neuen Zuckers ist nun seine optische Inaktivität, die in gleicher Weise bei allen seinen Derivaten vorhanden ist und auch in gesättigter Boraxlösung bestehen bleibt.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ergab den Werth 155, während sich für eine Pentose $C_5H_{10}O_5$: 150 berechnet.

Die Inaktivität im Verein mit dem Schmp. 166—168° des Osazons gab nun einen Fingerzeig für die Aufklärung der Constitution des Zuckers.

Allgemein entsteht das gleiche Osazon aus 2 Aldosen, deren Atomgruppierung bis auf die Anordnung an dem die Aldehydgruppe tragenden Kohlenstoffatom die gleiche ist, und der zugehörigen isomeren Ketose.

Auf Grund dieser Erfahrung scheidet für die Harnpentose die Möglichkeit der Zugehörigkeit zur Gruppe der Xylose aus, da nach E. Fischer²⁾ das inactive Xylosazon bei 210—215° schmilzt. Dagegen schmilzt das Osazon der *r*-Arabinose nach ihrem Entdecker A. Wohl³⁾ bei 163° (uncorr.) nach E. Fischer⁴⁾ bei 166—167° (corr.), sodass die Harnpentose, deren Osazon bei 166—168° schmilzt, die inactive Form der Arabinose, Ribose oder der noch unbekanntes, zu beiden gehörigen Ketose darstellen kann.

Das Vorliegen der Letzteren ist ausgeschlossen, da nach Fischer's Versuchen Ketosen nicht zur Bildung von Mercaptalen befähigt sind, die Harnpentose aber leicht ein solches giebt.

Der vollkommene Parallelismus nun mit den entsprechenden Derivaten der *L*-Arabinose (siehe den experimentellen Theil), die für

¹⁾ C. Neuberg, Ztschr. f. physiol. Chemie 29, 274—280.

²⁾ Diese Berichte 27, 2457.

³⁾ Diese Berichte 26, 742.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 633; 27, 2491.

Arabinose charakteristische Fähigkeit der leichten Hydrazonbildung, sowie vor allem der Schmelzpunkt der sorgfältig gereinigten Harnpentose selbst — er liegt bei $163-164^{\circ}$ (corr.), während Ruff¹⁾ für *r*-Arabinose $163.5-164.5^{\circ}$ (corr.) angibt — machten es sehr wahrscheinlich, dass der von E. Salkowski aufgefunden Harnzucker mit 5 Kohlenstoffatomen die inactive, racemische Arabinose darstellt. Diese Vermuthung wurde zur Gewissheit durch den directen Vergleich der neuen Pentose mit der synthetischen *r*-Arabinose, der mir durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. O. Ruff ermöglicht wurde.

Die Harnpentose verdient besonderes Interesse, da sie der erste in der Natur beobachtete, inactive, racemische Zucker ist. Durch ihre Auffindung erscheint auch zum ersten Male die Kluft überbrückt, die bisher das ausgedehnte Reich der natürlich vorkommenden *d*-Hexosen von dem der *l*-Pentosen trennte. Nimmt man die experimentell bewiesenen genetischen Beziehungen zwischen den Zuckern mit 6 und 5 Kohlenstoffatomen auch im Organismus an, so ist ihre Entstehung aus einer gemeinsamen, inactiven Grundform im Sinne der Fischer'schen Anschauung ohne Weiteres verständlich.

Experimenteller Theil.

20 L Pentoseharn wurden im Vacuum bei einer 36° nicht überschreitenden Temperatur auf etwa 1 L eingeeengt, dann in $6\frac{1}{2}$ L heissen 93-procentigen Alkohols eingegossen und etwa 30° warm von den massenhaft ausgeschiedenen Salzen abfiltrirt. Das Filtrat enthielt nur einen Theil der Pentose, eine beträchtliche Menge desselben befand sich noch — wie der starke Ausfall der Orcinreaction zeigte — in den Harnsalzen. Zur Gewinnung des Zuckers wurden diese vollständig an der Luft getrocknet, von anhaftenden harzigen Bestandtheilen durch vielfaches Verreiben und Auskneten mit Aether und Ligroïn befreit und dann in feingepulvertem Zustande mit $2\frac{1}{2}$ L 93-procentigen Alkohols einer erschöpfenden Extraction 24 Stunden in einem grossen Soxhlet-Apparat unterworfen. Bei dieser Operation ist zweifellos ein grosser Theil der Pentose zerstört, doch erschien dieser Weg als der relativ einfachste. Der alkoholische Auszug und das Filtrat der ersten Alkoholfällung wurden dann wiederum im Vacuum bei etwa 36° auf etwa 500 ccm eingedampft und mit 2 L siedenden 96-procentigen Spiritus versetzt. Die von den abermals ausgeschiedenen Substanzen noch warm abfiltrirte, dunkelbraune Flüssigkeit wurde sodann mit etwas Knochenkohle aufgeköcht und auf etwa ein halbes Liter eingeeengt. Das nunmehr gelbe Filtrat stellte eine ver-

¹⁾ Diese Berichte 32, 554.

hältnissmässig concentrirte alkoholische Lösung der Pentose dar und enthielt ausserdem beträchtliche Mengen von Kreatinin und Harnstoff.

Unter Zugrundelegung des arithmetischen Mittels aus dem bekannten Reduktionsvermögen von Xylose und *l*-Arabinose ergab die Titration mit Fehling'scher Lösung für obige Flüssigkeit einen Gehalt von rund 20 g Pentose. Die hierauf berechnete Menge von 23 g Diphenylhydrazin wurde zu der alkoholischen Lösung der Pentose gefügt.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade begann nach einigen Minuten die Abscheidung krystallinischer Krusten und nach $\frac{1}{4}$ Stunde war die Flüssigkeit von einem dicken Brei feiner Nadelchen erfüllt; zur Vervollständigung der Fällung wurde noch 12 Stunden in der Kälte belassen. Die nunmehr abgesaugten Krystalle von schwach röthlicher Färbung wurden mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, das Filtrat lieferte beim Einengen noch eine minimale Menge desselben Products, während Erwärmung mit neuen Mengen Diphenylhydrazin keine weitere Fällung hervorrief.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Rohproduct, dessen Gesamtgewicht 44.6 g betrug, wurde in Portionen von etwa 5 g aus viel 50-procentigem, wässrigem Pyridin unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und lieferte etwa 44 g einer aus langgestreckten Nadelchen bestehenden, blendend weissen Krystallmasse. Dieselbe ist nach Trocknung im Vacuum über Schwefelsäure sofort rein und erwies sich durch die Analyse als das

Diphenylhydrazon

der Harnpentose.

Dasselbe ist ausgezeichnet durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser und Alkohol, in denen es auch in der Hitze schwer löslich ist; etwas wird es von siedendem Benzol, Toluol, Chloroform, Essigester und Aceton, leicht von Eisessig und Pyridin aufgenommen, während es in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Aether unlöslich ist. Das Hydrazon sintert bei 203° und schmilzt bei 206° ; in vollkommen reinem Zustand ist es lichtbeständig, während es sich sonst nach einiger Zeit im directen Tageslicht schwach violett färbt. Seine Lösung in Pyridin ist optisch absolut inactiv.

0.1680 g Sbst.: 0.3967 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — 0.1772 g Sbst.: 13.8 com N (18° , 758 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 64.56, H 6.33, N 8.87.

Gef. » 64.40, » 6.48, » 8.97.

Zur Gewinnung der freien

Harnpentose

wurde das Diphenylhydrazon nach der Methode von Ruff und Ollendorff der Spaltung mittels Formaldehyd in Portionen von etwa 5 g

unterworfen. Im vorliegenden Fall ist eine Abänderung in der für Benzyphenylhydrazon ausgearbeiteten Vorschrift der genannten Autoren insofern erforderlich, als die Menge des Formaldehyds wegen der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Diphenylhydrazons zu verdoppeln ist. Ausserdem empfiehlt es sich, zu der für je 1 g Hydrazon nöthigen Menge von 4 ccm frisch destillirten Formalins noch 2 ccm Wasser zu fügen, da das sehr voluminöse Hydrazon sonst leicht die gesammte Flüssigkeit aufsaugt. Unter diesen Bedingungen geht die Spaltung quantitativ vor sich; nach etwa 10 Minuten ist klare Lösung erfolgt, und alsbald beginnt die Abscheidung von öligem Formaldehyddiphenylhydrazon, die nach $\frac{3}{4}$ Stunden beendet ist. Dasselbe wird durch mehrfaches Ausäthern der erkalteten Flüssigkeit entzogen, und diese selbst in einer Glasschale auf dem Wasserbad unter Ersatz des verdampfenden Wassers bis zur Verjagung des Formaldehyds erwärmt und schliesslich bis zum dünnen, fast farblosen Syrup eingeeengt. Dieser zeigte nach 4-tägigem Stehen im evacuirten Exsiccator über Phosphorpentoxyd die ersten Krystalle und erstarrte nach mehrfachem Umrühren innerhalb zweier weiterer Tage zu einem harten Krystallkuchen. Das schon recht reine Rohproduct liess sich von anhaftenden Spuren Syrup durch Verreiben mit Methylalkohol befreien und lieferte durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von wenig Knochenkohle den reinen Zucker.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren und sorgfältigem Trocknen im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid wurde der Schmelzpunkt zu $163-164^{\circ}$ (corr.) gefunden.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktniedrigung ergab 155 statt des von der Theorie geforderten Werthes 150. [$p = 3.440$ und $E = 0.42^{\circ}$.]

Die Pentose erwies sich in allen Concentrationen mit und ohne Boraxzusatz als optisch inactiv.

Bei langsamer Abscheidung aus wässriger Lösung bildet der Zucker feine weisse Prismen und Nadeln oder zu harten Drusen vereinigte Krystallaggregate von rein süssem Geschmack. Durch Hefe wird er nicht vergohren. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Salzsäure erfolgt reichliche Bildung von Furfural, nachweisbar durch Xylidinacetat. Die Tollens'sche Phloroglucin- und Orcin-Reaction¹⁾ tritt mit einer minimalen Menge der Substanz in typischer Weise auf. Von fixen Alkalien wird die Pentose in der Wärme schnell unter Gelbfärbung zersetzt; sie reducirt intensiv die Fehling'sche Mischung, alkalische Quecksilber- und ammoniakalische Silber-Lösung, letztere unter Spiegelbildung. Ammonia-

¹⁾ Tollens, diese Berichte 29, 1204; Tollens und Allen, Ann. d. Chem. 260, 305.

kalischer Bleiessig fällt den Zucker aus wässriger Lösung; der entstehende flockige, weisse Niederschlag wird beim Erwärmen roth, beim Trocknen gelb bis braun.

0.2730 g Sbst: 0.4051 g CO₂, 0.1670 g H₂O.

C₅H₁₀O₅. Ber. C 40.00, H 6.67.

Gef. » 40.05, » 6.79.

Die aus der vollkommenen Uebereinstimmung aller Eigenschaften gefolgerte Identität der Harnpentose mit *r*-Arabinose wurde durch den directen Vergleich des natürlichen mit dem synthetischen Product¹⁾ bewiesen. Das Gemisch beider zeigt den unveränderten Schmelzpunkt, jeder Zucker vermag die Lösung des anderen zur Krystallisation anzuregen.

Trotz der aus der Gefrierpunktserniedrigung geschlossenen Monomolekularität der vorliegenden Verbindung, ist diese als racemisch zu betrachten, da Ruff²⁾ gerade für die inactive Arabinose nachgewiesen hat, dass sie, ebenso wie die *r*-Weinsäure³⁾, in wässriger Lösung in ihre activen Componenten gespalten ist.

Osazon.

Erwärmt man 1 Mol.-Gew. der Harnpentose in 3-procentiger wässriger Lösung mit 3 Mol.-Gew. essigsaurem Phenylhydrazin eine Stunde im siedenden Wasserbad, so erstarrt die Flüssigkeit nach dem Abkühlen zu einer voluminösen, gelben Masse. Das entstandene Pentosazon ist identisch mit dem von E. Salkowski und nach ihm von Anderen direct aus Pentoseharn gewonnenen. Für dieses geben die meisten Autoren den Schmp. 160° an, doch machte schon E. Salkowski⁴⁾ darauf aufmerksam, dass derselbe bisweilen einige Grade höher liegt. Dem ist in der That so, denn das mehrfach aus verdünntem, wässrigem Pyridin umkrystallisirte und sorgfältig getrocknete Osazon schmilzt bei 166—168°. E. Fischer⁵⁾ fand für das inactive Arabinosazon aus Adonit 166—167° (corr.), während A. Wohl⁶⁾ für das Osazon der zuerst von ihm synthetisirten *r*-Arabinose den Schmp. 163° (uncorr.) angiebt. Die optische Untersuchung des Osazons nach der Pyridin-Alkohol-Methode⁷⁾ zeigte seine völlige Inactivität.

¹⁾ Ich erlaube mir, auch an dieser Stelle Hrn. Dr. O. Ruff für die mir überlassene Probe von *r*-Arabinose verbindlichst zu danken.

²⁾ Ruff, diese Berichte 32, 551.

³⁾ Raoult, Journ. für prakt. Chem. 1, 186.

⁴⁾ E. Salkowski, Zeitschr. für physiolog. Chem. 27, 522.

⁵⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 633 und 27, 2491.

⁶⁾ A. Wohl, diese Berichte 26, 724.

⁷⁾ C. Neuberg, diese Berichte 32, 3384.

0.1710 g Sbst.: 0.3893 g CO₂, 0.0951 g H₂O. — 0.1808 g Sbst.: 27.1 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₇H₃₀N₄O₃. Ber. N 17.07, H 6.09, C 62.19.
Gef. » 17.09, » 6.17, » 62.09.

Amylmercaptal.

1 g der reinen Harnpentose wurde in 1.5 ccm rauchender Salzsäure gelöst und 2.5 g Amylsulfhydrat versetzt. (Das Mercaptan wurde zur völligen Ausnutzung des Zuckers im Ueberschuss angewandt.) Beim Schütteln erfolgte schnell gleichmässige Mischung. Nach einer Stunde war die Flüssigkeit zu einer von spärlichen Krystallen durchsetzten, schwach gelben Gallerte erstarrt, die sich nach Einführen weniger Tropfen Wasser in eine schneeweisse Krystallmasse verwandelte. Dieselbe wurde zur Reinigung aus Wasser, dem 10 pCt. Alkohol zugesetzt waren, bis zur Geruchlosigkeit umkrystallisirt.

Dieses in sehr glänzenden, verfilzten, weissen Nadeln krystallisierende Amylmercaptal stellt ein sehr charakteristisches Derivat der Harnpentose dar, deren Aldehydnatur eben aus der Bildung eines Mercaptals folgt.

Dasselbe ist unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser, ebenso in warmem Aethyl- und Methyl-Alkohol. Desgleichen löst es sich in der Wärme in Aceton, Chloroform, Essigester, Essigsäure, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff, wenig in Aether und Ligroin.

Der Neigung grösserer Mengen des Mercaptals, beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser anfangs ölig auszufallen, begegnet man durch Zusatz von 10 pCt. Alkohol.

Auch in verdünnter Natronlauge löst sich das Amylmercaptal, entsprechend den schwach sauren Eigenschaften, welche nach E. Fischer ¹⁾ die Mercaptale besitzen.

Die reine Verbindung schmilzt zwischen 125° und 130°; diese Unschärfe des Schmelzpunktes ist allen Amylmercaptalen eigen und rührt nach E. Fischer von der Unreinheit des käuflichen Amylsulfhydrats, das ein Gemisch verschiedener Isomerer ist, her. Die Verbindung ist optisch-inactiv. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt destillirt ein gelbliches Oel, das intensiv nach gebratenen Zwiebeln riecht.

0.1404 g Sbst.: 0.2728 g CO₂, 0.1211 g H₂O. — 0.3011 g Sbst.: 0.4194 g BaSO₄.

C₈H₁₀O₄(S.C₅H₁₁)₂. Ber. C 52.94, H 9.41, S 19.00.
Gef. » 52.99, » 9.58, » 19.10.

Zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Derivate²⁾ der Harnpentose diente das krystallinische Rohproduct, wie es nach²⁾ der Spaltung des Diphenylhydrazons mittels Formaldehyd resultirt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 674.

p-Bromphenylhydrazon.

Eine Lösung von 1 g der Harnpentose in möglichst wenig Wasser wurde mit einer alkoholischen Lösung von 1.3 g p-Bromphenylhydrazin auf dem Wasserbad eingedampft und noch 12 Stunden in der Kälte belassen. Der entstandene harte Krystallkuchen wurde zerkleinert und aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, worauf sich feine weisse Nadeln des p-Bromphenylhydrazons ausschieden.

Dasselbe löst sich in etwa 60 Theilen siedenden Wassers, noch schwerer in heissem Alkohol, Chloroform und Aceton, kaum in Essigester, Benzol, Aether, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, aber leicht in Pyridin. Es schmilzt bei 160°, wo auch nach Fischer¹⁾ und Wohl²⁾ die activen Componenten schmelzen.

0.1740 g Sbst.: 13.8 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{11}H_{15}BrN_2O_4$. Ber. N 8.78. Gof. N 8.80.

Das

p-Bromphenylosazon

entsteht ebenso wie das Phenylosazon; man erhält es auch ohne Schwierigkeit direct aus Pentoseharn. Ein Theil der Verbindung fällt schon in der Wärme als hellgelbes Krystallpulver nieder, die Hauptmenge scheidet sich nach dem Erkalten in Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmilzt das p-Bromphenylosazon der r-Arabinose bei 200—202°, während Neuberg³⁾ für das l-Arabinose-p-bromphenylosazon den Schmelzpunkt 196—200° fand. Die Löslichkeitsverhältnisse beider Formen sind die gleichen. Das Osazon aus Harn zeigt im Pyridin-Alkohol-Gemisch keine Drehung.

0.1430 g Sbst.: 14.5 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{17}H_{18}O_3Br_2N_4$. Ber. N 11.52. Gof. N 11.77.

Benzylphenylhydrazon.

Erwärmt man eine Lösung von 1 g der Harnpentose in wenig Wasser mit 1.4 g Benzylphenylhydrazin in 50 ccm absolutem Alkohol etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade, so erstarrt die Flüssigkeit beim Abkühlen zu einem Brei schwach gelb gefärbter Nadeln, die zur Reinigung am besten aus einem Gemisch gleicher Theile Pyridin und Alkohol umkrystallisirt werden.

Das Hydrazon löst sich in heissem Alkohol, Wasser, Chloroform, Essigester, etwas schwerer in Benzol und Aceton, kaum in Aether und Ligroin, am leichtesten in Pyridin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 185°, [während das entsprechende Hydrazon der l-Arabinose nach Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein⁴⁾ bei 170°, das

¹⁾ Diese Berichte 24, 4221; 27, 2490.

²⁾ Diese Berichte 26, 742.

³⁾ Diese Berichte 32, 3367.

⁴⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 227.

der *d*-Arabinose nach Ruff¹⁾ bei 174° schmilzt. Seine Lösung in Pyridin ist absolut inaktiv.

0.1541 g Sbst.: 11.2 ccm N (14°, 756 mm).

$C_{15}H_{27}O_4N_2$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.51.

Das

Methylphenylhydrazon

der Harnpentose entsteht aus 1 g Zucker und 0.85 g Methylphenylhydrazin in gleicher Weise wie das Benzylphenylhydrazon; es wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert.

Es bildet glänzende Nadeln oder sechseckige Plättchen. Dieselben lösen sich leicht in Wasser, Pyridin und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich in Essigester und Essigsäure, etwas in Chloroform und Aceton, kaum in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Seine Lösungen sind optisch inaktiv. Der Schmelzpunkt liegt bei 173°, der des *l*-Arabinosemethylphenylhydrazons nach L. de Bruyn und A. van Ekenstein²⁾ bei 161°.

0.1303 g Sbst.: 12.5 ccm N (16°, 750 mm).

Ber. N 11.02. Gef. N 11.05.

Zum Vergleich mit den erwähnten Verbindungen der *r*-Arabinose aus Harn wurden die der *l*-Arabinose dargestellt, soweit sie noch nicht bekannt waren.

l-Arabinoseamylmercaptal

findet sich ohne nähere Beschreibung bei E. Fischer³⁾ erwähnt. Zum Unterschied vom Amylmercaptal der *r*-Arabinose scheidet es sich schon ohne Wasserzusatz aus der salzsauren Lösung der Componenten aus; es gleicht jenem im Verhalten und in den Löslichkeitsverhältnissen. Es schmilzt bei 132–134°. Im Decimeterrohr bei Natriumlicht in einem Laurent'schen Halbschattenapparat zeigen 0.20 g des Mercaptals, gelöst in 10 ccm heissem, absoluten Alkohols, eine Drehung von + 0° 55'.

0.1503 g Sbst.: 0.2926 g CO₂, 0.1270 g H₂O.

$C_{15}H_{32}O_4S_2$. Ber. C 52.94, H 9.41.

Gef. » 53.09, » 9.39.

l-Arabinosediphenylhydrazon

entsteht in quantitativer Ausbeute beim Erwärmen von 1.5 g gewöhnlicher Arabinose in concentrirter wässriger Lösung mit einer absolut alkoholischen Lösung von 1.85 g Diphenylhydrazin während einer Viertelstunde auf dem Wasserbad; es bildet sich auch bei 24-stündigem

¹⁾ Diese Berichte 32, 3235.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte 27, 679.

Stehen in der Kälte. Es krystallisirt in etwas kleineren Formen als das zuvor beschriebene racemische Hydrazone, mit dessen Hilfe die Isolirung der Harnpentose gelang. Die Löslichkeitsverhältnisse beider Hydrazone sind, wie es scheint, die gleichen.

0.20 g des *l*-Arabinosediphenylhydrazons drehen in einem warmen Gemisch von 4 ccm Pyridin und 6 ccm absolutem Alkohol im Decimeterrohr $+ 0^{\circ} 42'$.

Der Schmelzpunkt 218° des activen Hydrazons liegt etwas höher als der des racemischen.

0.1511 g Subst.: 12 ccm N (18° , 750 mm).

$C_{17}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 8.87. Gef. N 9.07.

Die Frage, ob die aus den Nucleoproteiden der verschiedenen thierischen Organe abspaltbaren Pentosen in Beziehung zu der aus Harn, wie beschrieben, isolirten *r*-Arabinose stehen, ist theoretisch von grossem Interesse. Die Charakterisirung der betreffenden Zucker und ebenso die des aus Albumin abspaltbaren Kohlehydrats soll auf gleichem oder ähnlichem Wege versucht werden.

Berichtigung.

Jahrgg. 33, Heft 9, S. 1523, Z. 2 v. u. lies: 95 pCt. statt 75 pCt.

Sitzung vom 23. Juli 1900.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Gesellschaft ihr Mitglied Prof. Dr.

JOHANN KJELDAHL,

den Vorsteher des Karlsberg-Laboratoriums bei Kopenhagen, am 18. Juli verloren hat. Der allen Fachgenossen durch seine vortreffliche Stickstoffbestimmungs-Methode und durch eine Reihe weiterer werthvoller Untersuchungen wohlbekannte Forscher fand seinen Tod bei einem Liebeswerke; er versuchte einen badenden Knaben zu retten und ertrank. Es steht zu hoffen, dass die wissenschaftlichen Verdienste Kjeldahl's in unseren »Berichten« durch einen Nachruf ihre Würdigung finden werden.

Die Versammelten erheben sich zu Ehren des Verstorbenen.

Der Vorsitzende legt sodann eine Einladung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft zu ihrer am 5. bis 8. August 1900 in Zürich stattfindenden Hauptversammlung vor.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

| | |
|------------------|-------------------|
| Löw-Beer, O., | Heidelberg; |
| Bernoulli, A., | } Basel; |
| Beisswenger, A., | |
| Thoma, Dr. F., | Bürglen; |
| Blumer, Dr. E., | Marche-les-Dames; |
| Beutel, Dr. E., | Graz; |
| Meyer, F., | } Halle; |
| Schubart, Ph., | |
| Koettnitz, K., | |
| Trampedach, E., | |
| Mumme, E., | |

Jacoby, Dr. M., Heidelberg;
 Schneider, H., Strassburg;
 Glimm, E., Freiburg;
 Müller, O., Charlottenburg;
 Hammer, A., Posen;
 Greml, Dr. O., Ludwigshafen;
 Frankl, A., Nagy-Bocsko;
 Gärtner, Dr. S., }
 Weissbrenner, Dr. H., } Halle;
 Bertheim, A., Berlin;
 Koerner, Dr. Th., Freiberg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Fiesselmann, Georg, Vierzigmannstr. 13, } Erlangen
 Schneider, Sebastian, Ob. Karlstr. 14, } (durch
 Krapf, Herrmann, Hôtel Schleis, } O. Fischer
 Reindl, Ludwig, Neust. Kirchpl. 4, } u. M. Busch);
 Grueber, Dr. von, Director der Harzer Werke, Vienen-
 burg a. H. (durch E. Fischer und P. Jacobson);
 Renz, Carl,
 Brackel, Freiherr von, } Chem. Inst. Breslau (durch
 Schlossberg, Israel, } A. Ladenburg und
 Bienenthal, Alexander, } M. Scholtz);
 Krannich, Karl,
 Liechti, Dr. Paul, Vorst. d. Schweizer landw. Versuchs-
 und Untersuchungs-Anstalt, Bern (durch C. Friedheim
 und P. Jacobson);
 Barger, George, King's Whaye, Cambridge (durch S.
 Ruhemann und P. Jacobson);
 Wagner, Hugo, Grustigstr. 20, Mühl- } (durch
 hausen i. E. } E. Noelting und
 Musenclaus, André, Dornach i. E. } E. Wild);
 Kahlert, Bruno, Wokreuterstr. 45,
 Ruhnke, Walter, Wismarschestr. 22—23, } Rostock (durch
 Bachner, Leopold, Burgwall 18, } A. Michaelis
 Chrambach, Fritz, Haedgestr. 6, } und
 Schülke, K., Gr. Wasserstr. 14., } P. Jacobson);
 Hanisch, Rudolf, Chem. Inst.,
 Osswald, Dr. Gustav, Würzburg, chem. Inst. (durch
 A. Hantzsch und W. Wislicenus).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1010. Oppenheimer, C. Die Fermente und ihre Wirkungen. Leipzig 1900.
 1011. Duparc, Louis, Emile Doyrange et Alfred Monnier. Traité de chimie analytique qualitative suivi de tables systématiques pour l'analyse minérale. Genève, Paris 1900.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

355. G. Kraemer und A. Spilker: Ueber Inden- und Cumaron-Harz.

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. Juli von Hrn. G. Kraemer.)

Die Erfahrung, dass in dem Verlauf der weiteren Arbeiten mit Cumaron und Inden es nicht selten misslang, das Erstere frei von Inden und das Letztere rein zu gewinnen, verbunden mit der Thatsache, dass sämtliche von dem nach der Pikratmethode hergestellten Inden gewonnenen analytischen Daten nicht völlig mit den von der Theorie verlangten übereinstimmten, hat uns lange Zeit nach einem geeigneteren Rohmaterial, als es die über 160° siedenden Antheile des Schwerbenzols sind, für die beiden Körper suchen lassen.

Unsere Ueberlegung war zunächst die, durch glatte Spaltung ihrer Condensationsproducte zu dem gewünschten Ziele zu gelangen. Es war denkbar, dass durch geeignetes Eingreifen der Schwefelsäure schon bei der Wäsche der Schwerbenzolfraction eine Trennung der beiden Körper, wenn auch in Form ihrer Polymeren (Harze), durchgeführt werden konnte, womit denn auch die lästige und unbequeme Pikratmethode beseitigt worden wäre. Es kam somit darauf an, durch Variiren der Mengen und der Concentrationsgrade der Schwefelsäure die bezüglichen Verhältnisse aufzuklären, und wir danken es den Bemühungen unserer Mitarbeiter, der HHrn. DDr. Weissgerber, Bindewald, Wichell und Frank, welche nach einander mit den diesbezüglichen, recht zeitraubenden Versuchen betraut waren, dass diese Frage wenigstens zu einem gewissen Abschluss gelangt ist. Wie schon früher mitgetheilt wurde, erhielt man mit reinem Cumaron, das mit Benzol in geeigneter Weise verdünnt war, beim Schütteln der Cuma-

ron-Benzollösung mit Schwefelsäure, den grösseren Theil des Cumarons in Form eines in Benzol löslichen Harzes wieder, dessen Zusammensetzung genau die des Ausgangsmaterials war.

C_8H_6O . Ber. C 81.36, H 5.09.

Gef. » 81.06, » 5.32.

Den kleineren Theil gewann man aus der Abfallschwefelsäure in Form eines in Benzol unlöslichen braunen Pulvers, das nach sehr sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, in welchem es gleichfalls unlöslich ist, ebenfalls die für Cumaron verlangten Zahlen lieferte, nämlich C 81.21 pCt., H 5.16 pCt.

Die Versuche mit den verschiedenartigsten Concentrationsgraden der Säure haben nur ergeben, dass die Polymerisirung bei einem solchen von 80 pCt. Säurehydrat beginnt. Man erhält mit solcher Säure fast ausschliesslich lösliches Harz, mit dem Anwachsen der Concentration nimmt die Bildung des unlöslichen Harzes zu, sodass mit einer 95 pCt. Säurehydrat enthaltenden Säure, in genügender Menge angewendet, das Cumaron aus einer zweiprocentigen Benzollösung als unlösliches Harz nahezu quantitativ ausgefällt werden kann. Aehnlich wirkt die Verstärkung der Säuremengen. Bei Anwendung von 50 pCt. Säure, auf das Cumaron berechnet, gehen noch 25 pCt. des Letzteren in lösliches Harz über, bei der vierfachen Menge Säure verschwindet dieses ganz.

Die Säure übt dabei keinerlei oxydirende Wirkung aus, keine Spur von schwefliger Säure entsteht. Nur bei einem grossen Ueberschuss der Säure wird ein Theil des Harzes sulfonirt. Auch eine Verbindung des Cumarons mit dem Benzol, wie sie nach den Erfahrungen mit Styrol zu erwarten war, tritt nicht ein; selbst mit Pseudocumol konnte keinerlei Zusammengehen des Cumarons bemerkt werden.

Wichtig ist es, dass die Polymerisation des Cumarons mit geringer Temperaturerhöhung vor sich geht, wohingegen die des Indens unter beträchtlicher Wärmeentbindung eintritt.

In concentrirter Lösung findet die Harzbildung immer nur partiell statt. Beispielsweise gaben 350 g reines Cumaron, in 3500 g thiophenfreiem Benzol gelöst und nach einander zwei Mal mit je 35 g und ein Mal mit 70 g concentrirter Schwefelsäure mit der Vorsicht gewaschen, dass die Abfallsäure vor Verwendung der weiteren Mengen Waschsäure jedes Mal entfernt wurde, zunächst nur 150 g trocknes, durch nochmaliges Lösen in Benzol gereinigtes Harz, d. h. 41 pCt.

Zersetzung des reinen Cumaronharzes.

Ueber das von uns zur Zersetzung angewandte Cumaronharz mag Folgendes zu seiner Charakterisirung gesagt sein. Sein Schmelzpunkt liegt bei $107-108^{\circ}$, sein spec. Gewicht ist 1.25 bei 19° , nach der

Schwimmethode bestimmt, sein Mol.-Gewicht würde nach der Raoult'schen Methode zu 473 (Theorie 472) als 4-molekular gefunden.

100 g dieses Paracumarons im Rundkolben von 250 g Inhalt mit aufgesetztem Kugelaufsatz, sodass das Destillat etwa 20 cm Steighöhe überwinden musste, wurden langsam erwärmt. Unter geringem Schäumen beginnt die Zersetzung bei etwa 300° und erreicht bei etwa 350° ihr Ende. Die Ausbeute betrug:

66.5 g, wenige Tropfen Wasser enthaltendes Destillat vom spec. Gewicht 1.045 (15°),

1.2 » beim Erkalten zurückgetropftes Oel,

33.0 » glänzend schwarzes, rasch erstarrendes, sprödes Pech.

Die Destillation war somit ohne Verlust bewirkt worden.

In dem Destillat konnten 17 pCt. Phenole nachgewiesen werden.

Das davon befreite Oel zeigte folgenden Siedepunkt. Es gingen über:

| | |
|----------|----------|
| bis 140° | 5.5 pCt. |
| » 160° | 13.2 » |
| » 180° | 71.3 » |
| » 200° | 85.7 » |
| » 250° | 90.0 » |

Hieraus liessen sich mittels Kugelcolonne reichlich 50 pCt. in Form einer, zwischen 165 und 175° siedenden Flüssigkeit abfractioniren, die zum grösseren Theil aus zurückgebildetem Cumaron besteht, ebenso enthielten auch die übrigen Fractionen Cumaron. Durch Verharzung wurden insgesamt 52 pCt. Cumaron im Destillat nachgewiesen.

Die neutralen Oele enthalten ausserdem als Spaltungsproduct des Polycumarons Aethylbenzol, das durch das schön krystallisirende Pentabromid vom Schmp. 136° charakterisirt wurde. Benzol und Toluol liessen sich ebenso wenig nachweisen, wie Hydrocumaron, dessen Anwesenheit man noch am ersten hätte vermuthen können. Die sauren Oele erwiesen sich nach dem Trocknen als zu 79 pCt. aus Phenol bestehend, der höher siedende Rest ist ohne Zweifel *o*-Aethylphenol. Das Phenol wurde durch seinen Siedepunkt 180—181° und das bei 68° scharf schmelzende Benzozat charakterisirt. Das Aethylphenol konnte der geringen Menge wegen nicht mit voller Schärfe charakterisirt werden, doch gelang dies später bei der Destillation grosser Mengen des rohen Harzes durch Darstellung des schönen Phenylcarbaminsäureesters. Kresole waren auf keine Weise in den sauren Oelen aufzufinden.

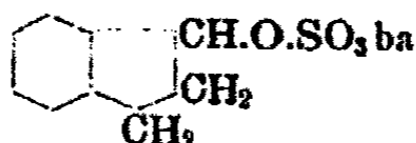
Zersetzung des Indenharzes.

Das Indenharz stand uns zu Parallelversuchen nicht in gleich reiner Form zur Verfügung. Ein nach der Benzylidenmethode ca. 90 pCt. Inden enthaltendes Product diente als Ausgangsmaterial.

Neben anderen Körpern enthält dasselbe namentlich Methylcumaron, wie solches nach der Pikratmethode aus der entsprechenden Schwerbenzolfraction mit nicht allzugrosser Mühe erhalten werden kann. Die Verharzung des Indens beginnt schon bei einem Concentrationsgrad von 75 pCt. Säurehydrat. Die ersten Harzfällungen erwiesen sich noch als mit Fremdkörpern verunreinigtes Parainden, insofern der ermittelte Kohlenstoffgehalt noch weit hinter dem des Indens zurückblieb; erst die späteren Fällungen zeigten eine diesem nahekommende Zusammensetzung. Beispielsweise gaben 20 pCt. Inden, mit 80 pCt. Benzol vermischt, 14 g in Benzol lösliches und 3.7 pCt. in Benzol unlösliches Harz, welches Letztere noch grössere Mengen (2.3 pCt.) Asche enthielt und bei der Verbrennung für Cumaron sprechende Zahlen gab. Das lösliche Harz zeigte dagegen nahezu die Zusammensetzung des Indens.

C₉H₈. Ber. C 93.10, H 6.90.
Gef. » 93.39, » 6.28.

Unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln gelingt es, eine Verbindung des Indens mit Schwefelsäure zu isoliren und Salze daraus zu gewinnen, die aber leider keine rechte Neigung zum Krystallisiren haben. Eine im luftverdünnten Raum, bei Vermeidung jeder Erwärmung, eingeengte Lösung des Baryumsalzes hinterliess gelbliche, undeutlich krystallinische Blättchen mit 24.17 bezw. 23.7 pCt. Baryumgehalt. Wir glauben annehmen zu dürfen, dass hier eine Esterschwefelsäure des Indens vorliegt, die den Esterschwefelsäuren der Olefine entspricht. Für indenestersaures Baryum von der Formel



berechnet sich ein Gehalt von 24.37 pCt. Baryum.

Die freie Säure, deren Existenz nur als bedingt sicher gelten kann, scheint beim Erwärmen sofort in Parainden und Schwefelsäure zu zerfallen.

Das Harz selbst wurde in verschiedenen Modificationen mit wechselndem Schmelzpunkt und Molekulargewicht erhalten. Der Schmelzpunkt des durch Polymerisation mit Schwefelsäure erhaltenen weissen Harzes liegt bei 210°. Hier mag noch erwähnt sein, dass die Polymerisation mit gleichem Erfolge durch Aluminiumchlorid sowohl beim Cumaron als beim Inden erzielt wird.

Charakteristisch ist für die Polymerisation des Indens die lebhafteste Temperatursteigerung unter Rothfärbung der Lösung.

Zur Zersetzung dieses Indenharzes wurde wie beim Cumaronharz verfahren. Die Temperatur des Harzes stieg bei der Zersetzung von 290 auf 340°. Erhalten wurden aus 100 g Harz:

2 ccm Wasser mit Spuren schwefliger Säure,
65 » Oel vom spec. Gewicht 1.02,
27 » Pech mit 26 pCt. Coke.

Aus dem Oel wurden 3 ccm Phenol isolirt. Diese siedeten von 187—191°. Das Cyanurat dieser Phenolfraction schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether bei 150°¹⁾, es liegt somit *o*-Kresol vor, welches, da es auch aus dem mit Aluminiumchlorid polymerisirten Harz erhalten wurde, aus dem Methylcumaron gebildet sein muss, mit welchem das Inden verunreinigt war. Die neutralen Oele wurden durch eine Kugelcolonne zerlegt und gaben dabei:

a) 79—100° = 4 ccm (hiernach stieg die Temperatur rapid und stellte sich erst wieder bei 175° ein).

b) 175—190° = 41 ccm. Der Rest destillirte nach Wegnahme der Colonne der Hauptmenge nach bei 300—350° als visköses, blau fluorescirendes Oel über.

Der Antheil b) obiger Fractionirung gab wiederholt destillirt ein Product, welches von 170—181° siedete und nach der Benzylindemethode²⁾ bestimmt rund 50 pCt. Inden enthält, ebenso wurde in den anderen Destillationsantheilen noch Inden nachgewiesen. Da selbst beim Schütteln mit viel Schwefelsäure kein unlösliches Harz entstand, so darf man annehmen, dass kein Cumaron vorhanden war.

Das mit Schwefelsäure gewaschene und abgeblasene Oel bestand aus Hydrinden. Es siedete der Hauptmenge nach zwischen 174—176° und gab das charakteristische Sulfamid vom Schmp. 134.5°. Ausserdem konnte in dem neutralen Oel nur noch Benzol durch den Siedepunkt nachgewiesen werden. Aethylbenzol war nicht entstanden!

Zerlegung des rohen Harzes.

Wir gingen nun zu der Zerlegung des bei der Verarbeitung von rohem Schwerbenzol erhältlichen Harzes über.

Dasselbe wird erhalten aus der Wäsche des von sauren Oelen und Basen befreiten Schwerbenzols, welches von etwa 155—185° siedet. Dieses Oel wird mit Schwefelsäure durchgerührt, wobei sich die ungesättigten Verbindungen Cumaron und Inden u. s. w. unter lebhafter Erwärmung polymerisiren. Diese Polymeren bleiben beim Abtreiben des Schwerbenzols mit Wasserdampf in den Destillationsgefässen zurück und finden verschiedenartige Verwendung.

¹⁾ Otto, diese Berichte 20, 2236.

²⁾ Marckwald, diese Berichte 28, 1501.

Anfangs nahmen wir die Zersetzung im luftverdünnten Raum vor, doch zeigte sich bald, dass die Spaltung dann sehr unvollkommen war und das Destillat erhebliche Mengen sehr hochsiedender und offenbar noch unvollkommen zersetzter Stoffe, darunter solche phenolartigen Charakters, enthielt. Dieselben Oele fanden wir bei der Zersetzung des Harzes bei gewöhnlichem oder geringem Ueberdruck wieder. Arbeitete man in Metallgefässen mit starkem Ueberdruck, so trat das Umgekehrte ein, das Destillat enthielt verhältnissmässig wenig hochsiedende Körper; auch zeigte sich der Rückstand dann stark cokehaltig.

Die Spaltung des Harzgemisches vollzieht sich am vollkommensten, wenn dasselbe in einem geräumigen Metall- oder Glas-Gefäss mit kleiner Flamme langsam auf 300° erhitzt wird. Das Destillat geht dann ruhig und ohne nennenswerthe Gasentwicklung über, auch ist der Rückstand noch fast völlig in Benzol löslich.

In dieser Weise gaben z. B. 6000 g Harz rund 3000 g Destillat, das mit Natronlauge geschüttelt 315 g an diese abgab. Die aus der Natronlauge abgeschiedenen sauren Oele siedeten zwischen 183—195° zu 90 pCt. Sie wurden zur Krystallisation gebracht, von zunächst 67 g Mutterlauge getrennt und dann zur weiteren Reinigung fractionirt. Hierbei wurden 119 g erhalten, welche nach wiederholtem Krystallisiren 40 g reines *o*-Kresol vom Erstarrungspunkt 30° und dem Sdp. 186—188° lieferten. Eine etwa gleich grosse Menge *o*-Kresol wird in den Mutterlauge verblieben sein.

Das neutrale Destillat liess sich in einem mit Perlicolonne versehenen Apparat in folgende Fractionen zerlegen.

| | | |
|-----------|-----------|----------------------------|
| Vorlauf | bis 168° | 371 g |
| | 168—172° | 968 » spec. Gewicht 0.999, |
| | 172—200° | 116 » |
| Rückstand | über 200° | 523 ». |

Die Fraction von 168—172° bestand aus Cumaron und Hydrinden. Zu deren Trennung genügt es, Pikrinsäure bis zur Sättigung darin aufzulösen und das nunmehr gebildete Cumaronpikrat auskrystallisiren zu lassen. Dasselbe, gut abgeschleudert und mit Benzin, Alkohol oder Aether nachgewaschen, ist nahezu rein und giebt bei der Zersetzung mit Wasserdampf technisch reines Cumaron. Im weiteren Verfolg der Arbeit hat sich in der That herausgestellt, dass auf diese Weise das Cumaron bequemer zu gewinnen ist, als direct aus dem Schwerbenzol. Auch für die Gewinnung des Hydrindens bildet die Fraction ein vortreffliches Rohmaterial. Man braucht jetzt nur aus der Pikratmutterlauge den Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abzublasen und diesen durch Waschen mit etwas concentrirter Schwefelsäure von dem Rückhalt an verharzenden Substanzen zu befreien, um sofort ein an Hydr-

inden sehr reichhaltiges Rohmaterial zu erhalten, aus dem auf bekannte Weise durch Ueberführung in das gut krystallisierende sulfonsaure Natriumsalz und Abspaltung mittels Schwefelsäure das Hydrinden in völliger Reinheit gewonnen werden kann.

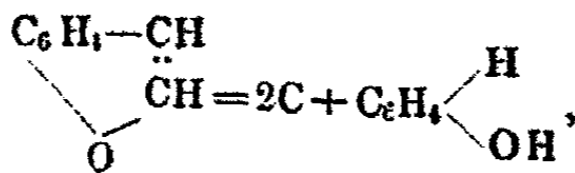
Hierbei mag erwähnt werden, dass das Hydrinden nach längerem Aufbewahren eine Art Selbstpolymerisirung erfährt; wenigstens zeigte ein Präparat, das, frisch dargestellt, mit Schwefelsäure geschüttelt fast farblos blieb, nach einem halben Jahre ziemlich starke Verharzung mit derselben. Ob diese Eigenschaft dem Hydrinden eigenthümlich ist, oder ob nicht vielmehr Spuren von schwefliger Säure den Anstoss dazu geben, wie sie leicht in allen aus Sulfonsäuren rückgebildeten Benzolkohlenwasserstoffen verbleiben können, soll noch weiter untersucht werden. Uebrigens findet sich ein ähnliches Verhalten auch vom Tetrahydronaphthalin erwähnt, das ja als Homologes des Hydrindens anzusehen ist. Vergl. Gräbe, diese Berichte 16, 3030.

Die Bemühungen, aus dem höher siedenden Antheil des neutralen Harzdestillats reines Inden zu gewinnen, blieben erfolglos. Mittels der Pikratverbindung lässt sich aus demselben wohl indenhaltiges Material abscheiden, aus welchem durch die Behandlung mit Benzaldehyd das Benzylinden in reichlicher Menge erhalten wurde. Auf keine Weise war aber das Inden aus diesem Material leichter rein zu erhalten, als aus dem Handelsschwerbenzol, welches demnach noch immer das empfehlenswerthere Rohmaterial für dessen Gewinnung bildet.

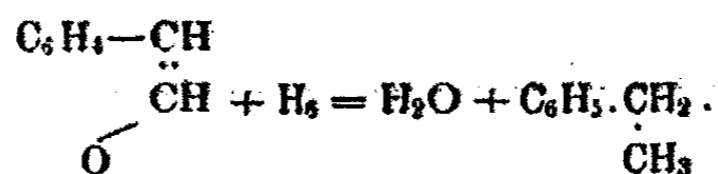
Auch der Vorlauf erwies sich noch vorwiegend aus Hydrinden und Cumaron bestehend, daneben konnte stets etwas Aethylbenzol erhalten werden, das ein constantes Spaltungsproduct des Harzgemisches auszumachen scheint, da es in keinem der zahlreich erhaltenen Destillate fehlte.

Die Erklärung für das Auftreten der aus dem rohen Harz, bezw. den Polymeren von Inden und Cumaron erhaltenen Spaltungsproducte ist leicht gegeben. Im Wesentlichen besteht dasselbe aus Polymeren des Cumarons, Methylcumarons und Indens. Beim Erhitzen des Paracumarons spaltete sich dasselbe zum grössten Theil zuerst in Cumaron, in guter Uebereinstimmung mit der von uns beobachteten geringen Bildungswärme.

Ein nicht unbeträchtlicher Theil spaltet Kohlenstoff ab, bezw. geht in kohlenstoffreichere, hochmolekulare Verbindungen über, unter Bildung von Phenol,



ein weiterer Theil nimmt dabei Wasserstoff auf, unter Abspaltung von Wasser, und bildet Aethylbenzol,



Das Methylcumaron¹⁾ verhält sich ähnlich, nur dass in dem ersten Fall Orthokresol entsteht, im zweiten Methyläthylbenzol, das allerdings erst noch nachzuweisen bleibt. Doch konnten wir sein höheres Homologe, das 1.2-Dimethyl-4-Aethylbenzol, welches dem Dimethylcumaron entstammt, mit aller Leichtigkeit nachweisen. Das Parainden, welches unter sehr beträchtlicher Wärmeentbindung entstanden ist, bedarf naturgemäss auch weit grösserer Wärmezufuhr zu seiner Zerlegung. Dabei zerfällt der grössere Theil des Indens in hochmolekulare, wasserstoffarme Verbindungen, welche im Rückstand verbleiben, während der frei werdende Wasserstoff einen anderen Theil des Indens zu Hydrinden reducirt.

Dieser Vorgang der intramolekular sich vollziehenden Uebertragung von Wasserstoff — daher die verschwindend geringe Gasentbindung — ist für alle derartigen Spaltungen typisch. Wir begegnen ihnen auch bei den durch Druckdestillation bewirkten Spaltungen, wie sie in der nachfolgenden Abhandlung näher beschrieben sind.

Die höher, über 200 siedenden Antheile des Destillats scheinen den bisher darüber gewonnenen Erfahrungen zu Folge dimolekulare Verbindungen der einfachen Componenten des rohen und reinen Harzes zu sein, wenigstens sprechen die physikalischen Constanten und analytischen Werthe, sowie ihr Verhalten in der Wärme für diese Annahme. Zum Theil haben sie, wie schon oben erwähnt, Phenolcharakter, besonders wenn das Harz bei niedriger Temperatur zersetzt wird, sodass es nicht ausgeschlossen ist, dass sich auch noch die Zwischenstufen der oben beschriebenen Spaltungen verfolgen lassen werden.

Berlin-Erkner. Juli 1900.

¹⁾ Störmer, Synthese der Cumaronomologen, diese Berichte 30, 1700.

356. G. Krämer und A. Spilker:

Ueber die Zersetzung viscöser Körper (Schmieröle) durch Destillation unter Druck.

(Eingegangen am 11. Juli.)

In der im Vorjahr in diesen Berichten veröffentlichten Arbeit über die Natur des Erdöls ist von uns die Möglichkeit besprochen worden, durch den Process der Druckdestillation und das Studium der dabei erhältlichen Spaltungsproducte die Natur der Schmieröle und hochsiedenden Paraffinöle darzulegen. Wir haben dahingehende Versuche angestellt und uns auch überzeugen können, dass für gewisse, mit den genannten Oelen verwandte Körper dieser Weg wohl gangbar ist. Die Constitution der genannten Mineralöl-Kohlenwasserstoffe aber damit anzuklären, worauf es uns eigentlich ankam, hat noch nicht gelingen wollen; wir haben nur in negativem Sinne beweisen können, dass die auch von uns vertretene Annahme, diese Oele könnten zum Theil durch Anlagerung von aromatischen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstanden sein, nicht haltbar ist.

Die hierbei gewonnenen Resultate sind immerhin mittheilenswerth, da sie zugleich einen Beitrag liefern, über die bei der Druckdestillation sich vollziehenden Prozesse. Unsere Versuche begannen mit dem einfachsten Repräsentanten der Anlagerungsproducte, wie solche von uns, diese Berichte 24, 2785, beschrieben worden sind, mit dem Phenylxylylithan, dem Nebenproduct der Schwefelsäure-Wäsche des Rohxylola, das, wenn auch noch ziemlich unrein, beim Abdestilliren des Xylols im Rückstand verbleibt. Durch wiederholtes Fractioniren lässt sich daraus ein für die gedachten Zwecke genügend reines Product gewinnen. Von dem in Verwendung genommenen siedeten ca. 90 pCt. von 270—310°. Der Apparat, in welchem die Spaltung vorgenommen wurde, ist der bekannte, mit Regulirventil versehene Destillationskessel von Schmiedeeisen, mit dem es gelingt, bei ziemlich constant bleibenden Drucken bis zu 25 Atmosphären abdestilliren. Bei dem Xylolstyrol gelang die Spaltung schon bei 10 Atmosphärendruck, und zwar geschah dies nach einigem Bemühen ganz ohne Bildung eines cokehaltigen Rückstandes, sobald man nur den Kunstgriff gebrauchte, nach Aufhören der Gasabsplattung, bezw. Nachlassen des Druckes, diesen ganz abzulassen und nun den restlichen Inhalt unter starker Luftverminderung weiter zu destilliren.

In dieser Weise erzielten wir bei einem normal verlaufenden Versuch mit Anfangs 10 Atmosphären Druck, später Luftleere aus 500 g des Materials

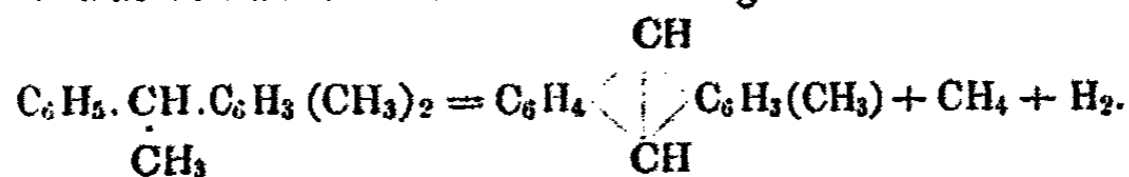
155 g flüssiges Destillat,
295 > erstarrendes Destillat,
10 > = etwa 20 L Gas,
37 > cokefreien Rückstand.

In dem erstarrenden Theil sind Methylanthracen und Anthracen in grossen Mengen enthalten und nachzuweisen. Durch einen besonderen Versuch mit reinem Methylanthracen liess sich auch leicht zeigen, dass dasselbe für sich allein erhitzt schon bei einem Druck von 4 Atmosphären Gas abspaltet und in Kohlenstoff und wasserstoffhaltige, brennbare Gase zerlegt wird. Hierdurch erklärt sich bei weniger gut gelungenen Versuchen mit Xylolstyrol die beobachtete Bildung grosser Mengen Kohle im Destillationsrückstande.

Die flüssigen Bestandtheile des Destillates enthielten geringe Mengen Phenole, welche auf Verunreinigung des Ausgangsmaterials mit polymerisirtem Cumaron bezw. dessen Homologen hinwiesen, ferner etwas mehr Brom entfärbende Kohlenwasserstoffe; der Rest bestand, abgesehen von hochsiedenden Oelen und unzersetzt gebliebenem Ausgangsmaterial, aus Toluol und Pseudocumol neben wenigem Xylol. Das Gas bestand zu 17.1 pCt. aus Wasserstoff, der Rest aus Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus Methan.

Bei der Druckdestillation verlaufen somit im Wesentlichen zwei Reactionen:

1. Das Molekül schliesst sich zum Ring:



2. Das Molekül zerfällt in der Mitte der Styrolkette unter Aufnahme von Wasserstoff:



Ganz ähnlich verhält sich das Dimethyldicumylmethan¹⁾ bei der Druckdestillation. Auch hier vollzieht sich die Zersetzung bei verhältnissmässig niedrigem Druck. Man erhält im ersten Stadium unter Ringschluss wohl Hexamethylanthracen, welches aber durch Abspaltung weiterer Methylgruppen — daher das Auftreten von Olefinen — zu Dimethylanthracen wird. Dieses bildet den Hauptbestandtheil der festen Ausscheidungen des Destillats. Gleichzeitig beobachtet man auch die Spaltung in zweiter Richtung. Das Molekül bricht aus einander, sodass neben Kohlenstoff methylierte Benzole entstehen, indem der beim Ringschluss frei werdende Wasserstoff in die Bruchstücke eintritt. Dabei werden in erster Linie Tetramethylbenzole entstehen, die aber zum Theil durch Verlust von Methylgruppen in Xylol und Toluol sich umwandeln können. Tetramethylbenzole und Xylol haben ohne Schwierigkeit in entsprechender Menge abgeschieden werden können.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2, 2791.

Druckdestillation von Harzöl.

Das Ausgangsmaterial siedet zu 90 pCt. zwischen 330° und 355°. Die Elementaranalyse ebenso wie die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann deuteten auf die schon bekannte Formel $C_{15}H_{20}$.

Gef. C 88.93, H 10.77.

Ber. » 88.52, » 10.48.

Molekulargröße: Gef. 240.5 und 242.2. Ber. 244.

Druck und Temperatur mussten beträchtlich höher gehalten werden, als bei den soeben beschriebenen Versuchen. Die völlige Zersetzung erfolgt erst bei 450° und unter einem Druck von 25 Atmosphären. Es konnte deshalb auch niemals Cokebildung vermieden werden, die in einzelnen Fällen mehr als 10 pCt. vom Ausgangsmaterial betrug.

Auch war der Zerfall längst nicht so glatt, wie der des Phenylxylylthans, und die Ausbeute an Destillat erheblich geringer in Folge der hohen Temperatur und der damit verbundenen grossen Verluste durch Undichtwerden des Apparates.

Bei annähernd normalem Verlauf erhielt man aus 500 g Harzöl

105 g flüssiges Destillat,

50 » theilweise fest werdendes Destillat,

100 L = etwa 80 » Gas ¹⁾,

141 » stark cokehaltiger Rückstand.

Das erste Destillat siedete zu 90 pCt. von 80—240°; es enthielt nicht unerhebliche Mengen Brom entfärbender Körper, hatte den Geruch der Harzessenz und zeigte eine diesem durchaus ähnliche Zusammensetzung, d. h. es enthielt neben Benzol-Kohlenwasserstoffen, insbesondere Cymol und methylirten Cymolen, auch noch wasserstoffreichere, durch Hydrirung daraus entstandene Kohlenwasserstoffe, aber es fehlten Paraffine und Naphtene, da sich die einzelnen Fractionen durch concentrirte Schwefelsäure völlig verharzen, bezw. sulfuriren liessen.

Aus dem zweiten Destillat liess sich ein hochsiedendes, festes Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, das durch partielle Fällung mit Pikrinsäure in Phenanthren und Methylphenanthren zerlegt wurde. Das Erstere wurde in schön goldgelben Nadeln in Form der bei 145° schmelzenden Pikrinsäureverbindung erhalten, das Zweite in Form von bei 90—95° schmelzenden Krystallen, welche bei der Analyse auf die Formel $C_{15}H_{19}$ stimmende Zahlen gaben:

Gef. C 93.82, H 6.11.

Ber. » 93.75, » 6.25.

¹⁾ Das Gas enthielt in einem Fall 8 pCt. Olefine und 92 pCt. Methan und Homologe, in einem anderen Fall 6.0 pCt. Olefine, 6.2 pCt. Wasserstoff und 87.8 pCt. Methan und Homologe desselben, was etwa einem Gewicht von 0.8 g für 1 L entspricht.

Das Gas bestand aus Methan und Wasserstoff neben geringen Mengen Olefinen.

Auch hier ist der Verlauf klar.

Das Harzöl ist das Spaltungsproduct der in dem Colophonium zu 80 pCt. und mehr enthaltenen Abiätinsäure, bzw. deren Anhydrid, welche ihrerseits wohl durch Oxydation eines polymeren Terpens entstanden sein wird.

Das unter Abspaltung von Kohlensäure und Kohlenoxyd daraus entstehende Harzöl ist demnach ein Restproduct des Diterpens und stellt wahrscheinlich einen hydrirten Abkömmling des Fichtelits vor. Die Druckdestillation bewirkt also auch hier entweder Ringschluss unter Wasserstoffabspaltung zu Methylisopropylphenanthren, d. i. Reten, aus dem sich dann leicht die Isopropylgruppe und im Weiteren auch die Methylgruppe lösen, oder Spaltung der beiden Terpenfragmente unter Rückbildung methylirter und theilweise hydrirter Benzole.

Dass das Harzöl in sehr naher Beziehung zum Reten steht, hatte schon die elegante Methode der Darstellung des Letzteren beim Kochen des Harzöls mittels Schwefel (D. R.-P. 43802) dargethan; die Verwandtschaft mit dem Terpen ist schon früher durch das Studium zahlreicher Oxydationsvorgänge, wobei die Bildung von Isophthalsäure, Terebinsäure u. a. m. beobachtet wurde, bewiesen worden.

Aus der Thatsache, dass man aus dem Harzöl ausschliesslich Phenanthrenabkömmlinge erhält, lässt sich übrigens ableiten, dass der neben Anthracen beträchtliche Mengen Phenanthren liefernde Steinkohlentheer einem harzreichen Urmaterial entstammt. Die allseitig vertretene Ansicht, dass zu der Steinkohlenbildung grosse Mengen harzreicher Hölzer beigetragen haben, erhält damit eine weitere Stütze.

Wenig durchsichtig sind nun die bei der Druckdestillation von russischem Schmieröl beobachteten Vorgänge.

Druckdestillation von Bakunin.

Das zur Verwendung gelangte Bakunin siedete innerhalb 360° und 420° und gab bei der Verbrennung:

| | I. | II. |
|---|-----------|-----------|
| C | 87.8 pCt. | 86.8 pCt. |
| H | 12.9 " | 13.2 " |

Der Zerfall vollzieht sich, trotz des höchstzulässigen Druckes, der in Verwendung kam, bei so hoher Temperatur (ca. 450°), dass es von vornherein aussichtslos erschien, die Natur der Destillate für die Bestimmung der Constitution des Moleküls verwerthen zu wollen. Charakteristisch war jedoch der grössere Gehalt an Olefinen, besonders bei der unterhalb 200° siedenden Fraction und die sicher erwiesene Abwesenheit irgend welcher aromatischer Kohlenwasserstoffe. Der Hauptmenge nach lagen Naphtene und Paraffine vor.

Aus 500 g erhielt man je nach der Höhe der Temperatur 50 — 100 L Gas, 320 g Destillat und ca. 50 g eines pechigen Rückstandes. Es waren also auch hier in Folge von Diffusion durch die hocherhitzten Gefässwände und Dichtungen grosse Verluste eingetreten.

Das Gas enthielt 20.8 pCt. durch Brom absorbirbare Bestandtheile, der Rest war fast reines Methan, neben wenig Homologen desselben. Von dem flüssigen Destillat siedeten 90 pCt. bis 280° mit einem spec. Gewicht 0.805. 1 g des rohen Destillats entfärbt 0.55 g Brom. Nach dem Fractioniren verbrauchten davon die bis 150° siedenden Antheile rund 0.75 g Brom auf 1 ccm, die höher siedenden dagegen nur 0.25 g und weniger. Aus den höchstsiedenden Fractionen, welche theilweise noch unverändertes Schmieröl sind, und aus dem Rückstande wurden kleine Mengen eines nach der Reinigung bei 202—205° schmelzenden Körpers erhalten. Die Bauschanalyse einer mit Schwefelsäure sorgfältig ausgewaschenen, recht eng um 120° siedenden Fraction vom Rohdestillat ergab Zahlen, die auf ein Gemisch von Naphtenen und Paraffinen schliessen lassen. Die Anwesenheit der Ersteren wurde bewiesen, indem die betreffende Fraction mit Brom und Aluminiumchlorid behandelt wurde. Man erhielt Tetrabromxylol, wie solches auch Markownikoff aus dem Octonaphten erhalten hat, dessen Siedepunkt der zur Verwendung gelangten Fraction entspricht. Nach Thorpe und Young¹⁾ werden bei der Druckdestillation von festem Paraffin neben Olefinen wesentlich nur flüssige Paraffine erhalten. Ein von uns angestellter Versuch führte insofern zu dem gleichen Ergebniss, als es auch uns nicht gelang, auf chemischem Wege in dem nach sorgfältigem Auswaschen mittels concentrirter und rauchender Schwefelsäure zurückbleibenden Gemisch indifferenten Kohlenwasserstoffe Naphtene nachzuweisen. Somit ist die Anwesenheit grösserer Mengen fester Paraffine im Schmieröl, welche von den kohlenstoffreicheren Bestandtheilen desselben in Auflösung gehalten werden könnten, ähnlich wie dies die organischen Salze dem Rohrzucker in der Melasse gegenüber thun, ausgeschlossen.

Wir haben es uns angelegen sein lassen, dafür auch noch besondere Beweise beizubringen, indem wir das Schmieröl einerseits mit grossen Mengen Schwefelsäure wiederholt auswaschen, andererseits darin gewogene Mengen festen Paraffins lösten. Es liess sich zeigen, dass in dem ersten Fall kein Paraffin auskrystallisirte, was doch hätte geschehen müssen, da die Schwefelsäure einen Theil des Lösungsmittels herausgenommen hatte, in dem zweiten aber schon bei 0° fast das gesammte Paraffin in fester Form wieder ausgeschieden wurde.

¹⁾ Ann. d. Chem. 165, 1.

Auch aus der gefundenen Zusammensetzung, welche in Verbindung mit der Siedetemperatur auf das Mittel der Formeln $C_{20}H_{36}$ bis $C_{25}H_{44}$ hindeutet:

Ber. C 87.08, H 12.92,
Gef. (im Mittel) » 87.05, » 13.05,

lässt sich nicht gut auf die Anwesenheit grösserer Mengen von Kohlenwasserstoffen der Formel $C_n H_{2n+2}$ schliessen, da sonst kohlenstoffreichere, aromatische Stoffe im Schmieröl gefunden werden müssten, was bisher noch nicht gelungen ist. Hiernach müssen die Schmieröle als ein Gemisch von Homologen einer Kohlenwasserstoffreihe angesehen werden, der ein nicht minder einheitlicher chemischer Charakter zukommt, wie dem Harzöl und dem oben besprochenen Xylolstyrol und dessen Homologen. Da nun ihre Zusammensetzung einer um 2 Atome Wasserstoff ärmeren Reihe entspricht, als der der Olefine, so ist auch die Annahme nicht zulässig, dass die Schmieröle polymere Olefine seien, was übrigens schon in Hinblick auf deren im Ganzen geringe Viscosität nicht wahrscheinlich war.

Da sie des Weiteren auch gesättigte Körper sind, insofern sie Brom nicht anlagern, so bleibt einstweilen nur die Annahme übrig, dass sie durch Ringschluss zweier oder mehrerer Moleküle von der Methen- und Methin-Reihe angehörenden Kohlenwasserstoffen entstanden sind. Es wären dies also Körper etwa von der Zusammensetzung des Dihydroterpens, $(C_{10}H_{18})_2$. Ob es jemals möglich sein wird, hierfür positive Beweise beizubringen, also den Aufbau derartiger Körper zu bewirken, will uns fraglich erscheinen, nachdem der Weg der Spaltung durch Druckdestillation sich als so wenig beweiskräftig erwiesen hat. Dasselbe gilt übrigens auch, wie wir hier hinzufügen wollen, von dem der Wasserstoffentziehung durch andere Mittel, namentlich durch Schwefel, welcher doch zur Aufklärung der Constitution des Harzöls so wesentlich beigetragen hat. Auch steht die schwierige Beschaffbarkeit und noch mehr die labile Natur der der Reihe $C_n H_{2n-2}$ angehörenden Kohlenwasserstoffe einem solchen Vorhaben im Wege.

Ein Versuch der Anlagerung von Olefinen an das leicht beschaffbare Cyclopentadien blieb wenigstens ganz ohne Erfolg.

Bei den oben beschriebenen Versuchen sind wir von Hrn. Dr. Bruhn auf das Wirksamste unterstützt worden.

Berlin-Erkner, im Juli 1900.

357. O. Hauser und L. Vanino: Ueber Doppelsalze des Wismuthchlorids mit einigen organischen Basen.
 [Mittheilung aus dem chem. Labor. der Acad. der Wissensch. zu München.]
 (Eingegangen am 9. Juli.)

Während Doppelsalze des Wismuthjodids mit organischen Basen in grosser Zahl bekannt sind und die Lösung von Wismuthjodid in Jodkalium als Reagens für eine Reihe der Letzteren dient, sind bis jetzt analoge Versuche mit Wismuthchlorid nicht angestellt worden. Hauptsächlich in der Absicht, das ziemlich schwer rein darzustellende und äusserst hygroskopische Wismuthchlorid eventuell durch ein Doppelsalz mit bequemeren Eigenschaften ersetzen zu können, haben wir sein Verhalten gegen einige der wichtigsten organischen Basen geprüft. Hierbei erhielten wir mehrere bisher noch nicht bekannte Doppelsalze, die nachstehend eine kurze Beschreibung finden mögen.

Wismuthanilinchlorid, $\text{BiCl}_3, 3\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2, \text{HCl}$.

Man erhält dieses Salz sehr leicht rein durch Auflösen berechneter Mengen von Wismuthoxyd und salzsaurem Anilin in alkoholischer Salzsäure, Abdampfen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol.

Sehr schöne, wenig hygroskopische, nadelförmige Krystalle, die ursprünglich farblos sind, jedoch nach einiger Zeit sich dunkel färben.

$\text{BiCl}_3, 3\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2, \text{HCl}$. Ber. Bi 29.6, Cl 30.8.

Gef. » 30.2, » 30.0.

Wismuthtoluidinchlorid, $\text{BiCl}_3, 3\text{C}_7\text{H}_7.\text{NH}_2, \text{HCl}$.

Doppelsalze dieser Base wurden erhalten sowohl mit *p*-Toluidin als mit *o*-Toluidin. Beide wurden rein dargestellt durch Auflösen der Componenten Wismuthoxyd und *p*-Toluidin in berechneten Mengen in alkoholischer Salzsäurelösung, Abdampfen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol.

Das Doppelsalz mit *p*-Toluidinchlorid bildet sehr schöne, grosse, farblose Krystalle, die sich beim Liegen röthlich färben. Dieselben sind etwas hygroskopisch und sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Mit wasserhaltigem Alkohol reagiren sie unter Bildung von Wismuthoxychlorid.

$\text{BiCl}_3, 3\text{C}_7\text{H}_7.\text{NH}_2, \text{HCl}$. Ber. Bi 27.96, Cl 28.5.

Gef. » 28.00, » 28.6.

In gleicher Weise wurde das Doppelsalz des *o*-Toluidins erhalten. Dasselbe krystallisirt in kleinen Nadeln und ist dem *p*-Salz in allen seinen Eigenschaften sehr ähnlich.

Ber. Bi 27.96, Cl 28.5.

Gef. » 28.50, » 28.9.

Mit α - und β -Naphthylamin konnten keine Doppelsalze erhalten werden.

Wismuthpyridinchlorid, $\text{BiCl}_3, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N.HCl}$.

Bringt man die Lösungen von Wismuthoxyd und Pyridin mit alkoholischer Salzsäure zusammen, so scheidet sich sofort ein voluminöser, weisser Niederschlag ab, der anfangs amorph, nach kurzem Stehen krystallinisch wird. Es wird so das Wismuth beinahe vollständig gefällt als



Ber. Bi 38.2, Cl 32.5, N 5.1.

Gef. » 38.8, » 32.4, » 5.4.

Das weisse, aus sehr schönen Kryställchen bestehende Pulver ist in Alkohol und alkoholischer Salzsäure sehr wenig löslich, auch in kochender verdünnter Säure; in kaltem Wasser dagegen und in kalter verdünnter Salzsäure ist es ganz unlöslich; diese letztere Eigenschaft macht es vielleicht zur analytischen Fällung und Trennung von Wismuth brauchbar. Der Körper schmilzt unzersetzt und sublimirt unter geringer Zersetzung.

Wismuthchinolinchlorid, $\text{BiCl}_3, 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N.HCl}$.

Ganz analog dem Pyridin giebt Chinolin, in eine mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung von Wismuth in alkoholischer Salzsäure eingegossen, einen anfangs amorphen, voluminösen Niederschlag, der sich jedoch nach kurzer Zeit zusammensetzt und dann unter dem Mikroskop schön krystallisirt erscheint.



Gef. » 32.8, » 27.2, » 4.7.

Dieses Salz ist dem Doppelsalz des Pyridins sehr ähnlich und nur im Allgemeinen etwas leichter löslich, auch in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich. Wie Letzteres schmilzt es unzersetzt und sublimirt unter geringer Zersetzung.

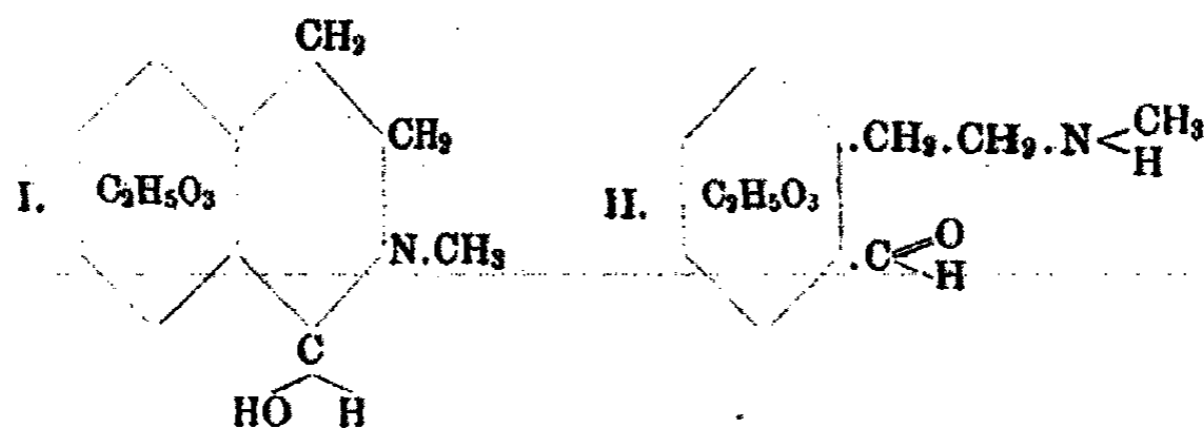
Versuche mit den basischen Alkaloiden führten zu verschiedenen Producten, deren Reinigung noch längere Zeit beanspruchen dürfte. Wir werden uns im kommenden Semester damit beschäftigen und bitten die Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit gütigst überlassen zu wollen.

358. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen.
Zur Formel des Cotarnins.

[6. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Vor 8 Jahren¹⁾ habe ich für das freie Cotarnin die geschlossene Formel I gegenüber der offenen II vertreten:



Hantzsch und Kalb²⁾ gelangen bei Gelegenheit der Bestimmung der Leitfähigkeit von Cotarninlösungen zur Vermuthung, dass in denselben eine Verbindung von dieser geschlossenen Formel I vorhanden wäre, welcher der neue Name »Pseudocotarnin« beigelegt wird.

Die Hypothese von Hantzsch und Kalb kann keineswegs die abnormen Leiterscheinungen erklären; auch nicht, warum das Cotarnin in wässriger Lösung eine »so starke Base ist, dass sie dann alle echten Aminbasen, auch das Diazoniumhydrat, übertrifft«. Die Existenz einer Verbindung mit offener Kette neben einer solchen mit geschlossener würde der Lösung keine stärkeren basischen Eigenschaften verleihen. Es würde auch anzunehmen sein, dass das feste Cotarnin, das durch Eindampfen der Lösungen entsteht, die Formel I haben würde.

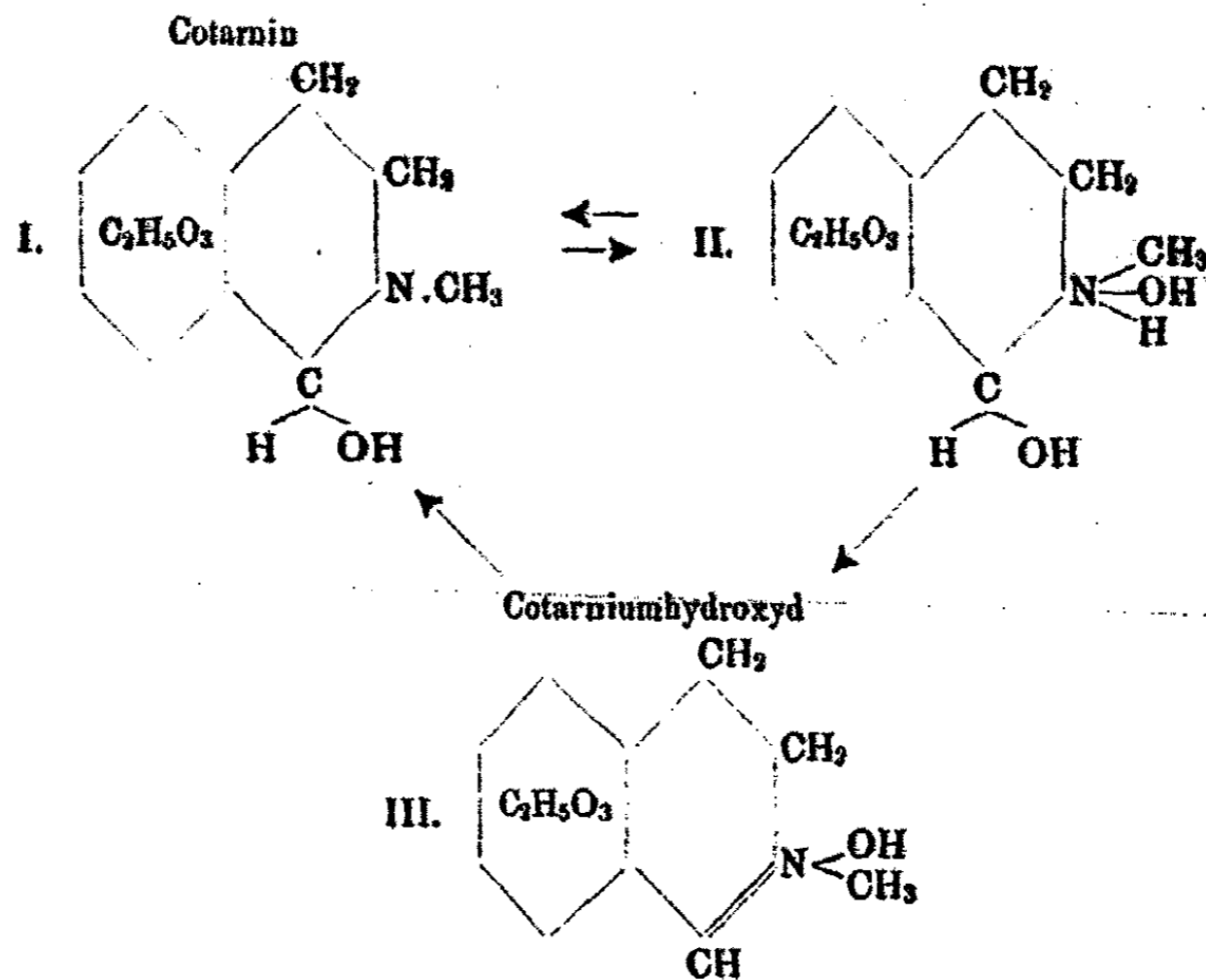
Die Erklärung der abnormen Leitfähigkeit scheint mir in ganz anderer Weise versucht werden zu müssen, nämlich durch die Isomerisation der Carbinolbase zum quaternären Ammoniumhydroxyd. In Uebereinstimmung mit den in der fünften³⁾ Mittheilung entwickelten Anschauungen geht das Cotarnin (I) in wässriger Lösung in das entsprechende tertiäre Ammoniumhydrat (II)

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 47, 223, siehe auch Journ. der russ. chem. Gesell. 1893.

²⁾ Diese Berichte 32, 3130.

³⁾ Diese Berichte 33, 1715.

über, das sich nun in das quaternäre Ammoniumhydroxyd (III) umlagert:



Wachsende Verdünnungen begünstigen die Reaction I \rightarrow II, während Concentration, Wärme, Natronlauge und Salze II \rightarrow III \rightarrow I beschleunigen. Dadurch enthält die Lösung verschiedene Verhältnisse von Cotarnin resp. dessen Hydrat und von Cotarniumhydroxyd, und werden die Erscheinungen, die Hantzsch und Kalb beobachteten, zur Genüge erklärt. Die Annahme der Existenz von Cotarnin in wässriger Lösung oder in fester Form mit offener Kette ist überflüssig. Ebenso ist die Existenz der Cotarnincyanide von Hantzsch und Kalb eine willkommene Stütze der geschlossenen Formel. Ich habe schon früher auf die Unwahrscheinlichkeit der offenen Amidoaldehydformel aufmerksam gemacht: falls die Condensation aus stereochemischen Gründen nicht intramolekular verlaufen könnte, würde eine Reaction zwischen zwei Molekülen stattfinden, denn die Existenz einer secundären Amidogruppe neben der Aldehydgruppe ist nicht wahrscheinlich.

Berlin, 7. Juli 1900.

359. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen. Nitrierung von Chinolinalkylsulfatsalzen.

[7. Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

In der zweiten Mittheilung¹⁾ habe ich einige Chinolinderivate zusammengestellt, die sämmtlich in der Ortho-Stellung durch eine Gruppe substituirt sind und kein Jodmethyl zu addiren im Stande sind. Es erscheint dieses Verhalten heute als ein Specialfall der von Emil Fischer und A. Windaus²⁾ vor Kurzem in umfassender Weise nachgewiesenen Gesetzmässigkeit im Verhalten der aromatischen tertiären Amine mit substituirtter Ortho-Stellung zu Jodmethyl. Chinolinderivate erscheinen hierbei vollkommen den in den beiden Ortho-Stellungen substituirtten tertiären Anilinderivaten analog. Auch ist es in der Chinolinreihe möglich, eine quantitative Bestimmung von Isomeren in einem Gemisch mittelst Behandlung mit Jodmethyl durchzuführen.

In Uebereinstimmung damit sind die *o*-Nitro-Chinolinjodalkylate in directer Weise durch Addition nicht zu erhalten, und wir wissen nicht, ob sie überhaupt existenzfähig sind. Von diesem Standpunkte aus schien es interessant, das Verhalten der Chinolinalkylsulfatsalze gegen Salpetersäure daraufhin zu prüfen, ob sich die von Claus ausgesprochene Hoffnung, dass man auf diesem Wege Orthonitroverbindungen erhalten könne, bestätigen wird.

Die Jodalkylate selbst eignen sich natürlich nicht zur Nitrierung, ebenso ist ihre Umsetzung mit Blei- oder Silber-Nitrat nicht zu empfehlen, wegen der Bildung schwer löslicher Doppelsalze. Um zu dem Nitrat zu gelangen, schied ich im Scheidetrichter unter einer Benzolschicht die freie Base aus der Lösung des Jodids aus, und nahm sie, nachdem sie in die Benzollösung übergegangen war, wiederum mit verdünnter Salpetersäure auf. Es ist hierbei jede Temperaturerhöhung zu vermeiden, da die Base selbst unter Eiskühlung den Sauerstoff der Luft absorbirt; ebenso ist ein Ueberschuss von Salpetersäure zu vermeiden, da Letzterer beim Eindampfen auf das Nitrat unter Kohlensäureentwicklung und beinahe vollkommener Verharzung der Substanz einwirkt.

Bei dieser Gelegenheit führe ich noch einige praktische Fingerzeige für die Darstellung von Jodmethylaten des Chinolins, Isochinolins und Pyridins an, da diese Verbindungen jetzt als Ausgangsmaterial für die entsprechenden α -Verbindungen Wichtigkeit besitzen

¹⁾ Diese Berichte 24, 1984.

²⁾ Emil Fischer und A. Windaus, diese Berichte 33, 345, 1967.

(durch Ueberführung der Pyridone etc. nach der schönen Methode von Otto Fischer¹⁾ in die α -Halogenderivate, die ihrer Reaktionsfähigkeit wegen zur Darstellung anderer α -Verbindungen dienen). Die Basen reagiren, in molekularem Verhältniss gemengt, nach einiger Zeit mit Jodmethyl sehr heftig, mit Bromäthyl und höheren Jodalkylen weit ruhiger. Es ist mit Recht von Marckwald²⁾ auf die Unbequemlichkeit der beschriebenen Darstellungs-Verfahren hingewiesen worden. Ich würde aber abrathen, Quantitäten von mehreren 100 g mit Jodmethyl am Rückflusskühler reagiren zu lassen. Die gebräuchlichen Laboratoriumskühler sind nicht fähig, die Quantität von Jodmethyl, welche durch die Reactionswärme in Dampf verwandelt wird, zu verflüssigen; man erleidet einen Verlust an Jodmethyl, wenn nicht, wie die Erfahrung zeigte, die ganze Reactions-masse hinausgeworfen wird. Um die Reaction zu mässigen, setzt man mindestens das gleiche Volum Benzol (nicht Aether, wie früher empfohlen) zu. Dadurch kann die Geschwindigkeit der Reaction nach Belieben regulirt und die Reaction durch Erwärmen im offenen oder geschlossenen Gefässe zu Ende geführt werden. Man hat den Vortheil, dass das Jodmethyl direct rein als kleinkrystallinisches, hellgelbes Pulver niederfällt und durch Nachwaschen mit Benzol auf dem Dampfhalter analysenrein gewonnen werden kann. Es ist jedoch für Darstellung grösserer Mengen der quaternären Salze die Anwendung der Dialkylschwefelsäureester in verschiedener Hinsicht vortheilhafter.

Das in der oben beschriebenen Weise erhaltene und beinahe zur Trockne eingedampfte Chinolinäthylumnitrat wurde in der Kälte einige Stunden mit der vielfachen Menge von Salpeterschwefelsäure stehen gelassen. Es erschien mir nicht zweckmässig, durch Isolirung der noch nicht beschriebenen Nitrochinolinäthylum-Nitrate oder -Sulfate die Bildung der Nitroproducte zu constatiren; als einfachsten Weg dagegen betrachtete ich es, aus dem Nitrirungsgemisch die Basen mit Alkali frei zu machen, diese zu Nitroäthylchinolonen direct mit Ferricyankalium³⁾ zu oxydiren und Letztere zu untersuchen. Auf diese Weise gelangt man auch unter Einhaltung der bekannten Bedingungen zu einem gelben Niederschlag, der durchaus den bei den Chinolonoxydationen entstehenden entspricht und aus dem sich

¹⁾ Diese Berichte 31, 609; 32, 1297.

²⁾ Diese Berichte 33, 1884. Vor dem Gebrauch sogenannter Druckflaschen oder gar Seltersflaschen bei Reactionen, deren Verlauf nicht genau studirt ist, ist zu warnen, da das Oeffnen derselben, falls sich wider Erwarten stärkerer Druck eingestellt hat, schon zu manchem Unfall Veranlassung gegeben hat.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. 45, 176.

durch Krystallisation aus verdünntem Methyl- oder Aethyl-Alkohol das durch seinen Schmp. 135°, Habitus und Eigenschaften charakterisirte *ana*-Nitroäthylchinolon¹⁾ ohne Schwierigkeit im Zustande vollkommener Reinheit gewinnen lässt. Die aus den Mutterlaugen gewonnene Substanz zeigt einen niedrigeren Schmelzpunkt; es wäre also immerhin nicht ausgeschlossen, dass bei der Nitrirung sich zugleich auch das Ortho-Isomere bildet; die Untersuchung in dieser Richtung wird fortgesetzt. Mit Sicherheit ist indess constatirt, dass sich die Chinolinäthylsalze analog den Chinolinsalzen zu *ana*-Derivaten nitriren lassen.

Der beschriebene Weg ist übrigens für die Darstellung von α -Nitrochinolonen weit einfacher, als der früher angegebene, über α -Nitro-Chinolin führende Weg.

Diese Arbeit ist im Laboratorium der Universität Moskau, Abth. des Hrn. Prof. Markownikoff, ausgeführt.

Berlin, Juli 1900.

360. Herman Decker: Notiz über das Leuchten
des *N*-Aethyl- α -chinolons.

(Eingegangen am 19. Juli.)

Bei Gelegenheit der Gewinnung von Aethylchinolon machte ich die Beobachtung, dass die grossen Krystalle desselben beim Zerquetschen mit einem an den elektrischen Funken erinnernden bläulichen Lichte aufleuchten. Die Erscheinung ist ziemlich intensiv und wurde zuerst Abends bei elektrischer Glühlichtbeleuchtung beobachtet, als eine im Reagirglas erstarrte Destillationsportion mittels eines Nickelspatels von den Wandungen abgelöst wurde. Am Tage ist das Phänomen viel schwieriger zu bemerken. Sehr schön und deutlich lässt sich die Erscheinung demonstrieren, wenn man im Dunkeln ein Kölbchen mit Krystallen des Aethylchinolons versieht und dann heftig schüttelt, oder, wenn man die Krystalle auf einer Glasplatte zerreibt und von der anderen Seite beobachtet.

Ich habe untersucht, ob die homologen oder substituirtten Aethylchinolone ein Leuchten unter diesen Bedingungen zeigen, jedoch ohne Erfolg. Weder *ana*- noch *para*-Nitroäthylchinolon, noch

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 43, 176.

das β - und γ -Bromderivat zeigten die Erscheinung, ebensowenig *N*-Methylchinolon, sowie seine *para*-, *ana*-, γ - und β -Bromderivate, die *para*- und *ana*-Nitroderivate, das α -Nitro-*p*-brommethylchinolon oder das Methylacridon. Es scheint also dies Leuchten eine speciell structurelle Function zu sein. Uebrigens ist das Aethylchinolon seiner leichten Zugänglichkeit wegen für Demonstrationen des Leuchtens unter dem Einflusse mechanischer Einwirkung geeignet.

Diese Beobachtung ist im Moskauer Universitätslaboratorium, Abth. des Hrn. Prof. Markownikoff, gemacht worden.

Berlin, Juli 1900.

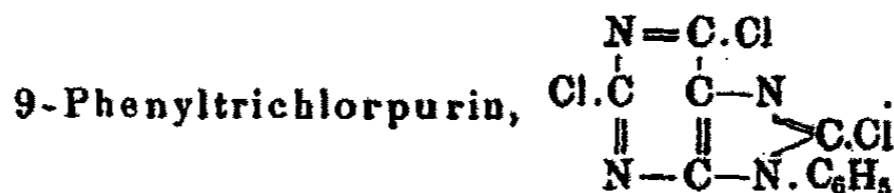
361. Emil Fischer und W. v. Loeben:
Ueber das 9-Phenylpurin.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 23. Juli.)

Dasselbe Verfahren, welches von der 9-Methylharnsäure zum entsprechenden Methylpurin führt, lässt sich auch auf die 9-Phenylharnsäure anwenden. Wie bereits mitgetheilt ist¹⁾, wird dieselbe durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140° in das Phenyloxydichlorpurin verwandelt. Letzteres verliert bei der gleichen Temperatur, wenn es der combinirten Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid unterliegt, auch das letzte Sauerstoffatom und geht über in Phenyltrichlorpurin. Daraus entsteht beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser ein Phenylmonochlorpurin, welches beim Schütteln mit starker Jodwasserstoffsäure sich in die entsprechende Jodverbindung umwandelt. Wird endlich die Letztere von Neuem in heisser, wässriger Lösung mit Zinkstaub behandelt, so resultirt das 9-Phenylpurin. Dasselbe ist trotz des elektronegativen Phenyls eine ausgesprochene Base, welche beständige Salze liefert.

Von den beiden Methylpurinen unterscheidet es sich durch die viel geringere Löslichkeit in Wasser. Das ist beachtenswerth, weil bei der Phenylharnsäure die Löslichkeit auffallender Weise viel grösser ist, als die der entsprechenden Methylverbindung.



10 g Phenyloxydichlorpurin wurden mit 100 g Phosphoroxychlorid und 25 g Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr im

¹⁾ Diese Berichte 33, 1707.

Oelbad 18 Stunden auf 140° erhitzt. Im Anfang ist es vortheilhaft zu schütteln, bis Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten scheidet sich aus der schwach gelb gefärbten Flüssigkeit ein dicker Brei von Krystallen ab, welcher grösstentheils aus Phosphorpentachlorid und unverändertem Phenylxydichlorpurin besteht. Derselbe wird abgesaugt und zur Zerstörung des Pentachlorids in etwa $\frac{1}{2}$ L Wasser, welches reichlich mit Eis vermischt ist, eingetragen. Das Filtrat, welches den grössten Theil des Phenyltrichlorpurins enthält, wird durch Verdampfen im Vacuum möglichst vollständig von Phosphoroxychlorid befreit, und der braune, feste Rückstand ebenfalls mit Eiswasser behandelt, um den Rest der Phosphorchloride zu zerstören. Die beiden, in Wasser unlöslichen Rückstände, welche das Phenyltrichlorpurin enthalten, werden nach dem Filtriren vereinigt und zur Entfernung des unveränderten Phenylxydichlorpurins mit eiskalter, sehr verdünnter Natronlauge sorgfältig verrieben. Das alkalische Filtrat giebt beim Ansäuern das Phenylxydichlorpurin zurück, welches für eine neue Operation dienen kann. Seine Menge beträgt durchschnittlich 40 pCt. des angewandten Materials.

Das in Alkali unlösliche Phenyltrichlorpurin, dessen Menge ungefähr 60 pCt. des Ausgangsmaterials beträgt, wird im Vacuum getrocknet und aus heissem Essigester umkrystallisirt, wobei nur ein geringer Verlust eintritt. Die Verbindung ist im reinen Zustande ganz farblos, gewöhnlich aber hat sie einen Stich in's Gelbe. Für die Analyse wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2117 g Sbst.: 0.3430 g CO_2 , 0.0341 g H_2O . — 0.2159 g Sbst.: 33.6 com N (16° , 768 mm). — 0.2234 g Sbst.: 0.3280 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{N}_4\text{Cl}_3$. Ber. C 44.08, H 1.67, N 18.70, Cl 35.56.

Gef. » 44.19, » 1.70, » 18.84, » 35.52.

Sie schmilzt bei $210-211^{\circ}$ (corr.). Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, heissem Essigester und in Chloroform, schwerer in Aether und ausserordentlich schwer in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich leicht. Erwärmt man diese Lösung etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade, so entwickelt sie viel Chlorwasserstoff und scheidet beim Verdünnen mit Wasser eine weisse Masse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig durch den Schmelzpunkt und die Löslichkeit in Alkali als Phenylxydichlorpurin erkannt wurde.

9-Phenylmonochlorpurin.

Wegen der geringen Löslichkeit der Trichlorverbindung in heissem Wasser ist es nöthig, verdünnten Alkohol anzuwenden, wodurch allerdings die Reduction verzögert wird. Man löst 6 g Phenyltrichlorpurin in 2 L siedendem, 50-procentigem Alkohol, fügt

30 g Zinkstaub zu, kocht 8 Stunden am Rückflusskühler und verdampft die heiss filtrirte Flüssigkeit im Vacuum auf dem Wasserbade, bis die Krystallisation der Monochlorverbindung beginnt. Man lässt erkalten, filtrirt und verdampft bis zu erneuter Krystallisation. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wird das Rohproduct in heissem Alkohol gelöst und mit Wasser von 80° bis zur beginnenden Krystallisation versetzt, wobei die Verbindung in langen, farblosen, biegsamen Nadelchen ausfällt. Für die Analyse wurde wiederum im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1483 g Sbst.: 31.2 com N (20°, 764 mm). — 0.1706 g Sbst.: 0.1050 g AgCl.

$C_{11}H_7N_4Cl$. Ber. N 24.30, Cl 15.40.

Gef. » 24.18, » 15.24.

Die Substanz schmilzt bei 162°—163° (corr.). Von kochendem Wasser verbraucht sie etwa 600 Theile zur Lösung. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, in Petroläther und Benzol schwerer. Ueber die Stellung des Halogens liegt keine entscheidende Beobachtung vor. Nach Analogie mit dem auf ähnliche Art erhaltenen 7-Methyl-2-chlorpurin darf es aber als wahrscheinlich gelten, dass auch hier das Halogen sich in Stellung 2 befindet.

9-Phenyljodpurin.

Schüttelt man das feingepulverte Monochlorphenylpurin mit der 15-fachen Menge farbloser Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.96 bei gewöhnlicher Temperatur 15—20 Stunden, so geht nur der kleinere Theil in Lösung, welche gleichzeitig eine braune Färbung annimmt, während der Rückstand sich in goldgelbe Blättchen verwandelt. Verdünnt man schliesslich die Lösung ungefähr mit der 6-fachen Gewichtsmenge Wasser, so scheiden sich diese Blättchen in grösserer Menge ab, aber fast gleichzeitig nimmt der Niederschlag eine tief dunkle Farbe an, welche wahrscheinlich von der Bildung eines Perjodids herrührt; denn durch schweflige Säure wird das Product in farbloses Phenyljodpurin verwandelt. Um das zu erreichen, ist es allerdings rathsam, die dunkle Masse erst abzufiltriren, mit gesättigter, schwefliger Säure sorgfältig zu verreiben und dann zu erwärmen. Da die Verbindung sowohl in Wasser, wie in verdünnten Säuren sehr schwer löslich ist, so resultirt sie bei dieser Operation als grün gefärbte Masse, welche nach dem Erkalten filtrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der Theorie. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.2218 g Sbst.: 0.3362 g CO_2 , 0.0481 g H_2O . — 0.2646 g Sbst.: 0.1911 g AgJ.

$C_{11}H_7N_4J$. Ber. C 40.99, H 2.17, J 39.44.

Gef. » 41.34, » 2.41, » 39.02.

Die Verbindung bildet farblose, lange Nadeln, welche bei 165—166° (corr.) schmelzen und sich bei höherer Temperatur unter Jodabscheidung zersetzen. Sie ist schwerer löslich als das Chlorderivat; so verlangt sie von heissem Wasser etwa 1500 Theile, und in kaltem Alkohol ist sie ebenfalls ziemlich schwer löslich.

9-Phenylpurin.

1 Theil feingepulvertes Phenyljodpurin wird mit 5 Theilen Zinkstaub und 1500 Theilen Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler zu lebhaftem Sieden erhitzt und dann filtrirt. Die Lösung wird im Vacuum eingedampft und der Rückstand mit heissem Chloroform ausgelaugt. Beim Verdampfen des Chloroforms bleibt das Phenylpurin als braungefärbte, krystallinische Masse zurück, welche mit wenig warmem Wasser digerirt, nach dem Erkalten filtrirt und bei 100° getrocknet wird. Die Reinigung gelingt am raschesten durch Sublimation bei etwa 0.5 mm Druck in einem mit Anilin beschickten Victor Meyer'schen Luftbade. Man erhält so das Phenylpurin in schönen, farblosen, prismatischen Nadeln, welche aber zur völligen Reinigung noch aus heissem Wasser umkrystallisirt werden müssen. Die bei 100° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1580 g Sbst.: 0.3915 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.1248 g Sbst.: 81.6 com N (22°, 757 mm).

C₁₁H₈N₄. Ber. C 67.34, H 4.08, N 28.57.
Gef. » 67.56, » 4.24, » 28.56.

Das 9-Phenylpurin schmilzt bei 162—163° (corr.). Es löst sich in 86 Theilen siedendem Wasser und krystallisirt daraus in der Kälte in langen Nadeln aus. In Alkohol ist es leicht löslich. Als Base löst es sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und wird daraus durch Alkalien oder Ammoniak gefällt. Das Hydrochlorat scheidet sich aus der nicht zu verdünnten, warmen, wässrigen Lösung in glänzenden Blättchen und das Nitrat in derberen, wenig charakteristischen Krystallen ab. Das Chloroplatinat fällt als schwach gelber, aus sehr feinen Nadelchen bestehender Niederschlag und ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich. Goldchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung zuerst einen gelben, harzigen Niederschlag, welcher nach einiger Zeit krystallinisch wird. Das Salz krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in gelben, verfilzten Nadelchen.

362. A. Ladenburg: Ueber das Ozon. IV.

(Eingegangen am 4. Juli.)

Vor etwa 2 Jahren habe ich das Molekulargewicht des Ozons festgestellt, indem ich dieses Gas zunächst möglichst von Sauerstoff befreit habe und dann seine Dichte bestimmte. Die zunächst gefundene Zahl wurde dann einer Correctur unterzogen, indem aus der durch ein bestimmtes Volum dieses Ozons ausgeschiedenen Jodmenge der Procentgehalt an 100-procentigem Ozon festgestellt und durch Rechnung die Dichtigkeit desselben ermittelt wurde¹⁾.

Gegen diese Rechnung wurden von Städel²⁾ und Gröger³⁾ Einwände erhoben, die ich aber in einer Entgegnung als völlig hinfällig erweisen konnte⁴⁾. Damit hielt ich die Sache für erledigt.

Ich bin daher sehr erstaunt, in einer Abhandlung des Hrn. Brunck im letzten Heft dieser Berichte folgenden Satz zu finden⁵⁾:

»Bei der jodometrischen Ozonbestimmung gehen wir von vornherein von der Thatsache aus, dass 48 Theile Ozon 253.7 Gewichtstheile Jod frei machen, obwohl dies nach den Arbeiten Soret's zwar wahrscheinlich, aber trotz der neueren Versuche Ladenburg's, wie Städel und Gröger gezeigt haben, keineswegs erwiesen ist.«

Diesen Satz kann ich nicht ohne Erwiderung lassen.

Aus meinen Versuchen geht hervor:

1. dass die direct gefundene Dichte des Ozons auf Sauerstoff gleich 1 bezogen 1.3698 oder für $O = 32 : 43.8$ beträgt (wodurch bereits das Molekulargewicht festgestellt ist).

2. dass 0.59580 g dieses Gases 2.7155 g Jod aus Jodkalium ausscheiden, oder 253.7 Theilen Jod entsprechen 55.66 Theile dieses Ozons.

Die einzige Zahl, welche diesen beiden Bestimmungen genügt und gleichzeitig ein ganzes Multiplum von 16 ist, ist 48.

Ich sage 48 ist die einzige Zahl, welche den Thatsachen genügt, da dieselbe zwischen den 2 gegebenen Daten liegen muss. Dieselbe Ursache, die Verunreinigung des Gases durch Sauerstoff, bedingt nämlich einerseits eine Verringerung des Molekulargewichts und andererseits eine Erhöhung des einer bestimmten Jodmenge entsprechenden Gasgewichts.

So ist demnach der Beweis, dass 48 das physikalische und chemische Molekül des Ozons ist, ein vollständiger. Derselbe ist vielleicht für solche, welche wenig an derartige Ueberlegungen

¹⁾ Diese Berichte 31, 2508 und 2830. ²⁾ Diese Berichte 31, 3143.

³⁾ Diese Berichte 31, 3174. ⁴⁾ Diese Berichte 32, 221.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 1832.

gewöhnt sind, verständlicher, als der von mir früher gegebene. (Diese Berichte 82, 221.)

Merkwürdig ist übrigens, dass Hr. Brunck, nachdem er diesen gänzlich unbegründeten Ausfall gegen mich gemacht und meine Versuche als nicht beweiskräftig hingestellt hat, das Resultat derselben seinen Versuchen zu Grunde legt, »um Verwirrung zu vermeiden«.

Hr. Brunck studirt die quantitative Bestimmung des Ozons durch Jodkalium und findet als Hauptresultat, dass diese nur in saurer Lösung richtige Resultate liefert. Ich muss gestehen, dass ich dieses Resultat für allgemein bekannt und anerkannt hielt, und sehr erstaunt bin, von Hrn. Brunck zu hören, dass auch neutrale Jodkaliumlösungen neuerdings noch zur Bestimmung des Ozons vorgeschlagen und angewendet wurden.

Da man schon seit Schönbein weiss, dass Ozon aus neutralen Jodkaliumlösungen freies Alkali erzeugt, so sollte man glauben, dass ein Chemiker nicht ernstlich daran denken könne, Jod in einer solchen Lösung durch thioschwefelsaures Natrium zu bestimmen.

Jedenfalls hat schon Schöne¹⁾ vor 21 Jahren Ozon durch eine mit Schwefelsäure versetzte Jodkaliumlösung titrirt, wenn er auch, aus besonderen, durch den Versuch bedingten Gründen, die Säure erst nach der Einwirkung auf das Ozon zusetzte, was aber, wenn überhaupt, höchstens einen kleinen Fehler veranlasste.

Hervorgehoben zu werden verdient, dass Hr. Brunck keinen Nachweis bringt, dass die von ihm empfohlene Methode richtige Resultate liefert, da er keinerlei Controlle für den Ozongehalt seines Gases hat. Das Einzige, was er zeigt, ist, dass bei der Titrirung in saurer Lösung ziemlich übereinstimmende²⁾ und höhere Zahlen gefunden werden, als in neutraler Lösung.

Dass die Methode richtige, oder wenigstens annähernd richtige Resultate liefert, geht aber aus meinen Versuchen über die Dichte des Ozons hervor. Dass ich in saurer Lösung titrirt habe, brauche ich wohl nicht erst zu betonen.

Berechnet man aus der von mir gefundenen Dichte des Ozons den Procentgehalt, und berechnet man ihn zweitens aus der ausgeschiedenen Jodmenge, immer unter Zugrundelegung des von mir festgestellten Molekulargewichts 48, so findet man 1. 73.9 und 2. 78.66 Volumprocente, also 2 Zahlen, die, wenn auch nicht vollständig, doch annähernd übereinstimmen. Die Fehler erklärten sich

¹⁾ Ann. d. Chem. 196, 244.

²⁾ Die Uebereinstimmung ist keine besonders gute. Die Unterschiede betragen bis 7 pCt.

durch die Schwierigkeit des Versuchs, der nicht zu diesem Zweck unternommen war.

Jedenfalls geht aber aus meinen Versuchen die Methode hervor, wie objectiv eine Bestimmungsart des Ozons auf ihre Richtigkeit geprüft werden kann, und in dieser Richtung werden bereits Versuche in meinem Laboratorium ausgeführt.

368. G. Linck: Antwort auf die Bemerkungen des Hrn. Muthmann zu meinen krystallographischen Abhandlungen.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Als Antwort auf die Bemerkungen des Hrn. Muthmann zu meinen krystallographischen Arbeiten — diese Berichte 33, S. 1771 — will ich die Ergebnisse dieser Arbeiten in aller Kürze und mit möglichster Schärfe noch einmal darlegen:

Mit KV bezeichne ich bei Krystallen mit rechtwinkeligem Axensystem das Product aus den krystallographischen Axen, bei den Krystallen mit schiefwinkeligem Axensystem jenes Product mal dem Eckensinus¹⁾. Ferner ist das specifische Gewicht der Krystalle mit D und das Molekulargewicht der Substanz mit M bezeichnet.

Aus meinen und meiner Schüler Arbeiten ergeben sich nun unabhängig von jeder hypothetischen Vorstellung folgende beide Thatsachen:

I. Die Quotienten

$$Q = \frac{KV.D}{M}$$

stehen bei den einer eutropischen²⁾ Reihe angehörigen Krystallen in einfachem, rationalem Verhältniss zu einander. Und zwar bilden diese Verhältnisszahlen meist — die Ausnahmen sind noch nicht erklärt — eine arithmetische Reihe.

¹⁾ Vgl. meine Arbeit in der Zeitschr. f. Kryst. 1896, Bd. 26, S. 283. — Der dort, in der ersten Arbeit angewendete Factor $\frac{4}{3}\pi$ wurde schon von Eppler in seiner Arbeit im Jahre 1898 (ebenda Bd. 30, S. 170—175) und später von mir immer weggelassen. Dies bedurfte also der Correctur des Hrn. Muthmann nicht.

²⁾ Eutropisch und nicht »isomorph« wie mir Hr. Muthmann unterzuschreiben versucht!

II. Bei heteromorphen Modificationen einer Substanz stehen die Producte KV.D in einfachem, rationalem Verhältniss zu einander¹⁾.

Zu der I. Thatsache gebe ich als Beispiel die eutropische Reihe Kalium-, Rubidium-, Cäsium-Sulfat²⁾ in nachstehender Tabelle, aus der man ersieht, dass die Abweichung von der Rationalität gegenüber dem Kaliumsulfat beim Rubidiumsulfat nur +4.74 pro mille und beim Cäsiumsulfat gar nur -1.24 pro mille beträgt.

| Chem. Best. | Rhombisch a:b:c | KV = $\frac{D}{ac}$ | D = Spec. Gew. | D.KV | M = Mol.-Gew. | Q = $\frac{D.KV}{M}$ | Verhältniss zahlen |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|----------------|--------|---------------|----------------------|--------------------|
| K ₂ SO ₄ | 0.5727 : 1 : 0.7418 | 0.42488 | 2.668 | 1.1818 | 173.9 | 0.0065056 | 9 |
| Rb ₂ SO ₄ | 0.5723 : 1 : 0.7485 | 0.42836 | 3.611 | 1.5468 | 266.22 | 0.0058102 | 8(8.037) |
| Cs ₂ SO ₄ | 0.5712 : 1 : 0.7531 | 0.43017 | 4.243 | 1.8252 | 361.22 | 0.0050528 | 7(6.9896) |

Wäre nun das Atomgewicht des Rubidiums unbekannt, bekannt dagegen von seinem krystallisirten Sulfate das Axenverhältniss und das specifische Gewicht und alle Werthe des Kaliumsulfats und des Cäsiumsulfats, so würde ich schliessen: da $Q_K : Q_{Cs} = 9 : 7$, so ist $Q_K : Q_{Rb} = 9 : 8$; und es berechnet sich dann das Molekulargewicht des Rubidiumsulfats nach folgenden Formeln:

$$\frac{9}{8} Q_K = Q_{Rb} = \frac{D_{Rb} \cdot K V_{Rb}}{M_{Rb}},$$

also

$$M_{Rb} = \frac{9 \cdot D_{Rb} \cdot K V_{Rb}}{8 \cdot Q_K},$$

oder da

$$Q_K = \frac{D_K \cdot K V_K}{M_K}$$

ist, so ist

$$M_{Rb} = \frac{9 \cdot D_{Rb} \cdot K V_{Rb} \cdot M_K}{8 \cdot D_K \cdot K V_K}.$$

Setzt man in diese Gleichung die in obiger Tabelle enthaltenen Zahlen ein, so ist das Molekulargewicht des Rubidiumsulfats

$$M_{Rb} = \frac{9 \cdot 3.611 \cdot 0.42836 \cdot 173.9}{8 \cdot 2.668 \cdot 0.42488} = 267.48.$$

¹⁾ Gegen die zweite dieser Thatsachen lässt sich, glaube ich, kaum mehr ein Einwand erheben. Dagegen kann ich mir vorstellen, dass Jemand an der Rationalität des Verhältnisses der Quotienten Q noch zweifelt, und es wird daher die weitere Untersuchung dies noch klarer zu stellen haben.

²⁾ Diese Salze wurden als Beispiel ausgewählt, weil sie am genauesten durch Tutton untersucht sind.

Aus dem Werthe 267.48 für das Molekulargewicht des Rubidiumsulfats berechnet sich dann in bekannter Weise das Atomgewicht des Rubidiums zu 85.83¹⁾.

Zu der II. Thatsache gebe ich als Beleg unten in einer Tabelle das Titandioxyd in den drei Formen des Anatas, Brookit und Rutil, von welchen der Brookit am wenigsten gut untersucht erscheint. Aus der Tabelle ersieht man, dass für das Product D.KV das Verhältniss Anatas : Brookit : Rutil = 5 : 2 : 2 ist und die Abweichung von diesem rationalen Verhältniss gegenüber dem Anatas bei Brookit -7.14 pro mille und beim Rutil +0.11 pro mille ausmacht.

| TiO ₂ als | Krystall-system | Axenverhältniss | KV = c | d = spec. Gew. | d . KV | Ver-hältniss-zahlen |
|----------------------|-----------------|----------------------------------|-----------|-------------------|--------|---------------------|
| Anatas | tetragonal | a : c = 1 : 1.7771 | 1.7771 | 3.84 | 6.824 | 5 |
| Brookit | rhombisch | a : b : c 0.5941 : 1 : 1.1222 | 0.6667 | 4.065 | 2.7101 | 2 (1.986) |
| Rutil | tetragonal | a : c = 1 : 0.6440 | 0.6440 | 4.239 | 2.7299 | 2 (2.002) |

Wäre nun vom Rutil die Axe c nicht bekannt, aber sein specifisches Gewicht und sein Krystallsystem, so könnte man die Länge der Axe c nach folgender Formel aus dem Werthe D.KV des Anatas oder, mutatis mutandis, des Brookit finden:

$$KV_{Br} \cdot D_{Br} = n \cdot KV_R \cdot D_R$$

oder

$$n \cdot KV_c = \frac{KV_{Br} \cdot D_{Br}}{D_R},$$

und da $c_R = KV_R$, so ist nach Einsetzung der entsprechenden Zahlen:

$$n \cdot c_R = \frac{0.6667 \cdot 4.065}{4.239} = 0.6393.$$

Aus dem Anatas würde sich, entsprechend gerechnet, für $n \cdot c_R$ ergeben 1.6098 ($-\frac{1}{6} \cdot 1.6098 = 0.6439$). Wie man sieht, ist das aus dem Brookit gefundene $n \cdot c_R$ nahezu gleich dem beobachteten Werthe und das aus dem Anatas berechnete $n \cdot c_R$ fast genau gleich $\frac{1}{2}$ von dem wirklich beobachteten Werthe für die Axe c des Rutil. Der Factor n ist immer ein einfacher, rationaler Werth, wie sich aus dem Gesetze selbst ergibt und kann somit bei der Berechnung von c nach dem Grundgesetz der Krystallographie (Gesetz von der Rationalität der Indices) gleich 1 gesetzt, d. h. weggelassen werden.

¹⁾ In diesen Berichten 83, Heft 1, finden wir es angegeben zu 85.4

Anders ist es allerdings, wenn man die Axe c des Rutil gleich 1 setzen und die Länge von a berechnen will. Da habe ich einen Fehler gemacht, den aber Hr. Muthmann nicht gefunden hat. Es ist nämlich dann:

$$a^2 = n \cdot KV, \text{ also } a = \sqrt{n} \cdot \sqrt{KV},$$

und da die Wurzel aus einer rationalen Zahl nicht selbst rational zu sein braucht, darf hier n nicht gleich 1 gesetzt werden.

Diesen Fehler, der übrigens an dem Endresultat meiner Betrachtungen über den Phosphor und das Arsen nichts Wesentliches ändert, werde ich bei einer anderen, bereits begonnenen Arbeit über den gleichen Gegenstand im Laufe des nächsten Winters aus den früher gegebenen Tabellen ausmerzen.

Diese Ausführungen dürften wohl zur Genüge die Haltlosigkeit der Vorwürfe des Hrn. Muthmann darthun und mich der Mühe erheben, die mir zgedachten, höchst befremdlichen Unterstellungen bezüglich der Rechnungsweise, der »Abkürzung der Zahlen ohne Grund« und »des Verschwindens des Factors n « im Einzelnen zurückzuweisen. Bedauerlich ist nur die Eilfertigkeit, mit der Hr. Muthmann mich missverstanden, und die Form, in welcher er dieses Missverständniss zum Ausdruck gebracht hat.

Jena, Juli 1900.

364. Hans Czerny: Ueber Fenchon.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem Berliner I. Chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 26. Juli.)

Bei seinen eingehenden Untersuchungen, welche Wallach (Ann. d. Chem. 259, 324), der Entdecker des Fenchons, über diese Verbindung ausgeführt hat, betonte er wiederholt die grosse Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften mit denen des Camphers:

So giebt Fenchon ein Oxim, das wie Campheroxim durch verdünnte Säuren in ein Nitril verwandelt wird. Durch Verseifung des Nitrils entsteht die der Campholensäure völlig entsprechende Fencholensäure.

Campher lässt sich zu Borneol reduciren und dieses kann in Bornylchlorid und Camphen übergeführt werden. Fenchon giebt Fenchylalkohol, Fenchylchlorid und Fenchon.

Campher giebt mit Phosphorsäureanhydrid Cymol. Fenchon giebt Metacymol.

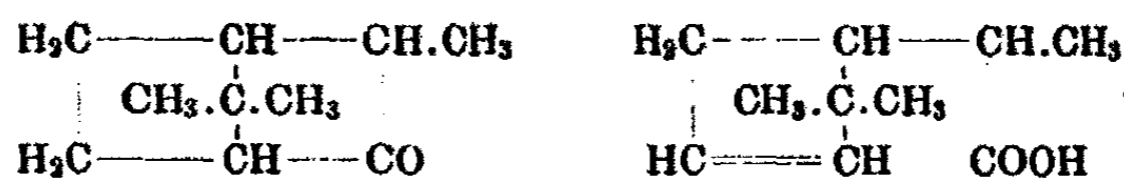
Diese grosse Aehnlichkeit liess es mir wünschenswerth erscheinen, zu untersuchen, ob sich die nahen Beziehungen zwischen Fenchon und Campher auch auf die Halogenderivate erstrecken.

Bezüglich der Einwirkung von Brom auf Fenchon erwähnt Wallach (Ann. d. Chem. 263, 132) nur, dass bei starker Abkühlung eines Gemenges von Brom und Fenchon ein loses Additionsproduct entsteht und bei längerem Stehen, sowie namentlich beim Erwärmen, das Brom substituierend einwirkt. Eine nähere Untersuchung dieser Substitutionsproducte wurde nicht ausgeführt.

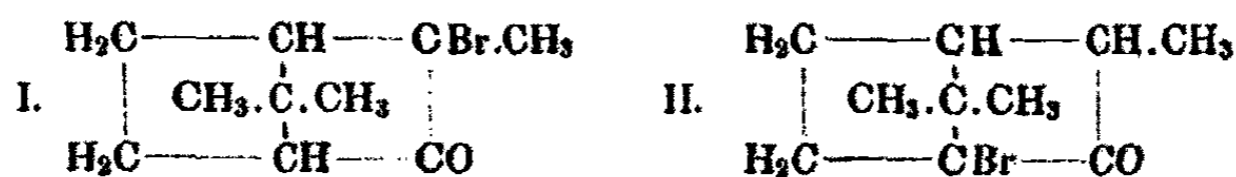
Fenchon wird durch Brom weniger leicht angegriffen als Campher; während Letzterer schon bei gelindem Erwärmen mit Brom unter Bildung von Monobrom- und α -Dibrom-Campher reagirt, bildet Fenchon unter dieser Bedingung nur das schon von Wallach beobachtete lose Additionsproduct, wenn man nach dem Erwärmen wieder abkühlt. Selbst bei längerem energischem Erhitzen mit Brom werden nur in schlechter Ausbeute bromirte Producte erhalten. Dagegen entsteht durch Einwirkung von Brom unter Druck bei 100°, neben einigen höher bromirten Producten, als Hauptproduct ein Monobromfenchon, $C_{10}H_{15}BrO$, als ein dickes Oel.

Dieses Monobromfenchon ist bemerkenswerth durch sein Verhalten gegen alkoholisches Kali. Digerirt man mit diesem Agens, so entsteht in guter Ausbeute als Hauptproduct Fencholensäure.

Nach der Anschauung Wallach's (Ann. d. Chem. 300, 319) haben Fenchon und Fencholensäure folgende Constitution:

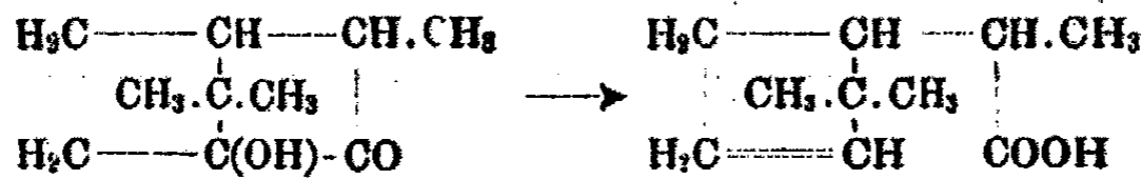


Durch diese Auffassung lässt sich auch die Entstehung der Fencholensäure aus Bromfenchon gut erklären. Es leuchtet ein, dass das Bromatom die Ursache ist, dass im Bromfenchon durch Einwirkung von alkoholischem Kali sich der eine der beiden Ringe öffnet. Das Halogen befindet sich daher jedenfalls an einem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom. Von den beiden Möglichkeiten:

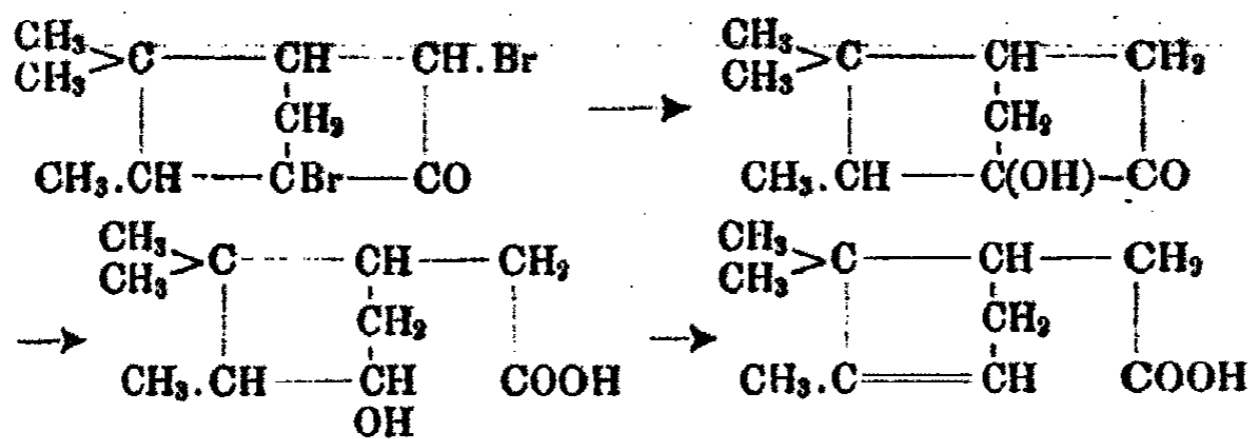


ist I. auszuschliessen, da hiernach die Bildung von Fencholensäure nicht verständlich wäre. II. ist daher als der richtige Ausdruck für die Constitution des Bromfenchons zu betrachten. Die Entstehung der Fencholensäure ist dann so zu verstehen, dass sich durch Austausch

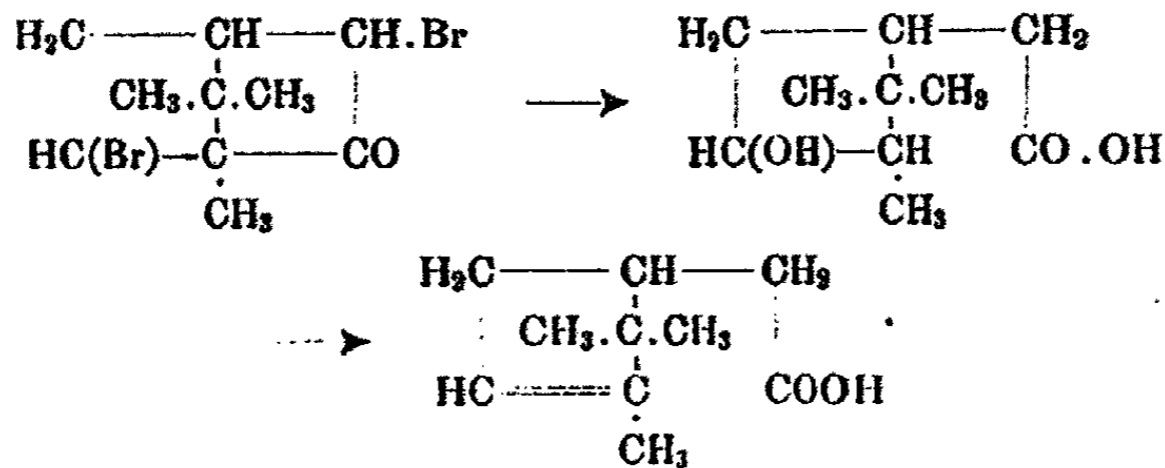
von Brom gegen Hydroxyl als Zwischenproduct ein unbeständiges Oxyfenchon bildet, das sich sofort zur Fencholensäure umlagert:



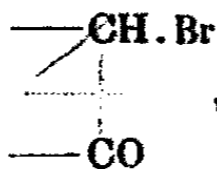
Diese Reaction ist von grossem Interesse, da auch sie wieder die nahe Verwandtschaft des Fenchons mit dem Campher zeigt. Wie schon Kachler und Spitzer (Monatsh. f. Chem. 8, 216; 4, 643) beobachteten, lässt sich β -Dibromcampher durch Kochen mit Natriumamalgam in Alkohol in Dihydrocamphenlacton und α -Camphenlensäure überführen, welchen Vorgang Tiemann (diese Berichte 29, 3011) wie folgt interpretirte:



Dieser Anschauung gegenüber vertritt Bredt (Verh. d. Ges. deutscher Naturforscher und Aerzte 1897, II. Theil, 1. Hälfte, S. 249) folgende Auffassung:

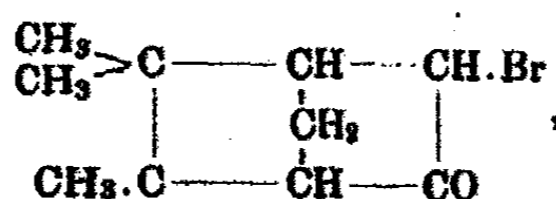


Nach Bredt's Annahme müsste doch viel mehr Neigung vorhanden sein, dass der Ring sich an folgender Stelle öffnet,



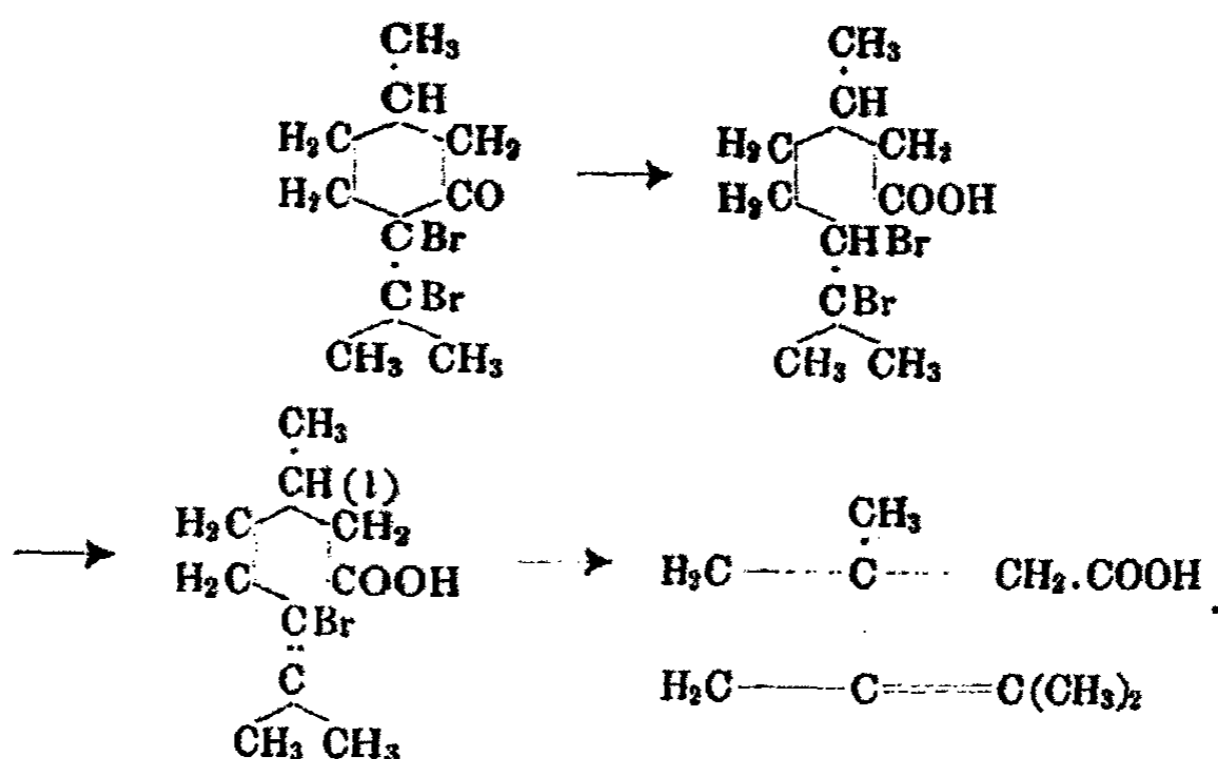
da das der Carbonylgruppe benachbarte Bromatom doch jedenfalls von stärkerem Einfluss auf dieselbe ist wie das entferntere. Dem ent-

sprechen jedoch nicht die Thatsachen. Wie ich mich durch besondere Versuche überzeuge, entstehen durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Monobromcampher,



keine Säuren. Bei langem, energischem Kochen verharzt derselbe zum Theil, ein anderer Theil bleibt unverändert oder wird zu Campher reducirt. Dieses Verhalten spricht doch sehr zu Gunsten der Tiemann'schen Auffassung.

Eine ähnliche Ringaufspaltung beobachtete Wallach (Ann. d. Chem. 289, 358) bei dem Pulegondibromid, das mit Natriummethylat unter Aufspaltung des Ringes Pulegensäure giebt. Nach Wallach's Auffassung wird durch das Alkali zunächst der Ring im Pulegondibromid aufgespalten, worauf das in der Isopropylgruppe befindliche Bromatom mit dem benachbarten alleinstehenden Wasserstoffatom austritt; das nunmehr tertiär gebundene zweite Bromatom tritt mit dem an C₁ befindlichen tertiären Wasserstoffatom als Bromwasserstoff aus unter Bildung von Pulegensäure:



Alle diese Ringöffnungen bei Bromfenchon, β -Dibromcampher und Pulegondibromid haben das Gemeinsame, dass in dem ursprünglichen Ring der Carbonylgruppe ein tertiäres Bromatom benachbart ist. Es scheint daher das Gesetz zu herrschen, dass »diejenigen cyclischen Ketone der Camphergruppe, welche ein der Carbonylgruppe benachbartes tertiäres Bromatom besitzen, durch Einwirkung von alkoholischem Kali, bezw. Natriumalko-

holat den Ring öffnen, unter Bildung von ungesättigten Säuren, und zwar tritt diese Ringöffnung zwischen der Carbonylgruppe und dem das Halogen tragenden Kohlenstoffatom ein.«

Bromfenchon, $C_{10}H_{15}BrO$.

Wie schon erwähnt, lässt sich Fenchon unter gewöhnlichem Druck nur schlecht bromiren. Wendet man Halogenüberträger an, so entstehen unter Substitution des Sauerstoffes hochbromirte Producte. Die beste Ausbeute wurde bis jetzt auf folgendem Wege erzielt: Je 10 g reines Fenchon (von Schimmel & Co. in Leipzig bezogen) werden mit je 20 g Brom im Einschmelzrohr 20 Stunden auf dem Wasserbadschiessofen erhitzt. In den Röhren herrscht beim Öffnen starker Druck, und es entweichen grosse Mengen Bromwasserstoff. Man öffnet die Röhren am besten unter einem gut ziehenden Abzuge durch Abschmelzen der ausgezogenen Spitzen in einer Flamme und lässt den Inhalt in ein Becherglas spritzen. Der Rest wird mit Aether ausgespült und das ganze, in Aether gelöste Product zur Entfernung von Bromwasserstoff mit verdünntem Ammoniak tüchtig geschüttelt. Dabei scheiden sich harzige Producte aus, von denen abfiltrirt wird. Die ätherische Lösung wird sodann getrocknet, eingedunstet und der Rückstand fractionirt¹⁾. Bei der ersten Fractionirung tritt starke Zersetzung und Bromwasserstoffentwicklung ein. Es wurden so aus 40 g Fenchon folgende Fractionen erhalten.

- 18 mm I. 85—120° 12 g unverändertes Fenchon.
 » II. 125—140° 25 g Bromfenchon.
 » III. 140—200° 8 g höher gebromte Producte.

Aus Fraction II wurde nach mehrmals wiederholter Destillation reines Bromfenchon vom Sdp. 131—134° und 18 mm als ein farbloses Oel erhalten, das schwach campherähnlich roch.

0.1679 g Sbst.: 0.3173 g CO_2 , 0.0974 g H_2O . — 0.3129 g Sbst.: 0.2547 g AgBr.

$C_{10}H_{15}BrO$. Ber. C 51.95, H 6.49, Br 34.63.

Gef. » 51.53, » 6.44, » 34.63.

Spec. Gewicht bei 12° 1.348.

Brechungsindex n_D 1.51013.

Dreht im 10 cm-Rohr 11.6° nach rechts.

Die Verbindung ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig, giebt weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon. Das Halogen ist ziemlich fest gebunden. Selbst durch 5-stündiges Erhitzen mit frisch gefälltem Silberoxyd in Acetonlösung unter Druck auf 130—140° wird

¹⁾ Sämmtliche, in dieser Arbeit erwähnten Vacuum-Destillationen wurden im Wasserstoffstrom ausgeführt.

die Verbindung nicht angegriffen. Kocht man 6—7 Stdn. mit Zinkstaub und Eisessig, so wird Fenchon regenerirt, das durch sein Oxim charakterisirt wurde. In dem Bromfenchon ist also noch das unveränderte Kohlenstoffskelett des Fenchons enthalten.

Bemerkenswerth ist das schon erwähnte Verhalten gegen alkoholisches Kali:

Fencholensäure, $C_{10}H_{16}O_2$, aus Bromfenchon.

75 g rohes Bromfenchon (Sdp. 129—139° bei 18 mm) wurden in etwa 20 ccm Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und ein ziemlich grosser Ueberschuss einer concentrirten, heissen Lösung von alkoholischem Kali schnell zugegeben. Alsbald begann eine Abscheidung von Bromkalium. Zur Vollendung der Reaction wurde unter häufigem Umschütteln eine Stunde auf lebhaft siedendem Wasserbade digerirt. Sodann wurde stark mit Wasser verdünnt und die alkalischlöslichen Producte mit Aether extrahirt. Dieser Theil des Reactionsproductes besteht aus unverändertem Bromfenchon, zurückgebildetem Fenchon und einer geringen Menge einer ungesättigten Verbindung, die ich noch nicht rein erhalten konnte. Die alkalische Lösung wurde vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine grosse Menge einer öligen Säure ausfiel; ausgeäthert und der Extract zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde ausgeäthert, getrocknet und nach Abdestilliren des Aethers im Vacuum übergesotten. Schon bei der ersten Destillation wurden 35 g einer reinen Säure vom Sdp. 151—153° (18 mm) erhalten.

0.1690 g Sbst.: 0.4412 g CO_2 , 0.1400 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.42, H 9.52.

Gef. » 71.19, » 9.20.

Diese Säure ist identisch mit der Säure $C_{10}H_{16}O_2$, welche Wallach (Ann. d. Chem. 259, 330; 269, 334) durch Verseifung des aus Fenchonoxim mit Schwefelsäure entstehenden Nitrils erhielt und die er Fencholensäure nannte. Ich lasse zum Vergleich die von Wallach und von mir beobachteten Constanten folgen:

| | Wallach: |
|-----------------------------------|---------------|
| Brechungscoefficient n_D 1.4734 | 1.4768. |
| spec. Gewicht (22°) 1.008 | 1.0045 (16°). |

Die Säure krystallisirt in flüssiger Luft, zerfliesst jedoch wieder selbst in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz, entfärbt Permanganatlösung und giebt ein Silbersalz. Durch Einleiten von Ammoniak in ihre trockne, ätherische Lösung wird das Ammoniumsalz erhalten, welches durch Erhitzen unter Druck das von Wallach beschriebene Amid vom Schmp. 113—114° giebt. Durch Einwirkung starker Salzsäure entsteht mit Leichtigkeit das ebenfalls von Wallach beschriebene Hydrochlorid vom Schmp. 97—98°.

Fencholensäure löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure. Lässt man diese Lösung einige Minuten stehen und giesst auf Eis, so fällt quantitativ eine krystallisirte Verbindung aus, die, aus Ligroin umkrystallisirt, fettglänzende Blättchen vom Schmp. 77° bildet.

0.1468 g Sbst.: 0.3822 g CO_2 , 0.1288 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 71.42, H 9.52.

Gef. » 70.99, » 9.75.

Diese isomere Verbindung hat dieselbe Bruttoformel wie die Fencholensäure. Ich vermuthete zuerst, dass die kürzlich von G. B. Cockburn (Journ. Chem. Soc. 75, 501) beschriebene β -Fencholensäure entstanden sei. Es liegt jedoch keine Säure mehr vor, da diese neue Verbindung weder durch Sodalösung, noch durch heisse Natronlauge gelöst wird. Permanganatlösung wird nicht mehr entfärbt. Ob durch die Einwirkung der Schwefelsäure etwa ein schwer aufspaltbares Lacton entstanden ist, muss noch eine eingehendere Untersuchung zeigen.

Bei der Beschreibung der Fencholensäure hebt Wallach (loc. cit.) die ausserordentlich schwierige Verseifbarkeit des Fencholennitrils und die dadurch bedingte Kostbarkeit der Fencholensäure hervor. Durch die im Obigen beschriebene Reactionsfolge ist diese interessante Säure verhältnissmässig leicht in grösseren Mengen erhältlich geworden.

Tribromfenchon, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}_3$.

100 g Fenchon werden in 90 g Phosphortrichlorid gelöst und allmählich 250 g Brom tropfenweise hinzugefügt. Dabei tritt Temperaturerhöhung und stürmische Bromwasserstoffentwicklung ein. Man regulirt die Bromzufuhr so, dass die Temperatur $30-40^{\circ}$ beträgt. Dauer der Operation 4-5 Stdn. Nachdem alles Brom zugegeben, wird noch so lange gelinde auf dem Wasserbade digerirt, bis die Bromwasserstoffentwicklung stark nachgelassen hat. Dann giesst man das Reactionsproduct auf Eis und macht nach Zersetzung der Halogenphosphor-Verbindungen schwach alkalisch. Das ausgeschiedene hellbraune Oel wird mit Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt, wobei folgende Fractionen erhalten werden:

I. 20 mm: $80-120^{\circ}$ 11 g,
 II. » $120-150^{\circ}$ 9 »,
 III. » $172-200^{\circ}$ 141 ».

Gegen Schluss der Destillation tritt sehr starke Zersetzung ein. Aus Fraction III wurden nach mehrmaliger Destillation zwei Fractionen erhalten, die analysirt wurden.

I. 18 mm: $181-183^{\circ}$.
 II. » $183-186^{\circ}$.

Auch dieses gereinigte Product, welches frisch dargestellt ein dickes, hellgelbes Oel darstellte, sott unter geringer Zersetzung und

färbte sich an der Luft bald dunkelbraun, sodass keine gut stimmenden Analysen zu erhalten waren.

Fraction I. 0.2498 g Sbst.: 0.3780 g AgBr.

» II. 0.4414 g » : 0.4968 g CO₂, 0.1401 g H₂O. — 0.2820 g Sbst.: 0.4307 g AgBr. — 0.3013 g Sbst.: 0.4610 g AgBr.

C₁₀H₁₅Br₃. Ber. C 32.00, H 4.00, Br 64.00.

Fraction I. Gef. » — , » — , » 64.39.

» II. » » 30.70, » 3.53, » 65.0, 65.1.

Volungewicht Fraction I = 1.878 (23°).

» II = 1.904 (23°).

Aus den Analysen geht jedoch mit Sicherheit hervor, dass ein Fenchon entstanden ist, in das 3 Atome Brom eingetreten sind, und zwar wurde der Sauerstoff durch 1 Mol. Brom ersetzt. Ich nenne diese Verbindung »Tribromfenchon«, da sie als ein Substitutionsproduct des dem Fenchon zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs »Fenchon« betrachtet werden kann.

Die Verbindung krystallisirt nicht. In flüssiger Luft erstarrt sie zu einer glasartigen, bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerfliessenden Masse.

Den Kohlenwasserstoff »Fenchon« durch Reduction des Tribromfenchons zu erhalten, gelang mir bis jetzt noch nicht, da die Verbindung sich selbst bei lange fortgesetztem Kochen mit Zinkstaub und Eisessig nicht ganz entbromen lässt. Durch Kochen mit alkoholischem Kali entstehen keine Säuren, sondern ungesättigte, noch bromhaltige Verbindungen.

20 g Tribromfenchon wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und 50 Stdn. mit Zinkstaub gekocht. Sodann wurde mit Wasser verdünnt, durch Sodalösung neutralisirt und das Reductionsproduct mit Aether extrahirt. Der Extract wurde getrocknet, eingedunstet und fractionirt. Die Hauptmenge (4.5 g) ging bei 21 mm von 95—125° über und wurde fest. Das auf Thon gestrichene und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Product lieferte campherähnliche Krystalle vom Schmp. 115—116°, die einen demjenigen des Camphers täuschend ähnlichen Geruch zeigten. Die Verbindung sublimirt sehr leicht, entfärbt Permanganat und enthält noch Halogen.

0.1890 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.2398 g Sbst.: 0.2119 g AgBr.

C₁₀H₁₅Br. Ber. C 55.81, H 6.97, Br 37.21.

Gef. » 55.33, » 7.08, » 37.59.

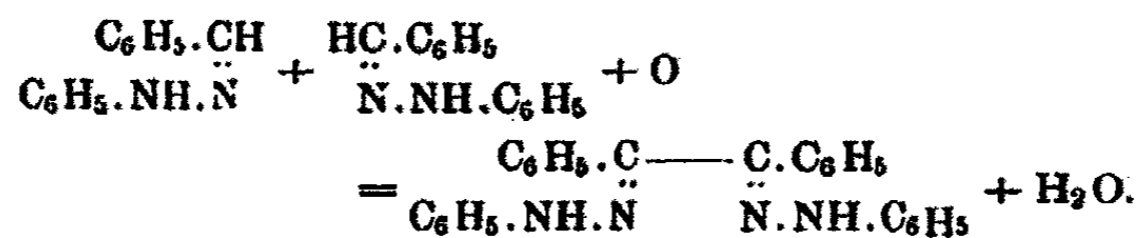
Diese Verbindung entspricht in ihren Eigenschaften dem Chlorfenchon, welches J. A. Gardner und G. B. Cockburn (Journ. Chem. Soc. 71, 1156; 74, 704) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Fenchon erhielten.

365. **Heinrich Biltz: Oxydation mit Luftsauerstoff.**

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Dass bei langsamen, durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Wasser bewirkten Oxydationen Wasserstoffsuperoxyd als Nebenproduct entsteht, ist in einer Reihe von Beispielen durch verschiedene Forscher — zuerst von Schönbein¹⁾ — nachgewiesen worden. Schönbein fand, dass bei der Oxydation, die Blei als Amalgam beim Schütteln mit Luft und Wasser erleidet, äquivalente Mengen von Bleioxyd und Wasserstoffsuperoxyd entstehen. Die Zahl von Beispielen, die eine quantitative Verfolgung zulassen, ist seitdem vermehrt worden, ist aber auch jetzt noch recht beschränkt, worauf erst vor Kurzem Manchot²⁾ in einer vortrefflichen Experimentalstudie über diese Erscheinung hinwies. Namentlich fehlte es an Beispielen aus der organischen Chemie. Bamberger³⁾ zeigte mit Frl. Baum, dass sich bei der Luftoxydation wässriger Lösungen von Arylhydroxylaminen äquivalente Mengen von Nitrosoaryl und Wasserstoffsuperoxyd bilden; zu entsprechenden Resultaten kam Manchot²⁾ beim Oxanthranol und ähnlichen Hydrochinonen, ferner bei einigen Hydrazokörpern. Ich möchte im Folgenden ein weiteres Beispiel anreihen, das sich ebenfalls einer quantitativen Bearbeitung zugänglich erwies, nämlich die Oxydation des Dibrom-*p*-Oxybenzaldehydphenylhydrazons mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung. Den experimentellen Theil dieser Untersuchung hat Hr. cand. phil. Apotheker Amme mit Geschick und grosser Ausdauer erledigt.

Im vergangenen Jahre hatte ich⁴⁾ gezeigt, dass sich viele Aldehydphenylhydrazone in einer alkalischen, wässrig-alkoholischen Lösung beim Durchleiten von Luft unter Abgabe des der Aldehydgruppe eigenen Wasserstoffatoms und Zusammentritt zweier solcher Reste zu Osazonen oxydiren, z. B.



Engler⁵⁾ wies vor Kurzem darauf hin, dass vermuthlich auch bei diesen Oxydationen sich nebenher Wasserstoffsuperoxyd bilden

¹⁾ Ch. F. Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 93, 60 (1864).

²⁾ W. Manchot, Ueber freiwillige Oxydation. Leipzig, Veit & Comp. 1900.

³⁾ E. Bamberger, diese Berichte 33, 113 (1900).

⁴⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. 305, 165; 308, 1 (1900).

⁵⁾ C. Engler, diese Berichte 33, 1107 (1900).

würde; doch war es mir bei den bisher von mir veröffentlichten Fällen nie gelungen, Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen; offenbar, weil dieses unter den herrschenden Versuchsbedingungen weiter auf die vorhandenen Stoffe einwirkte.

Mehr Aussicht auf Erfolg schien die Untersuchung solcher Oxydationen zu bieten, die bei Zimmertemperatur durchgeführt werden können, also von Oxyaldehydphenylhydrazonen, deren Alkalisalze in verdünntem Alkohol leicht löslich sind. Zwar gelang es bei der Oxydation des Vanillinphenylhydrazons nicht, auch nur Spuren Wasserstoffsperoxyd nachzuweisen. Im 3.5-Dibrom-4-oxybenz-1-aldehyd wurde schliesslich ein Aldehyd gefunden, bei dem sich die Bildung von Wasserstoffsperoxyd deutlich nachweisen und quantitativ verfolgen liess.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass 2 g Dibrom-*p*-oxybenzaldehydphenylhydrazon mit 3 g Kaliumhydroxyd in 50 g Alkohol und 30 g Wasser gelöst wurden. Durch die gelbliche Lösung wurde bei Zimmertemperatur während etwa 4 Stdn. ein Luftstrom gesaugt, der durch Waschen mit starker Natriumhydroxydlösung von der Hauptmenge Kohlenstoffdioxid befreit war. Bei einigen Versuchen wurden grössere Mengen Hydrazon und dann auch entsprechend grössere Mengen der anderen Substanzen angewandt. Die oxydirte Lösung wurde auf etwa 400 ccm mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure vorsichtig schwach angesäuert; dann wurde reichlich Natriumacetatlösung zugefügt. Nach etwa einer Stunde wurde das ausgefallene, fast rein weisse Tetrabromdioxybenzilozon abfiltrirt, ausgewaschen und durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol völlig gereinigt. Es stellte ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver dar, das in warmem Eisessig und Alkohol löslich ist, in Ligroin, Chloroform, Benzol, Wasser sehr schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 206°.

$C_{26}H_{20}N_4Br_4O_2$. Ber. N 7.6, Br 43.3.

Gef. » 7.7, » 43.2, 43.4.

Die Molekelgrösse wurde nach der Gefriermethode mit Naphtalin als Lösungsmittel bestimmt. Es wurden gefunden 618, 612, 643; berechnet 738.

Die Mutterlauge, aus der das Rohosazon gefällt war, wurde auf 1000 ccm aufgefüllt und mit den üblichen Reagentien auf Wasserstoffsperoxyd geprüft, so mit Chromsäure-Aether, mit Titansäure-Schwefelsäure, mit Böttger's¹⁾ Reagens (Jodcadmiumstärkelester und Ferrosulfat), mit Denigès's²⁾ Reagens (1 qcm 10-procentiger Ammoniummolybdatlösung, 1 qcm concentrirter Schwefelsäure mit einer Probe der zu prüfenden Lösung versetzt gab intensive Gelbfärbung), mit *m*-Phenyl-

¹⁾ R. Böttger, Pharm. Centralhalle (N. F.) 17, 432 (1896).

²⁾ G. Denigès, *ibid.* S. 434.

diaminchlorhydrat in salzsaurer Lösung (carmin- bis dunkel-rote Färbung). Alle diese Reactionen erwiesen mit Sicherheit das Vorhandensein von Wasserstoffsperoxyd.

Quantitativ wurde das Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung titirt, wozu allerdings einige Uebung erforderlich war. Zur Controlle wurde in einer Reihe von Versuchen ausserdem noch das sich auf Zusatz von Kaliumjodidlösung und Schwefelsäure langsam ausscheidende Jod mit Natriumthiosulfatlösung titirt¹⁾. Beide Methoden ergaben gleiche Werthe. Zur weiteren Sicherstellung der Resultate wurden einige Titrationsen mit der Titansäure-Schwefelsäure-Reaction verfolgt: nach Zusatz der in einigen Versuchen ermittelten Menge Permanganatlösung trat die Wasserstoffsperoxydreaction nicht mehr ein, während sie mit mehr oder weniger starker Deutlichkeit zu erkennen war, wenn weniger Permanganatlösung verwandt wurde.

Nach dieser Methode wurde in einer ersten Serie von Versuchen festgestellt, dass sich äquivalente Mengen Osazon (umkrystallisirt) und Wasserstoffsperoxyd bilden. In der folgenden Tabelle ist unter »Osazonsauerstoff« und »Wasserstoffsperoxydsauerstoff« die Menge Sauerstoff in Gramm verstanden, die sich aus den Mengen gefundenen Osazons und Wasserstoffsperoxyds als zu ihrer Bildung nöthig berechneten.

| Hydrazon g | Osazon g | Osazon- sauerstoff | Wasserstoff- speroxyd | Wasserstoff- speroxyd- sauerstoff |
|---------------|-------------|-----------------------|--------------------------|---|
| 4 | 2.7 | 0.058 | 0.122 | 0.058 |
| 2 | 1.2 | 0.026 | 0.069 | 0.033 |
| 4 | 2.6 | 0.056 | 0.122 | 0.058 |
| 10 | 7.0 | 0.151 | 0.352 | 0.168 |

In einer zweiten Folge von Versuchen wurde auch die Menge Luftsauerstoff quantitativ bestimmt, die bei der Oxydation verbraucht wurde; es zeigte sich, dass sie gleich der Summe von Osazonsauerstoff und Wasserstoffsperoxydsauerstoff war. Bei diesen Versuchen wurde ein etwa 300 qcm fassendes Kölbchen benutzt, an das seitlich am Halse ein nur wenig schräg nach unten geneigtes, 1 cm weites Röhrchen angeschmolzen war. In den Kolben selbst kamen die gewogenen Mengen Hydrazon, Wasser und Alkohol, in das oben erwähnte Röhrchen die nöthige Menge Kaliumhydroxyd. Das Kölbchen war durch einen aufgeschliffenen Stopfen verschlossen, durch den ein enges Glasröhrchen führte, welches durch einen

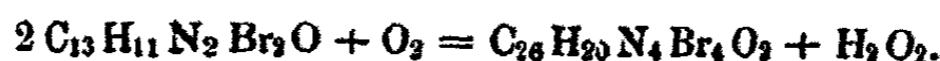
¹⁾ H. Thomß, Archiv der Pharmacie 225, 341 (1887).

langen, engen Gummischlauch mit einer Hempel'schen Gasbürette verbunden war.

Beim Versuche war das Kölbchen auf dem Wackeltische einer v. Recklinghausen'schen Schüttelmaschine¹⁾ befestigt. Zunächst wurde geschüttelt, bis das Sperrwasser in der Bürette zur Ruhe gekommen war. Dann wurde das Kaliumhydroxyd zu der Mischung im Kölbchen geschüttet, und die Maschine wieder in Thätigkeit gesetzt. Dabei begann die Reaction: Sauerstoff wurde verbraucht und die Mischung im Kölbchen färbte sich etwas dunkler. Durch regelmässige Ablesungen des Niveaus, das in beiden Schenkeln der Hempel'schen Bürette stets ungefähr gleich hoch erhalten wurde, konnte der Verlauf der Oxydation annähernd verfolgt werden; in den ersten zehn Minuten war die Volumenabnahme des Luftquantums nur mittelschnell²⁾ dann nahm die Geschwindigkeit zu und wurde nach Absorption von etwa zwei Dritteln des überhaupt zu verbrauchenden Sauerstoffs wieder langsamer, bis nach etwa vier Stunden überhaupt keine Oxydation mehr vor sich ging. Die Versuche wurden in einem besonderen Raume von recht constanter Temperatur vorgenommen. Diese wurde abgelesen, ebenso der Barometerstand, und mit beider Hilfe wurde aus dem absorbirten Sauerstoffvolumen das Gewicht berechnet (= »verbrauchter Luft-sauerstoff«). Die Lösung im Kolben wurde ebenso wie bei der ersten Versuchsreihe auf Osazon und Wasserstoffsperoxyd quantitativ verarbeitet.

| Hydrazon g | Osazon g | Osazon- sauerstoff | Wasserstoff- superoxyd | Wasserstoff- superoxyd- sauerstoff | Summe von Osazon- und Wasserstoff- superoxyd- Sauerstoff | Ver- brauchter Luft- sauerstoff |
|---------------|-------------|-----------------------|---------------------------|--|--|--|
| 2 | 1.1 | 0.024 | 0.061 | 0.029 | 0.053 | 0.053 |
| 2 | 1.1 | 0.024 | 0.047 | 0.023 | 0.047 | 0.050 |
| 2.5 | 1.1 | 0.024 | 0.047 | 0.023 | 0.047 | 0.056 |
| 2 | 1.1 | 0.024 | 0.058 | 0.027 | 0.051 | 0.051 |

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass die Oxydation des Dibrom-*p*-Oxybenzaldehydphenylhydrazons nach folgender Gleichung verläuft:



¹⁾ M. v. Recklinghausen, diese Berichte 29, 2372 (1896).

²⁾ Die geringere Volumenzunahme beim Anfang des Versuchs ist vielleicht wesentlich durch die mit der Auflösung des Kaliumhydroxyds verbundene Wärmeentwicklung bedingt.

Hr. Amme und ich beabsichtigen, diese Oxydationen von Aldehydhydrazonen weiterhin zu untersuchen, falls noch andere Fälle eine quantitative Verfolgung zulassen; ein Eingriff in das Manchot'sche Arbeitsgebiet soll selbstverständlich vermieden werden.

Als Ausgangsmaterial wurde bei den Versuchen ein *p*-Oxybenzaldehyd verwandt, den wir in reichlicher Menge der Liebenswürdigkeit der Leipziger Firma Schimmel & Co. verdanken.

Kiel, Universitätslaboratorium.

366. Heinrich Walbaum: Ueber das Vorkommen von Phenyläthylalkohol in den Rosenblüthen.

(Eingegangen am 23. Juli.)

In einer am 20. Juni d. J. bei der Redaction dieser Berichte ¹⁾ eingegangenen Mittheilung hatte ich darauf hingewiesen, dass bei der Extraction trockner Rosenblätter Phenyläthylalkohol erhalten wird, und dass dieser Alkohol auch im normalen Rosenöl in kleiner Menge vorkommt.

Getrocknete Rosenblätter werden in der Parfümerie vielfach gebraucht, und obwohl dieselben, was ja natürlich ist, einen vom Rosenöl abweichenden Geruch besitzen, so ist ihnen doch noch ein ganz charakteristisches und kräftiges Rosenaroma eigenthümlich. Auch bei der fabrikmässigen Darstellung des deutschen Rosenöls, welche von der Firma Schimmel & Co. zuerst in Deutschland eingeführt worden ist und seitdem von ihr in grossem Umfange betrieben wird, wurde schon seit Jahren beobachtet, dass der mit Wasserdampf ausdestillirte Rosenbrei immer noch einen von Rosenöl verschiedenen, aber doch noch an Rosen erinnernden Geruch behielt. Es gelang auch, diesem Rosenrückstande durch Ausschütteln mit Aether einen Körper zu entziehen, der ein schweres Oel darstellte und, wie Vorversuche lehrten, der Benzolreihe angehörte.

Diese Erscheinungen forderten zum näheren Studium auf ²⁾.

Ogleich nun die Untersuchungen in dem Umfange, wie beabsichtigt war, noch nicht zu Ende geführt sind, so scheint es doch geboten, die erhaltenen Befunde schon jetzt mitzutheilen.

¹⁾ Diese Berichte 33 (1900), 1903.

²⁾ Alle hier angeführten Versuche sind mit der in Miltitz bei Leipzig angebauten *Rosa damascena* Miller gemacht worden; siehe auch Gilde-meister und Hoffmann: »Die ätherischen Oele«, S. 552.

I. Phenyläthylalkohol aus trocknen Rosenblättern.

Es wurden zunächst 90 kg getrockneter Rosenblätter (vom Kelche befreiter Blütenblätter) viermal mit Aether extrahirt. Das Extract war eine breiartige, grüne Masse von starkem Geruch. Diese wurde mit Wasserdampf ausdestillirt, wobei ein milchig trübes Wasser übergieng. Durch Cohobation und Ausschütteln mit Aether konnten aus demselben ca. 80 g eines braunen Oeles erhalten werden.

Bei 13 mm Druck destillirte das Oel zwischen 91—170° und zwar bei weitem die Hauptmenge zwischen 101 und 105°. Diese war schwerer als Wasser, zeigte nach mehrmaligem Fractioniren den Sdp. 99—101° bei 11 mm und 221—222° bei 743 mm. Die Verbindung war ein farbloses Oel von angenehmem Geruch und erwies sich bei näherer Untersuchung als identisch mit normalem Phenyläthylalkohol.

Oxydation.

5.5 g der Substanz gaben bei der Oxydation mit 9 g Kaliumpermanganat in 300 g Wasser Benzoësäure vom Schmp. 122—123°. Das Silbersalz derselben wurde analysirt.

0.2616 g Sbst.: 0.1242 g.

$C_8H_9.COOAg$. Ber. Ag 47.16. Gef. Ag 47.58.

Bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäure entstanden Phenylacetaldehyd und Phenylessigsäure. Die so erhaltene Phenylessigsäure schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 77°.

Phenylurethan des Phenyläthylalkohols.

Beim Vermischen von 2 g der Fraction 221—222° mit 2 g Phenylisocyanat trat nach kurzer Zeit Erwärmung ein und die Masse erstarrte zu einem festen Kuchen, der mit Petroläther ausgekocht und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Der Schmelzpunkt der prismatisch ausgebildeten Krystalle lag bei 79—80°. Nur um zwei Grad niedriger schmilzt zwar das Phenylurethan des Benzylalkohols, aber die Verschiedenheit beider Verbindungen ergab sich aus dem Schmelzpunkt eines Gemisches. Eine Mischung aus gleichen Theilen beider Urethane war schon bei 60° in den flüssigen Zustand übergegangen¹⁾.

Phenyläthylalkohol synthetisch.

Um den aus dem Rosenextract stammenden aromatischen Alkohol genauer mit Phenyläthylalkohol vergleichen zu können, wurde dieser aus Phenylacetaldehyd durch Reduction mit Natriumamalgam

¹⁾ Phenylpropylalkohol, welcher bei der Oxydation vielleicht auch Phenylacetaldehyd und Phenylessigsäure geben könnte, bildet ein Phenylurethan, das schon zwischen 47 und 48° flüssig wird.

nach der Angabe von Radziszewski ¹⁾ synthetisch dargestellt. Folgende Tabelle veranschaulicht die Uebereinstimmung des synthetischen Productes mit dem aus den Rosen gewonnenen Phenyläthylalkohol.

Phenyläthylalkohol

aus

| | |
|---|--|
| trocknen Rosenblättern: Sdp. 221—222° bei 743 mm. » 101—104° » 12 » spec. Gew. 1.021 bei 15°. Phenylurethan Schmp. 80°. | Phenylacetaldehyd: Sdp. 218—222° bei 738 mm. » 104—105° » 12 » spec. Gew. 1.029 bei 15°. Phenylurethan Schmp. 80°. |
| Gemisch beider Schmp. 80°. | |

Aehnlich wie Benzylalkohol und Phenylpropylalkohol bildet der Phenyläthylalkohol aus Rosen beim Kochen mit Ameisensäure vom spec. Gewicht 1.20 ein Formiat. Der Siedepunkt desselben liegt bei 9 mm Druck bei 94°. Sein spec. Gewicht beträgt 1.054 bei 15°.

Ausser dem Phenyläthylalkohol enthielt das aus den trocknen Rosenblättern gewonnene Oel im Vorlauf einen Bestandtheil, der leichter als Wasser war. Diese Fraction siedete zwischen 70—95° bei 11 mm, roch wie Octylaldehyd und vereinigte sich mit Natriumbisulfid zu einer krystallinischen Verbindung. Zur Untersuchung war die Menge zu gering. Auch die höher siedenden Fractionen, welche vielleicht noch Geraniol enthielten, reichten zur Untersuchung nicht aus.

II. Phenyläthylalkohol aus frischen Rosenblättern.

Da das gewöhnliche Rosenöl, welches durch Destillation der Blüthen mit Wasserdampf erhalten wird, niemals den Duft der Rose ganz naturgetreu wiedergibt, so sind schon seit einer Reihe von Jahren von verschiedenen Seiten Versuche gemacht worden, die Riechstoffe der Rose durch Extractionen mit Petroläther, Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln zu gewinnen.

Auch die Firma Schimmel & Co. hat diese Darstellungsart aufgenommen, und es bot sich im vorigen Sommer Gelegenheit, ein mittels Petroläther aus Rosen gewonnenes Extract zu untersuchen. Da welche Rosenblätter bei der Extraction mit Aether ein Oel gegeben hatten, das in der Hauptsache aus Phenyläthylalkohol bestand, so war es wichtig zu wissen, ob man bei der Extraction frischer Blüthen ebenfalls diesen Körper erhalten würde.

Die Rosen wurden 2—3 Stdn. nach dem Pflücken mehrmals mit Petroläther extrahirt und das braune Extract mit Wasserdampf ausdestillirt. 200 g des Extractes gaben ein wässriges Destillat von

¹⁾ Diese Berichte 9 (1876), 372.

milchiger Trübung, aus dem durch Aussalzen und Ausäthern ein Oel von angenehmem Rosengeruch erhalten wurde. Unter gewöhnlichem Luftdruck destillirte dieses Oel fast vollständig von 215—218°; nach nochmaligem Fractioniren gingen 62 pCt. desselben von 215—216° über. Diese Fraction gab sofort in guter Ausbeute das bei 80° schmelzende Urethan; sie besteht also hauptsächlich aus Phenyläthylalkohol.

Eine genauere Untersuchung des Extractöles soll mit dem Material der diesjährigen Ernte ausgeführt werden. Es ergibt sich aber schon jetzt die Thatsache, dass das aus welken sowohl, wie aus frischen Rosenblüthen durch Extraction erhaltene Oel zum weitaus grössten Theile aus Phenyläthylalkohol besteht, während Geraniol, welches den Hauptbestandtheil des durch Wasserdampf aus frischen Rosen gewonnenen Oeles ausmacht, darin stark zurücktritt. Der grosse Unterschied, der somit zwischen dem Destillationsöl und dem Extractöl besteht, machte eine erneute genaue Untersuchung des normalen Rosenöls erforderlich, insbesondere war es nöthig festzustellen, ob Phenyläthylalkohol in der That als ein Bestandtheil des Rosenöls anzusehen ist.

Leipzig, im Juli 1900. Laboratorium von Schimmel & Co.

367. Heinrich Walbaum und Karl Stephan:
Ueber das deutsche Rosenöl.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Das deutsche Rosenöl besteht wie das bulgarische hauptsächlich aus dem rosenartig riechenden Geraniol¹⁾ und geruchlosen, paraffinartigen Kohlenwasserstoffen. Im bulgarischen ist ausserdem noch Citronellol²⁾ aufgefunden worden. Da indessen ein Gemisch von Geraniol und Citronellol nicht wie Rosenöl riecht, so ist es klar, dass noch ein oder mehrere Körper in dem Oel vorkommen müssen, die für die Entstehung des Rosenölaromas wichtig sind.

I. Nachweis von Nonylaldehyd.

Um einen weiteren Einblick in die Zusammensetzung des Rosenöls zu gewinnen, haben wir nach und nach 11 kg deutsches Rosenöl verarbeitet und daraus zunächst theils durch Fractioniren mit Wasserdampf, theils durch Destillation unter vermindertem Druck alle Be-

¹⁾ J. Bertram und E. Gildemeister, Journ. f. prakt. Chem. II, 49 (1894), 185.

²⁾ F. Tiemann und R. Schmidt, diese Berichte 29 (1896), 923.

standtheile des Oeles, die niedriger als Geraniol sieden, abgetrennt. Diese wurden sodann im Vacuum durchfractionirt und so schliesslich im Ganzen ca. 300 g einer Fraction erhalten, die bei 13 mm von 55—100° übergang, und ausserdem eine höher siedende, die noch Geraniol enthielt und zur Untersuchung auf Phenyläthylalkohol und Citronellol dienen sollte.

Aus der Fraction 55—100° liess sich durch noch so häufiges Fractioniren keine constant siedende, einheitliche Verbindung ab-scheiden. Sie besass einen starken Geruch und verband sich leicht mit Natriumbisulfit. Die vereinigten Fractionen wurden daher mit Bisulfitlauge durchgeschüttelt und die entstandene Verbindung abge-saugt. Aus dem durch Waschen mit Alkohol und Aether gereinigten Bisulfit-salz spaltete sich beim Destilliren mit Sodalösung ein Aldehyd ab, der aber ebenfalls keinen ganz einheitlichen Siedepunkt zeigte. Die Hauptmenge desselben destillirte nach mehrmaligem Fractioniren schliesslich constant von 80—82° bei 13 mm und besass einen an Octylaldehyd erinnernden Geruch. Von dieser Fraction wurde ein Theil nach dem Verfahren von Doebner mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung gekocht. Die erhaltene Naphtocinchoninsäure bildete weisse Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 234° schmolzen. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte die analoge Verbindung aus normalem Octylaldehyd.

Da indessen der Siedepunkt des Octylaldehyds um 20° niedriger gefunden wurde als der des Rosenaldehyds, so konnten die beiden Körper trotz der grossen Aehnlichkeit nicht identisch sein.

Das spec. Gewicht des Aldehyds lag bei 15° bei 0.8277. n_D^{15} betrug 1.42452; opt. Drehung $\pm 0^\circ$.

Die Verbrennung der Fraction 80—82° lieferte Zahlen, die am besten auf Nonylaldehyd stimmen.

0.2355 g Sbst.: 0.6537 g CO₂, 0.2640 g H₂O.

C₉H₁₈O. Ber. C 76.00, H 12.70.

Gef. » 75.70, » 12.44.

Zum weiteren Nachweis wurde der Aldehyd durch Oxydation mit Silberoxyd in die zugehörige Säure übergeführt.

Als 4 ccm des Aldehyds mit Wasser und einer überschüssigen Menge Silberoxyd durchgeschüttelt wurden, verschwand in kurzer Zeit der Geruch des Aldehyds, und nach dem Ansäuern mit Schwefel-säure liessen sich dem Reaktionsgemisch mit Aether 3.5 ccm einer öligen, in Wasser schwer löslichen Säure entziehen. In Chloroform gelöst, nahm sie kein Brom auf und ist mithin eine gesättigte Fett-säure; auf 0° abgekühlt, erstarrte sie und schmolz zwischen 10 und 12°. Das spec. Gewicht betrug 0.9088 bei 15°, 0.9073 bei 17.5°.

nd 1.43057. Der Siedepunkt wurde bei 252–253° unter 759 mm Druck gefunden. Th. Zincke und A. Franchimont¹⁾ haben Pelargonsäure aus dem Cyanid des Octylalkohols dargestellt und geben für dieselbe Constanten an, die mit den von uns gefundenen Werthen gut übereinstimmen: spec. Gewicht 0.9065 bei 17.5°, Schmp. 12.5°, Sdp. 253–254°. Das Silbersalz der Säure liess sich aus viel Alkohol nicht umkrystallisiren und bildete eine schneeweisse, voluminöse Masse vom folgenden Silbergehalt.

0.1800 g Sbst.: 0.0736 g Ag.

$C_9H_{17}O_2Ag$. Ber. Ag 40.75. Gef. Ag 40.88.

Auch das Zinksalz ist in heissem Alkohol löslich und scheidet sich beim Erkalten in feinen, weissen Krystallen aus, die bei 132° schmolzen²⁾. Aus diesen Befunden ergibt sich, dass die erhaltene Säure Pelargonsäure ist und der dazu gehörige Aldehyd aus dem Rosenöl normaler Nonylaldehyd³⁾.

2. Nachweis von Linalool.

Nachdem die bei 13 mm Druck unter 100° siedenden Antheile des deutschen Rosenöls durch mehrmaliges Ausschütteln mit Natriumbisulfatlauge möglichst von Aldehyden befreit waren, wurden sie unter vermindertem Druck durchfractionirt und schliesslich, wie folgt, aufgefangen:

| | Spec. Gewicht bei 15° | α_D bei 20° |
|------------------------------|-----------------------|--------------------|
| 1. 68–87° bei 14 mm; 10 ccm; | 0.858; | – 5° 26' |
| 2. 87–93° » 14 » 130 » | 0.873; | – 4° 30' |
| 3. 93–100° » 14 » 16 » | 0.877; | – 1° 30' |
| 4. 100–110° » 14 » 8 » | 0.897; | ± 0° |
| Rückstand 5 » | — | — |
| | 169 ccm. | |

Aus Fraction 1 liess sich ein bestimmtes Terpen nicht isoliren. Fraction 2 zeigte deutlich den Geruch nach Linalool. Zum Nachweis und zur Reindarstellung desselben wurde nach den Angaben von Tiemann und Krüger⁴⁾ die ganze Fraction 8 Stunden lang unter vermindertem Druck am Rücklaufkühler mit 40 g Natrium gekocht, das Reactionsproduct in absoluten Aether eingetragen und mit der entsprechenden Menge Phtalsäureanhydrid versetzt.

¹⁾ Th. Zincke und A. Franchimont, Ann. d. Chem. 164 (1872), 334.

²⁾ Denselben Schmelzpunkt haben Th. Zincke und A. Franchimont für pelargonsaures Zink gefunden. Loc. cit.

³⁾ Es ist von Interesse, dass auch der nächst höhere Homologe des Nonylaldehyds, der Decylaldehyd, in der Natur vorkommt. Dem Einen von uns ist es gelungen, denselben in dem ätherischen Oel der süssen Orangenschalen kürzlich nachzuweisen, worüber demnächst berichtet werden soll.

⁴⁾ Diese Berichte 29 (1896), 903.

Nach 24 Stunden wurde das erhaltene phtalestersaure Natrium in Wasser gelöst, die wässrige Lösung mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, ausgesalzen und der Halbester mit alkoholischem Kali verseift. Durch Uebertreiben mit Dampf wurde ein Product erhalten, das folgende Eigenschaften zeigte: spec. Gewicht bei 15°: 0.879; Siedepunkt bei 12 mm: 90–97°; α_D bei 20°: $-4^\circ 10'$.

Aus den Constanten ist zu ersehen, dass das so erhaltene Linalool noch nicht frei von Geraniol und Citronellol ist. Zur Entfernung der letzten Spuren dieser beiden Alkohole wurde nach den Angaben des Einen von uns¹⁾ verfahren. Wir erhitzen die obige Fraction mit Phthalsäureanhydrid in Benzollösung 1–1½ Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden. Hierbei tritt nur Geraniol und Citronellol in Reaction. Die gebildeten Halbester derselben werden durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung entfernt und das Linalool aus der Benzollösung in bekannter Weise durch Uebertreiben mit Dampf und Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Es wurde so reines Linalool erhalten, welches folgende Eigenschaften hatte: Siedepunkt bei 756 mm: 197–200°, bei 16 mm: 90–91°; spec. Gewicht bei 15°: 0.871; n_D bei 22°: 1.46040, α_D^{22} : $-7^\circ 30'$. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wurde leicht Citral gebildet, das nach dem Uebertreiben mit Dampf sich mit Brenztraubensäure und β -Naphthylamin zu ger in prächtigen, gelben Nadeln krystallisirenden Citryl- β -naphthocinchoninsäure vom Schmp. 197–199° umsetzen liess. Hierdurch ist also auch das Vorkommen von *l*-Linalool im deutschen Rosenöl erwiesen.

3. Nachweis von Citral.

Die über 100° bei 14 mm siedenden Antheile des deutschen Rosenöls wurden, da sie mit Bisulfit reagierten, so lange mit diesem Reagens geschüttelt, als noch eine Ausscheidung von Krystallen stattfand. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, gut mit Alkohol und Aether ausgewaschen und gaben nach dem Zersetzen der Bisulfitverbindung durch Erwärmen mit Sodalösung Citral, das sich sofort durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen gab. Die bereits oben erwähnte Citryl- β -naphthocinchoninsäure bildete sich auch hier leicht und schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 195–197°.

4. Nachweis von Phenyläthylalkohol.

In der Fraction, welche, wie vorstehend ausgeführt wurde, vom Citral befreit worden war und bei 14 mm Druck über 100° siedete, musste neben Geraniol und Citronellol noch Phenyläthylalkohol enthalten sein, falls Letzterer überhaupt ein regelmässiger Bestandtheil des Rosenöls ist. Das niedrige specifische Gewicht der zu ver-

¹⁾ Stephan, Journ. f. prakt. Chem. II, 60 (1899), 248.

arbeitenden Fraction von 0.884 bei 15° schloss von vornherein die Anwesenheit erheblicher Mengen aus. An eine Trennung durch fractionirte Destillation war nicht zu denken, da die Siedepunkte dieser drei Alkohole nahe bei einander liegen. Phenyläthylalkohol siedet bei 218–220°, Citronellol bei 224–225°, Geraniol bei 229–230°. Es war beobachtet worden, dass sich Phenyläthylalkohol ziemlich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol löst. Diese Eigenschaft schien uns zum Nachweis von Phenyläthylalkohol geeignet.

Wir schüttelten daher die ganze Masse des Oeles mit dem vierten Theil seines eigenen Volumens vierzig Mal mit 30-procentigem Alkohol, in welchem Geraniol und Citronellol fast unlöslich sind, aus. Die so erhaltene, alkoholische Flüssigkeit wurde mit einer Colonne fractionirt, der Aethylalkohol bis 90° abdestillirt und das wenige Oel mit Dampf übergetrieben. Das Destillationswasser wurde mehrfach mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdampfen desselben bleibende Oel mit dem übergetriebenen Oel vereinigt. Bei 10 mm Druck siedete dieses Oel bei 105° und zeigte ein spec. Gewicht von 0.948 bei 15°. Da die Ausgangsfraction ein solches von 0.884 bei 15°, Phenyläthylalkohol aber 1.028 bei 15° hat, so hatte wohl eine Anreicherung an Letzterem stattgefunden, was auch durch den Geruch deutlich zu erkennen war, aber eine völlige Reindarstellung war nicht erreicht worden. Um nun wenigstens einen qualitativen Nachweis dieses Alkohols zu führen, wurden gleiche Theile des erhaltenen Oeles und Carbanil mehrere Tage auf einander einwirken gelassen.

Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt des Phenylurethans vom Phenyläthylalkohol, 79–80°. Bei dem Zusammenschmelzen dieses Körpers mit dem Phenylurethan des synthetischen Phenyläthylalkohols wurde keine Veränderung des Schmelzpunktes beobachtet, beide Körper sind also identisch und Phenyläthylalkohol gehört mithin zu den Bestandtheilen des deutschen Rosenöls¹⁾.

5. Nachweis von Citronellol.

Tiemann und Schmidt²⁾ haben Citronellol als einen Bestandtheil des bulgarischen Rosenöls bereits im Jahre 1896 nachgewiesen. Wenn auch bei der grossen Aehnlichkeit der physikalischen Constanten, die bulgarisches und deutsches Rosenöl zeigen, als sicher anzunehmen war, dass auch in Letzterem Citronellol

¹⁾ Als uns der Nachweis von Phenyläthylalkohol bereits gelungen war, erschien eine Mittheilung von H. von Soden und W. Rojahn [diese Berichte 33 (1900), 1720], welche ebenfalls Phenyläthylalkohol im deutschen Rosenöl aufgefunden haben. Das von ihnen untersuchte Oel scheint viel reicher an Phenyläthylalkohol gewesen zu sein, als unser Destillat.

²⁾ Diese Berichte 29 (1896), 922.

vorhanden sei, so war ein exacter Beweis hierfür noch nicht erbracht worden¹⁾. Um diese Lücke auszufüllen, wurden etwa 150 g einer Rosenölfraction (spec. Gewicht bei 15°: 0.881, Sdp. bei 10 mm Druck: 111°) mit dem doppelten Volumen starker Ameisensäure (spec. Gewicht bei 20°: 1.22) zwei Stunden lang auf Wasserbadtemperatur gehalten, hierbei werden mit Ausnahme des Citronellols, welches in das Formiat übergeführt wird, sämtliche anderen Terpenalkohole unter Wasserabspaltung in Terpene umgewandelt oder vollkommen zersetzt. Diese Methode zur Reindarstellung des Citronellols ist besonders zum Nachweis geringer Mengen geeignet. Die Reaction verläuft so vollständig, dass dieselbe auch mit Vortheil zur quantitativen Bestimmung des Citronellols in ätherischen Oelen benutzt werden kann.

Nach dem Verseifen des gebildeten Citronellylformiates wurde mit Dampf übergetrieben und bei 12 mm fractionirt.

| | Spec. Gew. bei 15° | α_D bei 20° |
|--------------|--------------------|--------------------|
| 1. 61—65°; | 0.847; | $\pm 0^\circ$; |
| 2. 65—66°; | 0.849; | $\pm 0^\circ$; |
| 3. 66—76°; | 0.854; | $\pm 0^\circ$; |
| 4. 76—112°; | 0.888; | — 1° 32'; |
| 5. 112—120°; | 0.870; | — 4° 30'. |

Fraction 1—3 enthält Terpene. Fraction 5 zeigte den charakteristischen und angenehmen Geruch nach Citronellol. Das einzige, bislang bekannte Derivat, das sich zum Nachweis dieses Alkohols eignet, ist das citronellyl-phtalsäure Silber²⁾; dasselbe wurde leicht erhalten und besass nach dem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Methylalkohol den richtigen Schmp. 120—122°.

0.5044 g Sbst.: 0.1831 g Ag.

$C_{18}H_{22}O_4$ Ag. Ber. Ag 26.23. Gef. Ag 26.38.

Bisher war im deutschen Rosenöl mit Sicherheit nur Geraniol von Bertram und Gildemeister³⁾ im Laboratorium von Schimmel & Co. in Leipzig nachgewiesen worden. Durch die vorstehende Arbeit sind als neu aufgefunden worden:

1. Nonylaldehyd, normal, 2. Citral, 3. *l*-Linalool,
4. Phenyläthylalkohol, 5. *l*-Citronellol.

Es sei bemerkt, dass hiermit die Zusammensetzung des deutschen Rosenöls noch immer nicht vollkommen erschlossen ist, vielmehr hat die Untersuchung gezeigt, dass noch andere Körper darin

¹⁾ Vgl. übrigens auch A. Hesse, Journ. f. prakt. Chem. II, 50 (1895), 472.

²⁾ H. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. II, 56 (1897), 40.

³⁾ J. Bertram und E. Gildemeister, Journ. für prakt. Chem. II, 49 (1894), 189.

vorkommen. Bei der Schwierigkeit der Trennung der einzelnen Bestandtheile und der minimalen Menge, in der einige vorhanden sind, ist es uns noch nicht gelungen, über die Natur einzelner aus dem Oele von uns isolirter Stoffe volle Klarheit zu gewinnen. So wurde noch eine um 100° bei 12 mm siedende Fraction erhalten, die einen fenchonähnlichen Geruch besitzt, indessen nicht mit Hydroxylamin reagirt. Auch die Gegenwart von niederen und höheren Homologen des Nonylaldehyds ist in den Aldehydfractionen wahrscheinlich.

Aus dem Vorkommen von Phenyläthylalkohol im Rosenöl lässt sich der Schluss ziehen, dass vielleicht auch die Oxydationsproducte desselben, nämlich Phenylacetaldehyd und Phenyllessigsäure, zu den Bestandtheilen des Oeles gehören.

Auch die auffallende Erscheinung, dass der Phenyläthylalkohol im gewöhnlichen Rosenöl in ganz verschwindender Menge enthalten ist, während er bei den Extractionsölen den Hauptbestandtheil ausmacht, bedarf noch der Aufklärung. Ob es sich bei der Extraction um eine vollständigere Gewinnung der in der Blüthe bereits fertigen Oelbestandtheile handelt, oder ob eine nachträgliche Bildung des Phenyläthylalkohols stattfindet, wird sich vielleicht durch eine Reihe von Versuchen entscheiden lassen.

Wir sind damit beschäftigt, auch nach dieser Richtung hin über das Rosenöl weiter zu arbeiten.

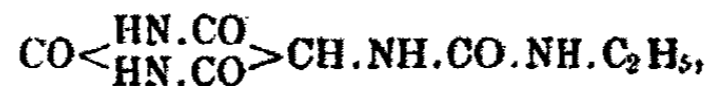
Leipzig, den 20. Juli 1900. Laborat. von Schimmel & Co.

366. E. Frankland Armstrong: Ueber 9-Aethylharnsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 1. August.)

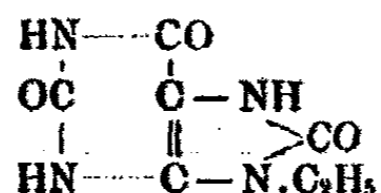
Von Aethylderivaten der Harnsäure ist bisher nur eins, die 1.3-Diäthylverbindung, welche aus Diäthyluramil nach dem Verfahren von Fischer und Ach entsteht, durch Sembritzki¹⁾ genauer beschrieben worden. Um die Reihe zu vervollständigen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer die 9-Aethylharnsäure nach demselben Verfahren, welches er kürzlich zur Synthese der Phenylharnsäure²⁾ angegeben hat, aus Uramil und Aethylisocyanat bereitet. Als Zwischenproduct entsteht dabei die 9-Aethylpseudoharnsäure:



¹⁾ Diese Berichte 30, 1823.

²⁾ Diese Berichte 33, 1701.

welche beim Kochen mit Salzsäure die entsprechende Harnsäure liefert.



Wie zu erwarten war, zeigt die Verbindung in ihren Verwandlungen mit der entsprechenden Methylharnsäure die grösste Aehnlichkeit.

9-Aethylpseudoharnsäure.

Die Vereinigung des Isocyanats mit dem Uramil findet ebenfalls in alkalischer Lösung statt und verläuft sehr glatt, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird.

10 g feingepulvertes reines Uramil werden mit 150 ccm Normalkalilauge (etwas mehr als 2 Mol.), welche auf 0° abgekühlt ist, geschüttelt, bis nahezu vollständige Lösung eingetreten ist. Dann kühlt man in einer Kältemischung unter -8° ab und fügt im Laufe von einer Stunde unter fortwährendem Schütteln und guter Kühlung 8 g frisch destillirtes Aethylisocyanat (1½ Mol.) in etwa zwanzig Portionen hinzu. Das Isocyanat verschwindet rasch und vollständig, und die Lösung färbt sich tief purpurn. Sie wird nach 10—15 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei ein fast farbloser, dicker Niederschlag ausfällt. Derselbe wird auf der Pumpe filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und mit einem Gemisch von 200 ccm Wasser und 20 ccm Ammoniak (18-proc.) auf dem Wasserbade ausgelugt. Dabei bleibt ein geringer Rückstand, und das Filtrat giebt beim Ansäuern die Pseudoharnsäure als farblosen Niederschlag, welcher nach einigem Stehen abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Die Verarbeitung der Mutterlaugen lohnt sich nicht, wegen der Unlöslichkeit des Productes. Bei Anwendung von reinen Ausgangsmaterialien ist die Ausbeute fast theoretisch.

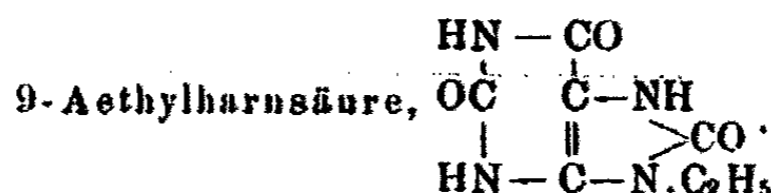
Die Säure kann durch Lösen in warmem, verdünntem Ammoniak, Behandlung mit Thierkohle und Ausfällen mit Schwefelsäure völlig farblos erhalten werden. Sie hält sich in diesem Zustand auch beim Trocknen im Vacuum. Beim gelinden Erwärmen oder beim längeren Stehen an der Luft färbt sie sich röthlich. Für die Analyse wurde deshalb das saure Kaliumsalz benutzt.

Die Säure löst sich in etwa 750 Theilen siedenden Wassers und krystallisirt daraus in der Kälte sehr langsam in sehr feinen, biegsamen Nadelchen. In Alkohol und Aether ist sie fast unlöslich. Die neutralen Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht, in starkem Alkali aber verhältnissmässig schwer löslich. Das Natriumsalz krystallisirt unter diesen Umständen in feinen biegsamen Nadelchen, das Kalium-

salz in ziemlich grossen, farblosen Prismen mit schief abgeschnittenen Enden. Ziemlich schwer löslich ist das Ammoniumsalz, es krystallisiert aus warmem Wasser in dünnen, farblosen Nadelchen. Genauer untersucht wurde das saure Kaliumsalz. Um dasselbe zu bereiten, löst man 0.5 g Säure in 7 ccm Wasser unter Zusatz von etwa 0.6 g Kalilauge, leitet dann überschüssige Kohlensäure ein und löst den entstandenen Niederschlag durch abermaliges Erhitzen. Beim Erkalten scheidet sich das saure Kaliumsalz in röthlich gefärbten Nadeln ab, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen. Wiederholte Krystallisation aus warmem Wasser giebt ein farbloses Präparat. Für die Analyse wurde das Präparat im Vacuum getrocknet.

0.1329 g Sbst.: 0.0457 g K_2SO_4 .

$C_7H_9N_4O_4K$. Ber. K 15.47. Gef. K 15.41.



Erhitzt man die Pseudoharnsäure mit der fünfzehnfachen Menge Salzsäure (1.19 spec. Gewicht) zum Kochen, so geht sie erst vollständig in Lösung, aber nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation der neugebildeten Aethylharnsäure. Man erwärmt eine halbe Stunde, verdünnt dann mit der gleichen Menge Wasser, lässt erkalten, filtrirt und verdampft die Mutterlauge auf dem Wasserbad, wobei eine zweite kleinere Krystallisation erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 70—80 pCt. der Theorie.

Die so erhaltene Säure ist in der Regel ganz weiss und kann für die meisten Zwecke direct verwendet werden. Ist sie gefärbt, so genügt es, in verdünntem, warmem Alkali zu lösen, mit Thierkohle zu kochen und dann wieder auszufällen. Für die Analyse wurde sie aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das an der Luft getrocknete Präparat verlor bei 140° nur $\frac{1}{2}$ pCt. an Gewicht, die Säure enthielt also kein Krystallwasser.

0.1252 g Sbst.: 0.1962 g CO_2 , 0.0454 g H_2O . — 0.1616 g Sbst.: 39.5 ccm N (17.5° , 762 mm).

$C_7H_9N_4O_3$. Ber. C 42.8, H 4.1, N 28.6.

Gef. » 42.73, » 4.0, » 28.51.

Die Substanz bleibt im Capillarrohr bis 350° unverändert, bei höherer Temperatur verkohlt sie. Sie löst sich in ungefähr 500 Th. kochendem Wasser und fällt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Erfolgt die Abkühlung recht langsam, so scheiden sich fast ausschliesslich unregelmässige Blättchen ab; beim schnellen Abkühlen erscheinen auch lange prismatische Nadeln. In starker Salzsäure ist sie erheblich leichter löslich als in Wasser, auch von heissem

Eisessig wird sie in reichlicher Menge aufgenommen. Schwer löslich ist sie in Alkohol und fast unlöslich in Aether.

Die Alkalisalze sind wiederum in Wasser leicht, in starker Lauge ziemlich schwer löslich. Das Kaliumsalz fällt aus der concentrirten Lauge in mikroskopisch feinen Nadeln aus, und die Natriumverbindung in kleinen, aber sehr scharf ausgebildeten Prismen oder Platten. In überschüssigem, warmem Ammoniak löst sich die Säure nur mässig, beim Erkalten fällt das Salz in sehr feinen Nadeln aus.

Das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche saure Kaliumsalz wird genau so wie die entsprechende Verbindung der Pseudoharnsäure gewonnen und bildet weisse Nadeln, welche an der Luft getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_7N_4O_3K$ haben.

0.1927 g Sbst.: 0.0698 g K_2SO_4 .

$C_7H_7N_4O_3K$. Ber. K 16.66. Gef. K 16.25.

Das Calciumsalz wurde durch Neutralisation der heissen, wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat und Eindampfen des Filtrates auf ein Drittel seines Volumens gewonnen. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirt es in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das ebenso dargestellte Baryumsalz bildet ganz ähnliche Nadelchen.

Diäthylharnsäure.

Die 9-Aethylverbindung lässt sich nach dem von Emil Fischer zuerst angewendeten nassen Verfahren weiter äthyliren. Aber selbst bei Anwendung von $3\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Alkali und Jodäthyl ist das Product hauptsächlich Diäthylharnsäure. Die Verbindung ist zweifellos verschieden von der Säure, welche Sembritzki beschrieben hat, aber über die Stellung des zweiten Aethyls kann ich nichts Sicheres angeben.

3 g 9-Aethylharnsäure wurden in 45 cem Normalkalilauge ($3\frac{1}{2}$ Mol.) gelöst und nach Zusatz von 10 g Jodäthyl (4 Mol.) im geschlossenen Rohr unter fortwährendem Schütteln erst 6 Stunden auf $80-90^\circ$ und zum Schluss noch zwei Stunden auf $90-100^\circ$ erhitzt. Eine kleine Menge von Jodäthyl blieb unverändert. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab und ihre Menge vermehrte sich beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure erheblich. Der ganze Niederschlag war in Ammoniak löslich. Da auch die Mutterlauge beim Eindampfen nur Krystalle gab, welche in Ammoniak sich leicht lösten, so war offenbar Tetraäthylharnsäure nicht in nachweisbarer Menge entstanden. Das Product wurde zuerst durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Säuren, sodann durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

0.1421 g Subst.: 0.2524 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1663 g Subst.: 86.5 ccm N (20°, 761 mm).

C₉H₁₂N₄O₃. Ber. C 48.2, H 5.3, N 25.0.
Gef. » 48.38, » 5.31, » 25.12.

Die Säure schmilzt im Capillarrohr gegen 314° unter Zersetzung und Bräunung. Sie löst sich in ungefähr 120 Theilen siedendem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen sehr rasch in langen, weissen, federartigen Nadeln aus.

Von siedendem Alkohol verlangt sie etwa 50 Theile zur Lösung und krystallisirt daraus ebenfalls in feinen Nadeln.

Die neutralen Alkalisalze sind wiederum in Wasser leicht, in concentrirter Lauge schwer löslich. Das Ammoniumsalz ist im Gegensatz zu der Verbindung der Monoäthylharnsäure leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Flüssigkeit in feinen Nadeln.



Zur Verwandlung in das Chlorid, welches bei der 9-Phenylharnsäure leicht mit Phosphoroxchlorid erhalten wird, ist hier die gleichzeitige Anwendung von Pentachlorid nöthig.

4 g scharf getrocknete und fein gepulverte 9-Aethylharnsäure wurden mit 20 g Phosphoroxchlorid und 10 g Phosphorpentachlorid in geschlossenem Rohr 8 Stunden in Oelbad bei 130–140° geschüttelt, dann die Flüssigkeit ohne Filtration der abgeschiedenen Krystalle im Vacuum möglichst vollständig eingedampft und der Rückstand zur Zerstörung der Phosphorchloride mit kaltem Wasser behandelt. Die ungelöste krystallinische Masse, welche schwach gelb gefärbt ist, wird mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis der grösste Theil gelöst ist, um etwaiges Trichlorpurin und den anhaftenden gelben Farbstoff zu zerstören. Dann fällt man mit Wasser und filtrirt.

Die Ausbeute an diesem schon fast reinen Product beträgt fast 90 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde die Substanz aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.2040 g Subst.: 0.2676 g CO₂, 0.0468 g H₂O. — 0.1545 g Subst.: 33.1 ccm N (21.5°, 758 mm). — 0.1725 g Subst.: 0.2108 g AgCl.

C₉H₈N₄OCl₂. Ber. C 36.08, H 2.58, N 24.05, Cl 30.41.
Gef. » 35.80, » 2.55, » 24.20, » 30.22.

Die Verbindung schmilzt im Capillarrohr zwischen 256–259° (corr. 263–266°) ohne Zersetzung. Zur Lösung verlangt sie etwa 900 Theile kochendes Wasser und fällt beim Erkalten nur zum

kleinen Theil als feines Pulver aus. In heissem Alkohol ist sie viel leichter löslich und krystallisirt daraus in kleinen, aber schön ausgebildeten, farblosen Prismen.

In verdünnten Alkalien ist sie leicht, in concentrirten dagegen recht schwer löslich. Das Natriumsalz bildet feine Nadeln, die Kaliumverbindung dünne Prismen und das Ammoniumsals Platten oder Nadeln. Das saure Kaliumsals krystallisirt in hübsch ausgebildeten Prismen.

Obschon der directe Beweis dafür noch fehlt, darf man doch nach der Analogie mit der Methylverbindung die Annahme machen, dass die beiden Chloratome sich in Stellung 2 und 6 befinden.

9-Aethyl-8-oxyjodpurin.

Beim Erwärmen der vorhergehenden Verbindung mit rauchender Jodwasserstoffsäure werden zwar beide Chloratome entfernt, aber nur eines durch Wasserstoff und das andere durch Jod ersetzt. Es liegen also hier ähnliche Verhältnisse vor, wie bei dem 2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin¹⁾, so wie bei dem 9-Phenyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin²⁾.

1.5 g fein gepulvertes Aethyloxydichlorpurin wurden mit 20 g Jodwasserstoff (spec. Gew. 1.95) auf dem Wasserbade bis etwa 60° erwärmt und dann allmählich 3–4 g zerkleinertes Jodphosphonium zugegeben. Es tritt dabei nur partielle Lösung ein, weil der entstehende Jodkörper recht schwer löslich ist. Als auch bei stärkerem Erhitzen die Flüssigkeit fast farblos blieb, wurde die Masse in einer Schale auf dem Wasserbade stark eingedampft, dann der Rückstand mit überschüssigem Ammoniak versetzt und wiederum verdampft, um das Ammoniak zu entfernen. Dabei schied sich die Verbindung in schwach rosa gefärbten Nadeln ab. Diese wurden filtrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 66 pCt des Ausgangsmaterials.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1753 g Sbst.: 30.35 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1518 g Sbst.: 0.1224 g AgJ.

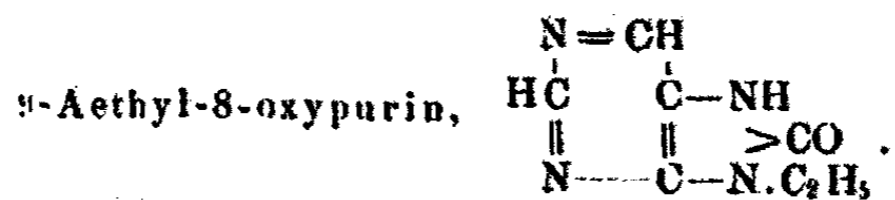
$C_7H_7N_2OJ$. Ber. N 19.31, J 43.79.

Gef. » 19.71, » 43.77.

Die Verbindung ist nur mässig löslich in heissem Alkohol und fällt beim Erkalten fast vollständig aus. Sie schmilzt scharf bei 240–241° (corr. 247–248°), beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich unter Abscheidung von Jod.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 31, 2620.

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 33, 1708.



Die Verbindung entsteht aus der vorhergehenden durch Reduction mit Zinkstaub.

2 g derselben werden in 100 cem verdünntem Alkohol von 60 pCt. gelöst und nach Zusatz von 10 g Zinkstaub 2-3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Filtrat wird dann verdampft, mit Ammoniak versetzt, durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, mit Thierkohle geklärt und zur Trockne verdampft. Dabei krystallisirt das Oxypurin in farblosen Nadeln. Es wird aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt und bildet dann farblose, scharf ausgebildete Prismen, welche nach dem Trocknen im Vacuum folgende Zahlen gaben:

0.1842 g Sbst.: 0.3452 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.1673 g Sbst.: 50.3 cem N (20°, 759 mm).

C₇H₈N₄O. Ber. C 51.2, H 4.9, N 34.1.

Gef. » 51.11, » 5.0, » 34.33.

Die Ausbeute beträgt etwa 22 pCt. des Jodkörpers. Die Verbindung schmilzt bei 243—244° (corr. 250—251°), sie löst sich in ungefähr 10 Theilen kochenden Wassers und viel schwerer in Alkohol.

In concentrirten Säuren ist die Base sehr leicht löslich, beim Einengen oder Verdünnen mit Alkohol krystallisiren die Salze aus.

Das Hydrochlorat ist in Wasser leicht, in Alkohol aber schwer löslich und fällt in Nadeln aus. Viel schwerer löslich sind die scharf ausgebildeten, farblosen, kleinen Prismen des jodwasserstoffsäuren Salzes.

Sehr charakteristisch ist das Chloroplatinat; es löst sich in heisser, verdünnter Salzsäure ziemlich leicht und krystallisirt daraus in prachtvollen, rothgelben Prismen mit schiefer Endfläche. In Alkohol ist es schwer löslich. Ebenso ist das Aurochlorat in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus der heissen Lösung in prächtigen, gelben, dünnen Platten und Nadeln.

In verdünntem Alkali löst sich das Aethyloxypurin sehr leicht, schwerer löslich ist es in starkem Alkali. Die Salze sind in verdünntem Alkohol viel schwerer löslich und krystallisiren aus der heissen Lösung beim Erkalten, das Ammoniumsalz als kleine Nadeln und das Kaliumsalz als kleine, farblose Prismen mit abgerundeten Enden.

369. A. Gallinek: Ueber Amidomethylnaphtimidazol-sulfosäure.

(Eingegangen am 24. Juli.)

Wie Meldola und Streatfield, Journ. Chem. Soc. 51, 691, gezeigt haben, geht Dinitroacet- α -naphtalid durch Reduction in die Anhydrobase $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{CH}_3$, das α_2 -Amido- μ -methyl- $\alpha_1\beta_1$ -naphtimidazol, über. Die Base selbst wird als so leicht löslich und zersetzlich beschrieben, dass ihre Abscheidung nicht gelingen wollte. Geht man indess von gründlich, am bequemsten einfach durch anhaltendes Waschen mit Eisessig gereinigtem Dinitroacetnaphtalid aus, so macht ihre Gewinnung weiter keine Schwierigkeiten. Sie ist im reinen Zustande auch in wässriger Lösung ganz stabil und leicht fest und gut krystallisiert auch aus Wasser, in welchem sie in der Kälte schwer löslich ist, zu erhalten. Sehr leicht kann sie aus den Reductionslösungen in Form ihres ausserordentlich schwer löslichen, schwefelsauren Salzes isolirt werden. Bei der Behandlung mit Sulfurirungsmitteln, zweckmässig verwendet man hierzu das schwefelsaure Salz, wird das Amidomethylnaphtimidazol in eine Sulfosäure übergeführt, die als neuartige Componente für substantive Azofarbstoffe von Interesse ist.

Base nämlich und Sulfosäure zeigen bei der Kuppelung mit Tetrazoverbindungen in den Nuancen der resultirenden Farbstoffe nicht sowohl den Charakter als Amidonaphtalinverbindungen mit eigentlich nur dem einen Auxochrom, der Amidogruppe, sondern verhalten sich auffallender Weise ganz wie gewisse Amidonaphtolverbindungen. Sie liefern nicht, wie eigentlich zu erwarten stand, im Allgemeinen rothe Töne, sondern die Base selbst giebt ein gesättigtes Schwarz¹⁾, die Sulfosäure tiefblaue Nuancen. Es ist dieses Verhalten wohl weniger der Vergrösserung des Moleküls durch den angelagerten Imidazolkern zuzuschreiben, die allein nicht genügen dürfte, eine solche Verschiebung im Tone hervorzubringen, als vielleicht damit zu erklären, dass die gleichfalls salzbildende²⁾ Imidgruppe des Imidazolkerns als zweites, der Hydroxylgruppe in den Amidonaphtolverbindungen gleichwerthiges Auxochrom bei der Farbstoffbildung fungirt.

Zur Darstellung der Sulfosäure rührt man 1 Theil gut getrocknetes und gepulvertes schwefelsaures Salz allmählich, anfangs unter Kühlung, in 3—4 Theile rauchender Schwefelsäure von ca. 20 pCt. Anhydridgehalt ein; zum Schluss wird einige Zeit im Wasserbade

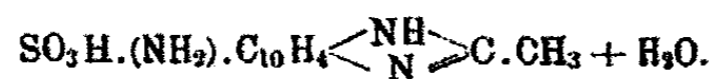
¹⁾ Vgl. P.-A. des Verf. G. 12397 IV/22a.

²⁾ Ann. d. Chem. 273, 279.

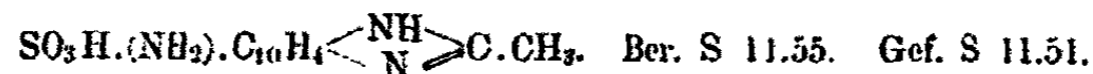
auf ca. 60° erwärmt. Nach vollendeter Sulfurirung wird die Masse auf Eis gegossen und die hierbei sich abscheidende Sulfosäure abfiltrirt, ausgewaschen und gepresst. Zur Reinigung wird die rohe Säure in kalter Sodalösung gelöst, filtrirt und aus der zum Kochen erhitzten Lösung wieder mit Salzsäure ausgefällt.

Man erhält sie so als schwach gelbliches, krystallinisches Pulver, das unter dem Mikroskope ein sehr charakteristisches Bild zeigt: zwillingsartig in Andreaskreuzform sich durchkreuzende, stark gezähnte Spiesse. Sie ist auch in heissem Wasser nur sehr wenig löslich und kann daraus in geringer Menge in mikroskopischen, stark glänzenden, vierseitigen, rhombisch begrenzten Tafeln, bezw. kurzen Prismen krystallisirt erhalten werden. Ein wenig leichter löst sie sich in stark salzsäurehaltigem Wasser und krystallisirt hieraus in Nadeln.

Die Säure enthält Krystallwasser; indess wurden bei der Bestimmung desselben constant um ca. 1 pCt. für den in Betracht kommenden berechneten Gehalt zu hohe Zahlen, bei Säuren verschiedener Operationen, gefunden.



Ber. H₂O 6.1. Gef. H₂O 7.09, 7.05, 7.19, 6.96, 6.96.



Von den Salzen der Säure zeigt das Calciumsalz ein charakteristisches Verhalten in seinen Lösungen in Wasser. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus der Lösung in viel Wasser beim Erkalten in gelblichen Conglomeraten seideglänzender Nadelchen aus. In dieser Form löst es sich zunächst sehr leicht in wenig Wasser beim Erwärmen auf. Die klare Lösung trübt sich indess beim beginnenden Kochen und scheidet das Salz in derberen, glänzenden Nadeln einer schwerer löslichen, wahrscheinlich wasserärmeren Modification zum Theil wieder aus, die erst auf weiteren Zusatz von viel heissem Wasser wieder in Lösung gehen, oder, wenn man erkalten und einige Zeit stehen lässt, in Berührung mit dem in der anderen, leicht löslichen Modification auskrystallisirenden Reste des Salzes wieder in diese übergehen. Das Natriumsalz ist sehr leicht in Wasser löslich; durch Kochsalz wird es aus der Lösung in mikroskopischen, haarfeinen Nadeln abgeschieden. Das Baryumsalz stellt kleine, weisse Würzchen dar, das Ammoniumsalz ein weisses, krystallinisches Pulver; beide sind sehr schwer lösliche Salze.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfosäure entsteht die schwer lösliche, gelb gefärbte Diazoverbindung, die durch Verkochen mit verdünnter Schwefelsäure in eine Oxysulfo-

säure übergeführt wird. Letztere liefert ebenfalls bei der Combination mit Tetrazoverbindungen blaue Farbstoffe.

Auch aus dem durch Reduction des Benzoyldinitro- α -naphthalids zu erhaltenden μ -Phenylhomologen der Meldola-Streatfield'schen Base wird durch Sulfuriren eine Sulfosäure gewonnen, die blaue Farbstoffe giebt. Die Vereinigung der Säuren mit den Tetrazoverbindungen geht leicht und glatt von Statten.

Ueber die Stellung der Sulfogruppe in der Amidomethylnaphthimidazolsulfosäure müssten noch weitere Versuche entscheiden. Vermuthlich befindet sie sich in β_4 oder β_3 , H_2N in α_2 . Die Säure wäre dann zu vergleichen mit der bei der Reduction der Dinitroacetyl- α_1 -naphthylamin- β_4 -sulfosäure des D. R.-P. 87619 zu erhaltenden Säure oder müsste mit einer der Säuren identisch sein, die aus der $\alpha_1\beta_1$ -Naphtylendiamin- β_4 -, bezw. - β_3 -Sulfosäure durch Behandlung mit Eisessig¹⁾, Nitrirung und Reduction, oder aus den Monoacetyl- $\alpha_1\alpha_2$ -diamidosulfosäuren der D. R.-P. 66354 und 74177 durch Acetylierung, Nitrirung, Reduction etc., oder Combination mit Diazoverbindungen, Reduction der gebildeten Farbstoffe, Einwirkung von Eisessig etc. darzustellen sind.

Die vorstehenden Versuche wurden bereits vor längerer Zeit im technologischen Institute der Universität Berlin (Director: Hr. Geheimer Regierungsrath Prof. Wichelhaus) ausgeführt.

370. Dimitar W. Gerilowski: Ueber Syn-Diazotate aus *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsäure.

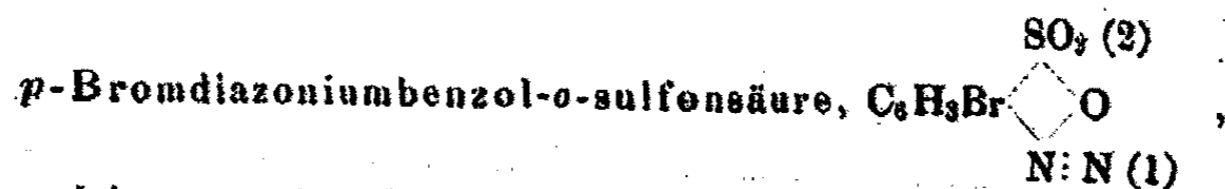
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Fürstlichen Militär-Schule zu Sofia, Bulgarien.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Trotz der Fortschritte, welche die Diazochemie in der letzten Zeit gemacht hat, kennt man nur wenige reine, feste, normale oder Syn-Diazotate. Ja, ihre Zahl beschränkt sich auf die von mir vor vier Jahren isolirten Syn-Diazotate aus Diazosulfanilsäure und Diazobenzolorthosulfonsäure²⁾. Inzwischen habe ich das Studium der Diazoverbindungen aus halogenisirten Anilinsulfonsäuren in Angriff genommen und berichte hiermit über die Syn-Diazotate aus *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsäure, sowie über die stereoisomeren Anti-Diazotate.

¹⁾ D. R.-P. 57942.

²⁾ Diese Berichte 28, 2602; 29, 1075.



welche unter dem Namen *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsäure bekannt ist, wird besser nicht nach den vorliegenden Literaturangaben¹⁾ durch Diazotiren der *p*-Bromanilin-*o*-sulfonsäure mit salpetriger Säure, sondern durch Diazotiren ihres Ammoniumsalzes mit Natriumnitrit auf folgende Weise dargestellt.

5 g wasserfreie, nach Kreis bereitete *p*-Bromanilin-*o*-sulfonsäure wird in verdünntem Ammoniak unter schwachem Erwärmen gelöst, mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge (1.5 g) Natriumnitrit vermischt und dann unter Umrühren in überschüssige, kalte, verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Es bilden sich sehr schnell Kryställchen, die zum Theil als baumartig zusammengewachsene Nadeln auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen, theils, und zwar in überwiegender Menge, als sechseitige, längliche, schwere Plättchen niederfallen. Man filtrirt, wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser, bis das auslaufende Waschwasser neutral reagirt, und lässt sie auf einer Thonplatte im Exsiccator über Schwefelsäure trocknen. Auf diese Weise werden etwa 75 pCt. der theoretischen Menge reiner *p*-Bromdiazoniumbenzolorthosulfonsäure gewonnen.

p-Bromdiazoniumbenzolorthosulfonsäure stellt kleine, weisse, seidenglänzende, sechseitige, längliche Täfelchen dar, die in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser leicht, in Alkohol ziemlich schwer und in Aether nicht löslich sind und sich am Licht langsam röthen. Die wässrige Lösung reagirt neutral, nimmt aber beim Stehenbleiben saure Reaction an; durch Erhitzen wird sie unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Mit alkalischem β -Naphthol kuppelt sie feuerroth mit goldenem Schimmer.

Die Explosibilität der *p*-Bromdiazoniumbenzol-*o*-sulfonsäure ist geringer als die der Diazoniumsulfanilsäure: sie verpufft nämlich erst bei 149° und zwar nur schwach, während die Letztere bei 124° explodirt. Durch Schlag konnte die bromirte Säure überhaupt nicht zur Explosion gebracht werden.

0.2320 g Sbst.: 23.3 ccm N (19.5°, 769 mm).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}_2\text{SO}_3$. Ber. N 10.65. Gef. N 10.70.

Kryoskopische Bestimmung: 0.0874 g Sbst., 39.93 g Wasser: 0.015°

Depression. — 0.0928 g Sbst., 31.78 g Wasser: 0.022° Depression.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}_2\text{SO}_3$. Ber. Mol.-Gew. 263. Gef. Mol.-Gew. 277, 252.

Ionenzahl: 0.95 und 1.05, also rund 1.

¹⁾ Limpricht, Ann. d. Chem. 181, 197 (1876); Thomas, Ann. d. Chem. 186, 130; Bahlmann, Ann. d. Chem. 186, 312; Borns, Ann. d. Chem. 187, 371.

Die Säure ist also als undissoziiertes einheitliches Molekül $C_6H_3BrN_2SO_3$ auch in wässriger Lösung vorhanden; sie kann schon deshalb nur ein inneres Salz sein, entsprechend der obigen Diazonium-

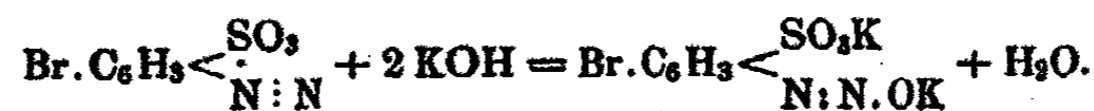
formel $Br \cdot C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \\ N:N \end{array}$, wie dies schon früher von mir für die ge-

wöhnliche Diazobenzolsulfonsäure nachgewiesen worden ist.

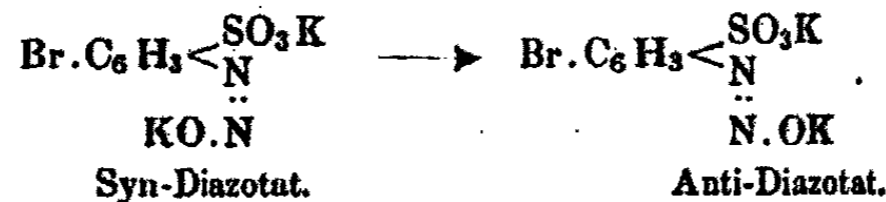
Gegen die Diazoformel $C_6H_3Br \begin{array}{c} N:N \\ \diagdown \\ SO_3 \end{array} O$ und für die Diazoniumformel spricht Folgendes: 1. Die Verbindung bildet sich in saurer Lösung wie alle anderen Diazoniumsalze und verwandelt sich in Diazoverbindungen (Diazotate) unter denselben Bedingungen, unter welchen sich überhaupt Diazonium in Diazo umwandelt; 2. sie reagiert neutral trotz dem Vorhandensein der stark sauren Sulfogruppe; die Letztere muss also durch eine stark basische Gruppe neutralisiert sein. Dies kann aber nur durch das stark positive Diazonium und nicht durch die Diazogruppe geschehen, welche Letztere nach meinen, mit Prof. Hantzsch ausgeführten Untersuchungen, umgekehrt schwach sauer ist; 3. sie verhält sich überhaupt ebenso, wie die nicht bromierte Diazoniumbenzol-*o*-sulfonsäure, also wie ein »inneres Salz«, und muss daher auch eine betaïnartige Constitution besitzen.

Stereoisomere Diazotate der Parabromdiazobenzolortho-sulfonsäure.

Die Alkalisalze der *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsäure bilden sich bei der Einwirkung von Alkalihydraten auf *p*-Bromdiazoniumbenzol-*o*-sulfonsäure nach der Gleichung:



Dabei entstehen zuerst die labilen, direct kuppelnden Syn-Diazotate, welche sich alsdann durch die Einwirkung der Wärme in die stabilen, nicht direct kuppelnden Anti-Diazotate umwandeln:



Die Alkalidiazotate aus der bromierten Säure sind im Allgemeinen den ihnen entsprechenden Alkalidiazotaten aus der bromfreien Säure und aus der Diazoniumsulfanilsäure sehr ähnlich, aber viel stabiler als die Letzteren. Die bromierten Syn-Diazotate gehen z. B. in festem

Zustände bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur äusserst langsam in Anti-Diazotate über; sie isomerisiren sich leicht erst über 100°. In wässriger Lösung sind auch diese Syn-Diazotate in drei Ionen gespalten. Die Syn- und Anti-Diazotate verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinspatel fast ebenso stark wie die *p*-Bromdiazoniumbenzol-*o*-sulfonsäure selbst, sodass eine verschiedene Explosibilität nicht als durchgreifender Unterschied von Diazonium- und Diazo-Verbindungen angesehen werden kann.

1. Syn-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Natrium,

$$\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} + \text{H}_2\text{O}.$$

$$\text{NaO} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$$

Dieses Diazotat wird auf dieselbe Weise erhalten, wie ich früher die Syn-Diazotate der Diazosulfanilsäure und der Diazobenzol-*o*-sulfonsäure dargestellt habe. Man bereitet sich zuerst eine möglichst concentrirte wässrige Lösung aus reinstem Natronhydrat, sondert einen kleinen Theil (etwa 20 ccm) derselben ab und verdünnt ihn mit dem dreifachen Volumen Wasser. Alsdann wird *p*-Bromdiazoniumbenzol-*o*-sulfonsäure (etwa 5 g) in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit kaltem Wasser durchnässt, bis zur Eisbildung abgekühlt, mit der unter 0° abgekühlten verdünnteren Natronlauge überschichtet und, unter fortwährendem Schütteln in der Kältemischung, gelöst. Hierauf bereitet man sich aus dem Rest der verdünnten Lauge und dem gleichen Volumen der concentrirten Lauge eine mässig concentrirte Lauge, lässt sie unter 0° abkühlen und fügt dieselbe in kleinen Portionen zu dem völlig klaren Kolbeninhalt unter Schütteln und guter Kühlung hinzu. Diese zweite, mässig concentrirte Natronlauge hat den Zweck, der Erwärmung, die sich bei dem Zusatz der concentrirten Lauge bilden würde, vorzubeugen. Nunmehr wird die concentrirte Lauge anfangs vorsichtig in kleinen Portionen unter Schütteln und ebenfalls unter guter Kühlung hinzugefügt, bis sich die ersten Kryställchen am Boden des Kolbens zeigen. Alsdann lässt man den Kolben in der Kältemischung 1½ Stunden ruhig stehen, wobei sich das Diazotat auf dem Boden des Kolbens als schwerer sandartiger Niederschlag absetzt, welchen man, nachdem die Mutterlauge abgossen worden ist, mittels der Saugpumpe, unter sorgfältigem Ausschluss saurer Gase, und selbst von Kohlensäure, durch ein mit Natronlauge präparirtes Filter filtrirt und mit kaltem, absolutem Alkohol 4–5-mal unter Umrühren auswäscht. Die Krystalle werden noch nass in dünner Schicht auf einer Thonplatte möglichst rasch ausgebreitet, ausgepresst und in einem Natronkalk-Exsiccator getrocknet. Die schnell und gut ausgepressten Antheile behalten ihre ursprüngliche Farbe bei, während der langsamer getrocknete Theil sich auf der Oberfläche meist etwas röthlich färbt.

Syn-Parabromdiazobenzolortho-sulfonsaures Natrium bildet fahlgelbe, feine Kryställchen mit 1 Mol. Krystallwasser, welche, trocken der Luft und dem Lichte ausgesetzt, sich schwach röthlich färben. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch, kuppelt augenblicklich stark mit alkalischem β -Naphthol und färbt die Haut gelblich-roth. Auf dem Platinspatel erhitzt, verpufft das Salz schwach. An sich ist es ziemlich stabil, da es sich weder am Licht, noch an der Luft, noch im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verändert, bzw. nicht zu Anti-Diazotat isomerisirt: nach einem Jahr kuppelte es mit alkalischem β -Naphthol noch ebenso stark wie das frische Salz.

Analyse I, II und III stammen von Präparaten von verschiedener Darstellung.

I. 0.0860 g Sbst.: 0.0363 g Na_2SO_4 . — 0.2954 g Sbst.: 0.1239 g Na_2SO_4 .
0.1662 g Sbst.: 12.2 ccm N (16° , 714.5 mm). — 0.3742 g Sbst.: 28 ccm N (16° , 719 mm). — II. 0.1731 g Sbst.: 0.0780 g Na_2SO_4 . — III. 0.1880 g Sbst.: 0.0766 g Na_2SO_4 .

$\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 13.41,

N 8.16.

Gef. » 13.67, 13.59, 13.66, 13.56, » 8.02, 8.24.

Kryoskopische Untersuchung. Die dazu verwandten Mengen des wasserhaltigen Diazotates wurden auf wasserfreie Substanz umgerechnet.

31.17 g Wasser. 0.3372 g Diazotat (= 0.3197 wasserfrei). $\Delta = 0.168^\circ$.
31.36 » » 0.0691 » » (= 0.0655 »). $\Delta = 0.035^\circ$.
31.36 » » 0.0852 » » (= 0.0807 »). $\Delta = 0.0445^\circ$.

Ionenzahl: 2.80, 2.86, 2.95.

Mol.-Gewicht. Ber. 325. Gef. 348, 340, 330.

Zu Folge der Leitfähigkeitsbestimmungen bei 0° ist das syn- p -bromdiazobenzol- o -sulfonsaure Natrium etwa in demselben geringen Betrag hydrolysirt, wie das syn-diazobenzol- p -sulfonsaure Natrium¹⁾.

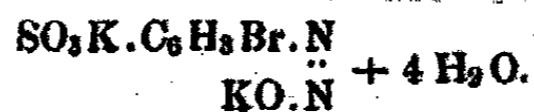
2. Anti- p -Bromdiazobenzol- o -sulfonsaures Natrium.

Ich habe versucht, dieses Diazotat auf dieselbe Weise zu erhalten, wie die Alkali-anti-diazotate der Diazosulfanilsäure, also indem ich zuerst das Syn-Diazotat herstellte und es sammt der Mutterlauge zum Sieden erhitzte. Hierbei lagert sich das Syn-Diazotat allerdings in Anti-Diazotat um, aber nach dem Erkalten gelatinirte die ganze Masse, in welcher sich nur sehr kleine Wärzchen bemerkbar machten. In verdünnterer, wässriger oder alkoholischer Lösung scheidet sich überhaupt kein festes Salz aus. Die Wärzchen bestanden aus Anti-Diazotat, denn nachdem sie von der Mutterlauge getrennt und mit absolutem Alkohol gewaschen worden waren, kuppelten sie mit alkalischem β -Naphthol nicht direct, wohl aber stark nach vorherigem An-

¹⁾ Diese Berichte 29, 746.

säuern und Neutralisation mit Natronlauge. Analysenrein lässt sich dieses Natrium-anti-diazotat ebensowenig wie das Anti-Natriumsalz der bromfreien Säure¹⁾ erhalten.

3. Syn-Parabromdiazobenzolorthosulfonsaures Kalium,



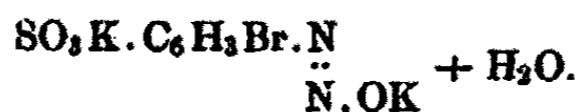
Man bereitet es auf dieselbe Weise, wie das ihm entsprechende Natriumdiazotat aus mit Alkohol gereinigtem Kaliumhydrat. Die Krystalle des Kaliumsalzes erscheinen zuerst langsam als gekreuzte, scharfspitzige Täfelchen, vermehren sich aber nach und nach, sodass nach einstündigem Stehen in der Kältemischung sich das Diazotat fast quantitativ ausscheidet. Da die Krystalle nicht so fein und dazu viel härter sind, als die des Natriumsalzes, lassen sie sich leicht filtrieren und mit absolutem Alkohol auswaschen; sie werden im Kalihydrat-Exsiccator auf der Thonplatte schon nach zwei Tagen vollständig trocken.

Syn-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Kalium bildet sehr kleine, spitzige Täfelchen, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und sich an der Luft und am Lichte sehr langsam schwach röthlich färben. Beim Erhitzen auf dem Platinspatel verpufft das Salz schwach. Gleich dem Natriumsalz färbt es die Haut gelblich-roth und kuppelt mit alkalischem β -Naphtol. Im Exsiccator isomerisirt es sich im Gegensatz zu dem Kaliumsalz der Diazosulfanilsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Nach sieben Monaten kuppelte es noch ebenso stark wie das frische Salz. Erst über 100° isomerisirt es sich leicht.

0.3061 g Sbst.: 0.1258 g K_2SO_4 . — 0.2251 g Sbst.: 0.0922 g K_2SO_4 .
— 0.4674 g Sbst.: 0.1952 g K_2SO_4 . — 0.2303 g Sbst.: 14.6 ccm N (16°, 702 mm).
— 0.8144 g Sbst.: 18.9 ccm N (16°, 717.5 mm). — 0.3364 g Sbst.: 20.5 ccm N (15°, 712 mm).

$\text{SO}_2\text{K.C}_6\text{H}_3\text{Br.N}_2\text{OK}+4\text{H}_2\text{O}$. Ber. K 18.26, N 6.52.
Gef. » 18.45, 18.39, 18.31, » 6.80, 6.60, 6.67.

4. Anti-*p*-Bromdiazobenzolorthosulfonsaures Kalium,



Anti-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Kalium wird am besten erhalten, wenn man die nach obiger Vorschrift bereitete Synsalz-lösung bei Beginn ihrer Krystallisation mit etwas Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und erkalten lässt. Dabei bilden sich zuerst einzelne kleine, gekreuzte Täfelchen, welche nachher zu einer Druse

¹⁾ Diese Berichte 29, 1076.

zusammenwachsen. Wenn man vor dem Erhitzen nicht etwas verdünnt, bilden sich die Krystalle zu rasch und fallen deshalb zu klein aus. Wenn andererseits das Antidiazotat aus der etwas zu verdünnten Lösung nicht auskrystallisiren will, so kann man durch einen Tropfen concentrirtester Kalilauge die Krystallisation anregen. Die schwere Krystalldruse des Anti-Kaliumsalses wird, nachdem die Mutterlauge abgegossen worden ist, mit absolutem Alkohol decantirt, filtrirt und auf oben beschriebene Weise gewaschen und getrocknet.

Anti-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Kalium bildet dunkelgrünlich-gelbe, harte, spitzige, in horizontaler Richtung treppenförmig gestreifte, bis centimeterlange Prismen, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und an der Luft, sowie am Lichte unveränderlich. Es verpufft beim Erhitzen auf dem Platinspatel ebenso stark wie das syn-*p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaure Kalium, spinnengewebeartige Kohle hinterlassend. Mit β -Naphthol kuppelt es nicht; wohl aber geht es, wie alle anderen Anti-Diazotate, durch Ansäuern in die Diazoniumverbindung über, welche nunmehr mit alkalischem β -Naphthol stark kuppelt.

0.1060 g Sbst.: 0.0498 g K_2SO_4 . — 0.1730 g Sbst.: 0.0806 g K_2SO_4 . —
0.1835 g Sbst.: 12.4 ccm N (14.2°, 713.6 mm). — 0.1044 g Sbst.: 7.1 ccm N
(13.5°, 722.7 mm).

$SO_3K.C_6H_3Br.N_2.OK + H_2O$. Ber. K 20.85, N 7.48.
Gef. » 20.55, 20.92, » 7.50, 7.60.

371. L. Albiano und D. Trasciatti:
Ueber ein neues Derivat des Glykocolls.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

Als Ziel folgender Untersuchungen haben wir uns die Darstellung und das Studium der Amidoglyceride vorgesetzt, welche bis jetzt weder dargestellt, noch in Pflanzen- oder Thier-Organismen gesucht, bzw. aufgefunden worden sind.

Zunächst wurde die Synthese des dem Glykocoll entsprechenden Productes unternommen. Werden Essigsäure und Glycerin erhitzt, so gelangt man, wie bekannt, bei beendigter Reaction zur Bildung von Triacetin; wir stellten uns daher die Frage nach dem Vorgang bei Erhitzung, unter gehöriger Vorsicht, von Glycerin und Glykocoll. Als Resultat erhielten wir Elimination von Wasser und einer kleinen

Menge Ammoniak, und ferner Bildung eines Derivate des Glykocoll, welches wegen seiner interessanter Eigenschaften den hornartigen Substanzen nahe kommt; das Glycerin nimmt keinen Antheil an der Reaction.

Unsere Untersuchungen befinden sich noch in der Anfangsstufe; wir halten es aber für zweckmässig, die wenigen bisher erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, damit wir unsere Arbeit mit Masse fortsetzen können.

20 g feinpulverisirtes Glykocoll und 10 g käufliches Glycerin werden in einer geschlossenen Glasröhre 24—30 Stunden bei 150—170° erhitzt. Das Reactionsproduct bildet eine halbflüssige, braune Substanz. Bei der Oeffnung der Röhre wird ein deutlicher Geruch von Ammoniak und ein schwacher innerer Ueberdruck wahrgenommen. Die Masse wird mit absolutem Alkohol behandelt; dabei löst sich das unzersetzte Glycerin und eine kleine Menge einer harzigen Substanz, welche der Lösung eine starke dichroitische, rothgrüne Färbung mittheilt. Bei Destillation des Alkohols bleibt als Rückstand das Glycerin beinahe in der angewandten Menge.

Der in Alkohol unlösliche Theil wird mit einer grossen Menge siedenden Wassers behandelt; die wässrige Lösung nimmt eine braune Färbung und eine sehr intensive rothgrüne Fluorescenz an; zugleich bleibt eine flockige Substanz ungelöst, welche rasch zum Boden des Gefässes sinkt. Die wässrige Lösung ist noch nicht untersucht worden.

Der unlösliche Theil, sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen und im Wasserofen getrocknet, wog etwa 8 g.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

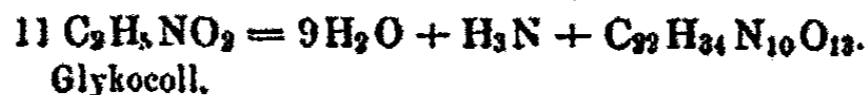
C 41.42, 41.48, H 5.59, 5.71, N 22.4, 22.3, 22.2.

Die Analysen beziehen sich auf aus verschiedenen Darstellungen erhaltene Proben.

Die gefundenen Zahlen führen auf die Formel

$C_{22}H_{34}N_{10}O_{13}$: C 40.86, H 5.26, N 21.51;

das Product würde daher nach folgender Gleichung entstehen:

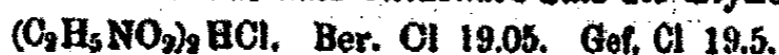


Diese Substanz besteht aus einem gelblichen Pulver, welches in sämmtlichen neutralen Lösungsmitteln unlöslich und geschmacklos ist, wie die hornartigen Substanzen. Die Unlöslichkeit in Naphtalin und Phenol hat uns verhindert, das Molekulargewicht zu bestimmen. Wird die Substanz erhitzt, so verkohlt sie über 250°, ohne zu schmelzen, und brennt unter Entwicklung eines Geruchs von gebranntem Horn.

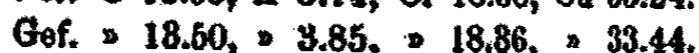
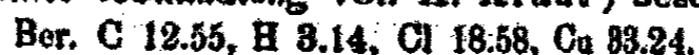
Erhitzt man bei 100° während einer halben Stunde in geschlossener Röhre mit Salzsäure, so löst sich das Product vollständig;

nach Verdampfung im Wasserbad erhält man eine krystallinische Masse, welche getrocknet und mit absolutem Alkohol behandelt einen kleinen Rückstand ergibt, der aus Wasser in sehr schönen, gruppirten, weissglänzenden Nadeln krystallisirt.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Krystalle zeigen, dass es sich um das halb-salzsäure Salz des Glykocolls handelt.



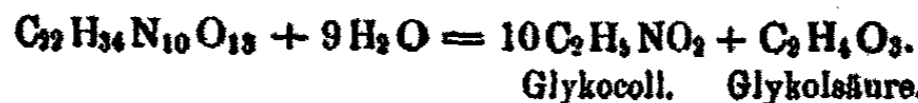
Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt durch Verdampfung eine Mischung aus halb-salzsäurem Salz und Chlorhydrat des Glykocolls, da Letzteres in absolutem Alkohol etwas löslich ist. Diese Mischung in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Kupferoxyd behandelt, ergibt eine blaugefärbte Lösung; wird diese filtrirt und gehörig concentrirt, so fällt bei der Abkühlung das Kupfersalz $\text{CuCl}_2, (\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2\text{Cu}, 2\text{H}_2\text{O}$, das bereits von B. Goldberg und Th. Künz in einer Abhandlung von K. Kraut¹⁾ beschrieben wurde.



Dieses Doppelsalz des Glykocolls krystallisirt in gruppirten, hellgrünen, harten und leicht zu Pulver zerreibbaren Nadeln. Bei der Erhitzung ändert sich die Färbung, und bei 135° tritt bereits Zersetzung ein. Wird es in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man das Chlorhydrat des Glykocolls, welches wir in reinem Zustande in schönen, prismatischen, zerfliesslichen Krystallen erhielten.



Die Hydrolyse unserer neuen Substanz lässt sich also folgendermaassen darstellen:



Glykocoll. Glykolsäure.

Letztere Säure haben wir bis jetzt noch nicht untersucht.

Diese neue Substanz hat eine sehr grosse physiologische Bedeutung, da, wie bekannt, das Glykocoll, welches zwar bisher im freien Zustande nicht im Organismus constatirt wurde, sich in reichlicher Menge bei der Hydrolyse der Horn-Substanzen bildet, und unser Product Letzteren durch seine physikalischen Eigenschaften nahe kommt.

Wir haben vergeblich die Wirkung des Glycerins auf Alanin untersucht; hier tritt scheinbar, unter denselben Bedingungen, keine Aenderung ein.

Asparagin reagirt dagegen unter Bildung von Ammoniak und z. Th. von Kohlensäure; aus dem Reactionsproducte wurde eine kleine Menge einer festen, amorphen Substanz isolirt, welche mit Wasser

¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 308.

eine intensiv fluorescirende Lösung ergibt. Die Analyse führt zur Formel $C_4H_5NO_3$; aus der Gefrierpunktniedrigung der wässrigen Lösung würde sich aber die doppelte Formel ergeben. Das Product hat eine saure Function und würde aus Asparagin einfach durch Elimination von Ammoniak entstehen:



Unsere Untersuchungen werden nach beendigter Arbeit ausführlich in der Gazzetta chimica Italiana erscheinen.

Rom. Pharmaceutisch-chemisches Institut der Universität.

372. H. Simonis und G. Wenzel:

Ueber die gebromten Cumarine und einige Derivate derselben.

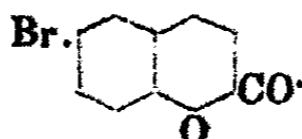
[III. (Schluss-) Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

In der letzten Abhandlung¹⁾ haben wir die Constitution des Tribromcumarins durch die Synthese der aus demselben entstehenden Dibromcumarinsäure festgelegt. Es ist uns nunmehr auch gelungen, das Tribromcumarin selbst auf dem Wege der Synthese zu erhalten, indem wir das Dibromid des aus Dibromsalicylaldehyd und Acetanhydrid erhaltenen 3.5-Dibromcumarins²⁾ mit kalter, alkoholischer Kalilauge behandelten³⁾: Die Letztere wird in eine kalte, absolut alkoholische Lösung des Dibromids tropfenweise unter Umrühren eingetragen, bis das Reactionsgemisch anfängt, alkalisch zu bleiben. (Ein Ueberschuss löst das Tribromcumarin als tribromcumarinsaures Kalium auf.) Es scheiden sich dann sogleich (neben Bromkalium) farblose, kleine Nadeln ab, die nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmelzpunkt des Tribromcumarins (196°)⁴⁾ zeigen.

Ber. Br 62.62. Gef. Br 62.69.

Auf dieselbe Weise erhält man das α -Dibromcumarin aus dem Dibromid des β -Monobromcumarins. Das Letztere wurde erhalten aus dem 5-Bromsalicylaldehyd, besitzt demgemäss die Constitution



¹⁾ Diese Berichte 33, 1961.

²⁾ Vergl. untenstehende Tabelle I.

³⁾ Vergl. Perkin, Z. 1871, 178.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 422.

Der Aldehyd wurde mit frisch entwässertem Natriumacetat innig verrieben und mit der doppelten Menge Acetanhydrid 5 Stdn. im Oelbad auf 180° erhitzt. Die in der Kälte erstarrende, braune Masse wurde mit Wasser ausgekocht, in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure als nunmehr weisse Flocken wieder ausgefällt, die nach dem Trocknen mit Aether gewaschen und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 160°.

Das β -Bromocumarin addirt noch 1 Mol. Brom unter Bildung von 5-Bromocumarindibromid.

Molekulare Mengen Brom und β -Bromocumarin wurden in Schwefelkohlenstofflösung 10 Tage stehen gelassen. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende braune Dibromid wurde nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und bildet dann wasserklare, dicke Prismen.

$C_9H_5BrO_2$. Br. Ber. Br 62.84. Gef. Br 61.90.

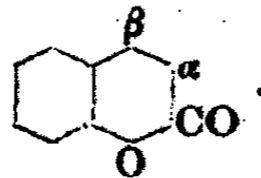
Die Substanz ist leicht zersetzlich, besonders in der Wärme. Der Schmelzpunkt ist deshalb auch immer unscharf 102—105°. Sie löst sich im Gegensatz zum Bromocumarin selbst leicht in Aether. Mit alkoholischem Kali liefert sie in der Kälte in der oben beschriebenen Weise α -Dibromocumarin vom Schmp. 180°, beim Kochen Bromocumarinsäure vom Schmp. 252°.

Die Constitutionsformeln dieser Verbindungen:

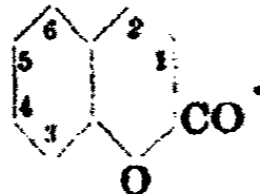


sind also hierdurch bewiesen.

Die Bezeichnung der gebromten Cumarine als α - und β -Verbindungen — je nachdem das Brom im Cumalin- oder Benzol-Kern steht¹⁾ — hat sich als unzuweckmässig herausgestellt, besonders da man allgemeiner (bei den Methylhomologen z. B.) mit α - und β - die beiden Kohlenstoffatome des Cumalinrings bezeichnet.



Für mehrere — zumal gleiche — Substituenten würde sich die Bezeichnung im Sinne des folgenden Schemas empfehlen²⁾:



¹⁾ Perkin, 1871, vergl. Beilstein, Handbuch II, 1631.

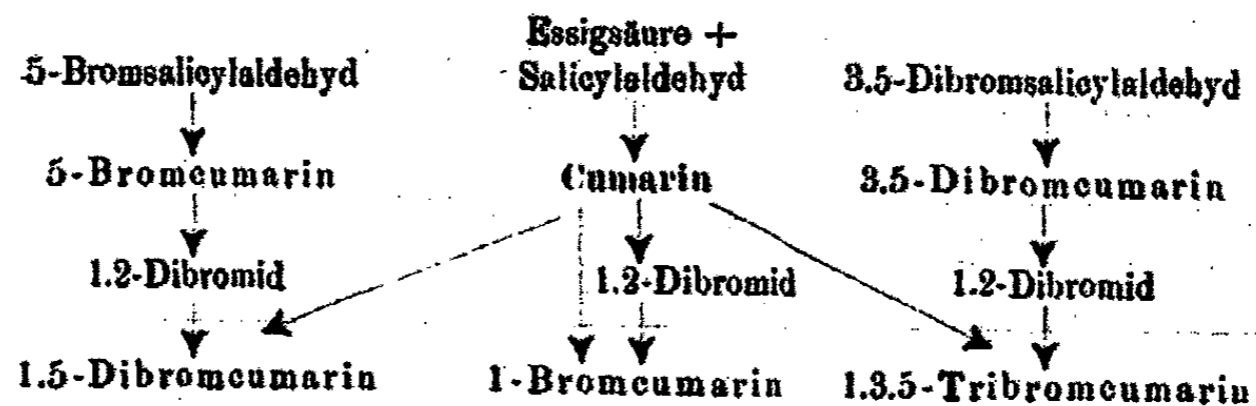
²⁾ Für den Benzolkern ist der Salicylaldehyd maassgebend.

Das α -Dibromcumarin z. B. wäre demgemäss als 1.5-Dibromcumarin zu bezeichnen.

Die Bromverbindungen des Cumarins stehen dann mit diesen und zu einander in folgenden Beziehungen:

Tabelle 1.

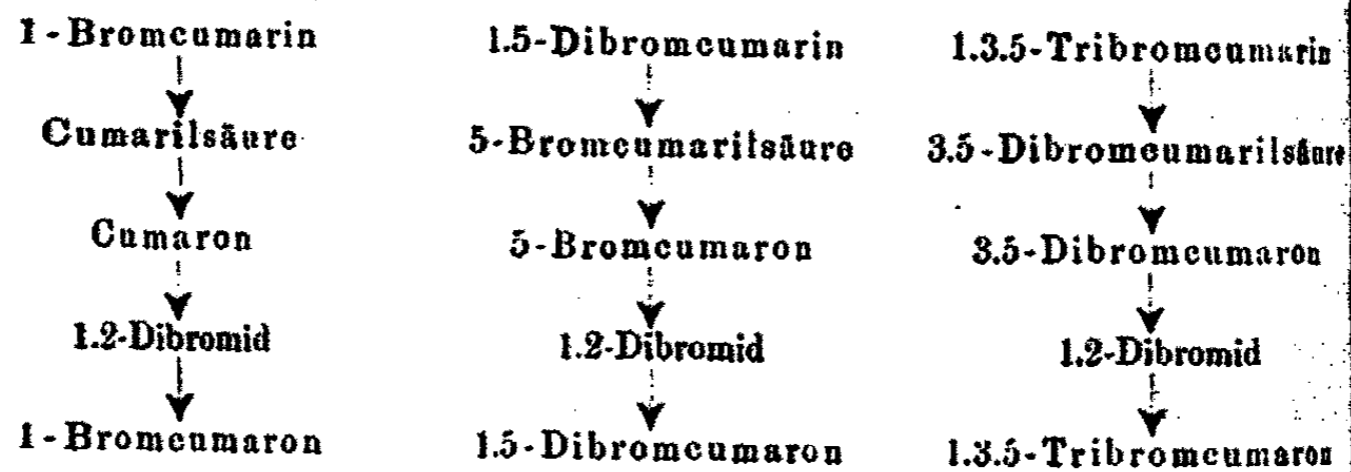
Genetischer Zusammenhang des Cumarins und seiner Bromderivate.



Die Tabelle lässt sich hinsichtlich der zugehörigen Cumarilsäuren und Cumarone bei Anwendung des gleichen Schemas für dieselben in folgender Weise fortsetzen:

Tabelle 2.

Genetischer Zusammenhang der (gebromten) Cumarilsäuren und Cumarone mit den Cumarinen.



Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

378. Walther Löb:

Ueber die elektrolytische Darstellung des Benzidins ¹⁾.

[Aus dem Bonner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Ueber die directe Elektrolyse des Benzidins aus Nitrobenzol in saurer Lösung liegen bereits eine Reihe von Angaben ²⁾ vor; indessen waren die Ausbeuten an reinem Benzidin zu gering und zu schwankend, um dieser Darstellungsmethode einen Werth verleihen zu können. In Alkali- oder Alkalisalz-Lösung lässt sich freilich Hydrazobenzol glatt elektrolytisch ³⁾ gewinnen, jedoch liessen die folgenden Gesichtspunkte gerade die elektrolytische Reduction in saurer Lösung als besonders untersuchungswerth erscheinen.

Bekanntlich wird bei der Umlagerung des Hydrazobenzols zu Benzidin — sei Ersteres chemisch oder elektrolytisch dargestellt — stets die gesammte Menge des Hydrazobenzols der Einwirkung der Säure unterworfen. Dies geschieht gewöhnlich in der Wärme mittels Salzsäure oder Schwefelsäure, und der Effect dieser Reaction ist die gleichzeitige Entstehung von Diphenylinsalz und Benzidinsalz. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise die Umlagerung modificirt wird, wenn nicht das gesammte Hydrazobenzol auf einmal zur Reaction kommt, sondern wenn das nach und nach durch die elektrolytische Reduction mit bestimmter Geschwindigkeit gebildete Hydrazobenzol durch einen verhältnissmässig grossen Ueberschuss an Säure bei gewöhnlicher Temperatur beschlagnahmt wird. Es war die Aussicht, welche sich durch die Versuche bestätigte, vorhanden, die durch erhöhte Temperatur begünstigte Diphenylbildung stärker in den Hintergrund zu drängen, als es bisher der Fall war. Durch die Verwendung von Schwefelsäure scheidet sich das unlösliche Benzidinsulfat gleich nach seiner Bildung aus der Flüssigkeit aus und entgeht so dem Einfluss weiterer Reduction oder Condensation.

Bei der Reduction des Nitrobenzols in saurer Lösung stehen nun einige Reactionen im Vordergrund, welche die Durchführung bis zum Hydrazobenzol und damit die Benzidinbildung hindern. Vor Allem entsteht Phenylhydroxylamin, das in alkoholisch-saurer Lösung theils zu Amidophenol bezw. dessen Aether umgelagert, theils zu Anilin

¹⁾ Ausführlichere Abhandlungen über den gleichen Gegenstand werden in der Zeitschr. für Elektrochemie und in der Zeitschr. für phys. Chemie erscheinen.

²⁾ Häussermann, Chemiker-Ztg. 17, 129. — Haber, Zeitschr. für Elektrochemie 4, 511. — Löb, diese Berichte 29, 1894; Zeitschr. für Elektrochemie 3, 471.

³⁾ Elbs, Zeitschr. für Elektrochemie 5, 108 u. a. a. O.

reducirt wird. Das Azoxybenzol, welches sich durch Condensation von Phenylhydroxylamin mit der ersten Reduktionsstufe, dem Nitrosobenzol, bildet, ist hingegen der Ausgangspunkt der Benzidinbildung in saurer Lösung. Nun ist, wie bereits Haber¹⁾ beobachtet hat, die Vereinigungsgeschwindigkeit von Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin in saurer Lösung eine nur mässig grosse, sodass das Letztere in sehr erheblichem Maasse der schneller verlaufenden Einwirkung der Säure anheimfällt.

Ausser dem Azoxybenzol liefert noch das Azobenzol glatt bei weiterer Reduction Hydrazobenzol; doch entsteht es in saurer Lösung nur in untergeordnetem Maasse, und ist häufig nur das Oxydationsproduct des Hydrazobenzols, welches sich aus dem Azoxybenzol gebildet hat.

Diese Darlegungen genügen, um auf die Aussichtslosigkeit hinzuweisen, durch directe Reduction des Nitrobenzols in saurer Lösung Benzidin in guter Ausbeute und durch ein einfaches Verfahren zu gewinnen.

Ich beschloss daher, um die geschilderten Vorzüge einer elektrolytischen Entstehung des Hydrazobenzols in saurer Lösung zu realisiren, zunächst Nitrobenzol in Alkali- oder Alkalisalz-Lösung zu Azo- oder Azoxy-Benzol zu reduciren und nach Erreichung einer dieser Phasen durch Ansäuern der Lösung die Bedingungen herzustellen, welche bei der weiteren Reduction durch den elektrischen Strom sogleich Benzidinsalz liefern können.

Während Azobenzol leicht in vorzüglicher Ausbeute elektrolytisch darstellbar ist, fehlte ein gleich brauchbares elektrisches Verfahren zur Gewinnung von Azoxybenzol. Es zeigte sich jedoch, dass bei der Suspension des Nitrobenzols in wässrigen Alkali- oder Alkalisalz-Lösungen die Entstehung des Azobenzols vermieden und als einziges Reduktionsproduct das Azoxybenzol gewonnen werden kann.

Es erwiesen sich als die geeignetsten Elektroden solche aus Quecksilber²⁾, die in folgender Form zur Verwendung kamen.

In den Boden des Thoncyllinders, welcher die Kathodenlösung aufnahm, wurde ein Loch gebohrt, das mit einem durchbohrten Gummipfropfen verschlossen wurde; die Durchbohrung nahm ein zweimal rechtwinklich gebogenes Glasrohr auf, sodass dasselbe dicht an Boden und Wandung des Thoncyllinders entlang geführt war. Das Glasrohr endete einerseits auf der im Innern des Thoncyllinders befindlichen Seite des Gummipfropfens, während das andere Ende ungefähr mit dem oberen Rande des Thoncyllinders abschneitt. Das Queck-

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 4, 511.

²⁾ Die Begründung der Versuchsbedingungen findet sich in den Abhandlungen in der Zeitschr. für physikal. Chem. und für Elektrochemie.

silber wurde so weit in den Thoncyliner gefüllt, dass sein Boden mit dem Gummipfropfen vollständig bedeckt war; die Stromzuführung vermittelte ein Platindrabt, welcher in das Quecksilber des Glasrohres tauchte. Der Thoncyliner wurde durch einen dreifach durchbohrten Gummipfropfen verschlossen; der mittlere nahm einen luftdicht abschliessenden Rührer¹⁾, die beiden seitlichen nahmen ein Thermometer und einen Rückflusskühler mit einem Gasableitungsrohr zum Messen des entweichenden Wasserstoffes auf. Die zweckmässigste und die höchste zulässige Stromdichte ist von der Thätigkeit des Rührers im hohen Grade abhängig, sodass es am einfachsten ist, durch den Versuch das Maximum der Stromdichte festzustellen, bei welcher vollständige Ausnutzung noch erfolgt.

Da die Reduction des Azobenzols in saurer Lösung noch nicht klar gelegt war, so wurden die bezüglichen Verhältnisse zunächst untersucht und erst später auf das Nitrobenzol als Ausgangsmaterial zurückgegangen. Die günstigsten Versuchsbedingungen der einzelnen Prozesse sind die folgenden.

A. Reduction des Azobenzols zu Benzidin.

8 g Azobenzol werden in 150 ccm Alkohol von 99.5 pCt. unter Zusatz von 20 g concentrirter Schwefelsäure gelöst; diese Lösung wird bei einer Temperatur von 20–30° unter Verwendung einer Quecksilberkathode mit einer Stromdichte von 3–5 Amp. pro 100 qcm (je nach der Wirkung des Rührers) mit etwa 2.5–3 Amp.-Stunden — völlige Absorption des Wasserstoffes vorausgesetzt — elektrolytirt. Die Flüssigkeit ist sodann von einem rein weissen Niederschlag von Benzidinsulfat in einer schwach grünlichen Lösung erfüllt. Nach Ablassen des Quecksilbers gewinnt man durch Filtration und Auswaschen das Benzidinsalz rein, während aus dem Filtrat Anilin und Diphenylin in geringen Mengen isolirt werden können. Ausbeute an Benzidin ca. 80 pCt. der Theorie, 0.3 g Anilin und 0.25 g Diphenylin. Die höchsten elektrolytisch erzielten Diphenylinausbeuten wurden mit ca. 7 pCt. des zu Grunde liegenden Nitrobenzolgewichtes bei der Siedetemperatur des Alkohols erzielt; die von H. Schmidt und G. Schultz²⁾ beobachteten Ausbeuten von über 20 pCt. wurden elektrolytisch in keinem Falle erreicht.

B. Reduction von Nitrobenzol zu Azobenzol und Benzidin.

In dem geschilderten Thoncyliner wird eine Lösung von 10.8 g Nitrobenzol (= 8 g Azobenzol) in 100 ccm Alkohol, welches 2 g Natriumhydrat oder Natriumacetat enthält, bei Stromdichten von

¹⁾ Die Beschreibung derselben erscheint in der Zeitschr. für Electrochemie.

²⁾ Diese Berichte 12, 487.

3–5 Amp. mit 9 Amp.-Stunden reducirt. Es ist dann das Nitrobenzol quantitativ in Azobenzol übergeführt; sollte durch einen Zwischenfall, wie zeitweises Versagen des Rührers oder durch einen Ueberschuss an Strommenge, Hydrazobenzol sich im Elektrolyten befinden, so muss durch einen Luftstrom die Oxydation zum Azobenzol bewerkstelligt werden, da sonst bei dem folgenden Säuresatz directe Umlagerung des Hydrazobenzols stattfindet und natürlich die Vortheile seiner Umlagerung in statu nascendi durch reichlichere Diphenylbildung verloren gehen.

Als Anodenflüssigkeit wählt man eine wässrige Lösung von Natriumsulfat, welche durch die Wanderung der Natrium-Ionen eine Anreicherung der Kathodenlösung an freiem Alkali herbeiführt. Es zeigte sich, dass ein entsprechender Ueberschuss an Schwefelsäure zur Compensation dieses Vorganges nöthig ist.

Sobald die Azophase erreicht ist, was sich leicht berechnen lässt, unterbricht man den Strom und setzt nun, wenn die Kathodenlösung auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, unter emsiger Thätigkeit des Rührers 25 g Schwefelsäure, in 50 ccm Alkohol gelöst, durch den Rückflusskühler in kleinen Portionen zu, wobei sich die Lösung nicht über 30–35° erwärmt. Sodann schaltet man den Strom in entsprechender Stärke ein und führt die Reduction bis zum Benzidinsulfat durch, welches sich, wie bereits erwähnt, rein weiss abscheidet und durch Waschen völlig rein erhalten wird. Die Ausbeute an Benzidin beträgt 57–59 pCt. des angewandten Nitrobenzols entsprechend 76–80 pCt. der Theorie.

C. Reduction des Nitrobenzols zu Azoxybenzol.

In wässrig-alkalischer Suspension wird Nitrobenzol zu Nitrosobenzol und weiter zu Phenylhydroxylamin reducirt, deren Zusammentritt zu Azoxybenzol erfolgt, bevor bei entsprechenden Bedingungen aus dem Phenylhydroxylamin Anilin entstehen kann. Da ferner eine Condensation des Phenylhydroxylamins zu Azobenzol, wie sie von Bamberger¹⁾ bei der Einwirkung alkoholischer Lauge beobachtet ist, bei wässrigem Alkali nicht eintritt, so wird der ganze Process auf die Bildung des Azoxybenzols geleitet.

Zur Ausführung der Elektrolyse werden 10 g Nitrobenzol in 80 ccm einer 2–4-procentigen wässrigen Alkali- oder Alkalisalz-Lösung suspendirt und unter kräftiger Thätigkeit des Rührwerks der elektrolitischen Reduction unterworfen. Man führt den Versuch bei einer Kathodendichte von 5–7 Amp. pro 100 qcm bis zur regelmässigen Wasserstoffentwicklung bei gewöhnlicher Temperatur durch. Theo-

¹⁾ Diese Berichte 33, 274.

retisch werden für 10 g Nitrobenzol 6.57 Amp.-Stunden verbraucht, ein Verbrauch von 7 Amp.-Stunden genügt vollständig zur Durchführung der Reduction.

Die Kathodenflüssigkeit ist nach Beendigung der Elektrolyse mit einem hellgelben Oele erfüllt, welches beim Umschütteln alsbald fest wird. Durch Wasserdampf werden Spuren Anilin und etwas Azoxybenzol übergetrieben, Azobenzol konnte in keinem Versuche nachgewiesen werden, ein Beweis auch dafür, dass trotz des Stromüberschusses sich kein Hydrazobenzol aus dem Azoxybenzol gebildet hatte. Das rückständige Oel wird ausgeäthert, ebenso das angesäuerte Dampfdestillat, und aus den gewaschenen Aetherauszügen das Azoxybenzol rein in einer Ausbeute von ca. 90 pCt. der Theorie isolirt.

o-Nitrotoluol liefert nach genau demselben Verfahren *o*-Azoxytoluol in hellgelben Krystallen vom Schmp. 59–60°.

D. Reduction des Azoxybenzols zu Benzidin.

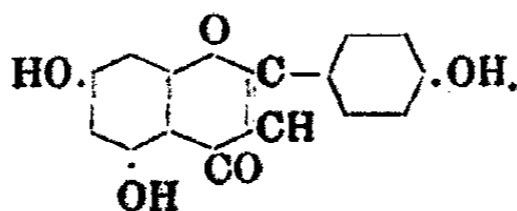
Diese Reduction verläuft ebenso, wie die des Azobenzols zu Benzidin; die für diese Elektrolyse ermittelten Verhältnisse liessen sich mit gutem Erfolge auf die Azoxybenzol-Reduction übertragen. Der Stromverbrauch ist bei Letzterer natürlich entsprechend höher; er beträgt das Doppelte der Azobenzolreduction, wenn man beiden Processen dieselbe Menge Nitrobenzol zu Grunde legt. Eine Lösung von 9 g Azoxybenzol in 150 ccm Alkohol und 20 g concentrirter Schwefelsäure wird mit Quecksilberkathode in der für das Azobenzol geschilderten Weise unter denselben Strombedingungen reducirt. Ebenso ist die Behandlung der Reactionslösung die gleiche. Man erhält 80–82 pCt. der Theorie an Benzidin, neben geringen Mengen von Anilin und Diphenylin. Eine Spaltung des Azoxybenzols — bemerkbar durch das ev. Auftreten von *p*-Amidophenol neben Anilin — wurde bei Vermeidung höherer Temperaturen nicht beobachtet.

Es gelingt auch, das in wässriger, verdünnter Schwefelsäure suspendirte Azoxybenzol direct in Benzidin überzuführen. Ueber diese noch nicht zum Abschluss gebrachten Versuche wird später berichtet werden.

374. E. Vongerichten: Ueber Luteolinmethyläther als Spaltungsproduct eines neuen Glykosides der Petersilie. (Eingegangen am 19. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Das Apigenin, das Spaltungsproduct des in der Petersilie und in kleiner Menge in der Sellerie aufgefundenen Glykosides Apifin wurde zuerst von Lindenborn¹⁾ (1867) in reinem Zustande dargestellt und analysirt. Ich habe später (1876)²⁾ für Apifin die Formel $C_{27}H_{33}O_{16}$ und für Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$, besonders auf Grund des Verhaltens des Apigenins gegen schmelzendes Kali, wobei Phloroglucin, Protocatechusäure und *p*-Oxybenzoësäure als Spaltungsproducte nachgewiesen wurden, aufgestellt. A. G. Perkin³⁾ bestätigte (1897) diese Formeln. Einen wesentlichen Fortschritt in der Erkenntniss der Natur des Apigenins bedeutete die Beobachtung von A. G. Perkin³⁾, dass Apigenin schon durch Kochen mit concentrirter Kalilauge gespalten wird in Phloroglucin und *p*-Oxyacetophenon. Bei dieser Operation fand Perkin nur Spuren von Protocatechusäure, mehr von dieser Säure erhielt er in Uebereinstimmung mit meiner früheren Angabe beim Schmelzen des Apigenins mit Kalihydrat. Die Beobachtung des *p*-Oxyacetophenons gab Perkin den Schlüssel zur Aufklärung der Constitution des Apigenins. Es kam dadurch in Analogie mit Chrysin, welches sich nach Piccard⁴⁾, der zuerst die Spaltbarkeit derartiger Producte durch concentrirte Kalilauge gefunden hat, in Phloroglucin und Acetophenon spalten lässt. Perkin fasste dementsprechend das Apigenin als Oxychrysin, 1.3.4'-Trioxyflavon, auf, eine Annahme, die durch den Nachweis dreier Hydroxylgruppen im Apigenin und der Bildung von Dialkylderivaten, die noch gelbe Natriumsalze geben, wesentliche Stütze fand.

In dem soeben erschienenen Heft 12 dieser Berichte veröffentlichten J. Czajkowski, St. v. Kostanecki und J. Tambor⁵⁾ eine Synthese des Apigenins aus Phloracetophenontrimethyläther und Anisäureäthylester, welche der schönen Synthese des Chrysin von Emilewicz, St. v. Kostanecki und J. Tambor⁶⁾ nachgebildet ist. Daraus ergibt sich mit aller Sicherheit die Identität des Apigenins mit 1.3.4'-Trioxyflavon, und es kommt Ersterem daher folgende Formel zu:



¹⁾ Inaug.-Diss. Würzburg 1867.

²⁾ Diese Berichte 9, 1121.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 805.

⁴⁾ Diese Berichte 6, 884, 1160; 7, 888, 1485; 10, 176.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 1988.

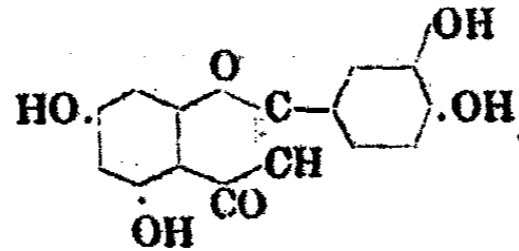
⁶⁾ ibid. 32, 2448.

Nicht in Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht nun meine frühere Beobachtung der Bildung von Protocatechusäure aus Apigenin in der Kalischmelze, die, wie oben erwähnt, A. G. Perkin ebenfalls gemacht hat. Perkin ist der Meinung, dass der Phenolrest des Apigenins bei höherer Temperatur durch Kali in den Brenzcatechinrest übergeführt werden kann, was aber ohne Analogie sein dürfte. Eine auf Beobachtung gegründete diesbezügliche Ansicht hat St. v. Kostanecki¹⁾ geäußert: er konnte nämlich durch Kochen von rohem Apigenin aus Apiin verschiedener Herkunft mittels Jodwasserstoffsäure das Apigenin reinigen; es bildete sich als Nebenproduct ein gebeizte Stoffe stark anfärbender Körper, und er schloss daraus, dass in der Petersilie neben Apiin noch ein anderes Glykosid vorkommt, das den Protocatechusäurerest enthält, weil der ihm zu Grunde liegende Körper Beizen anfärbt.

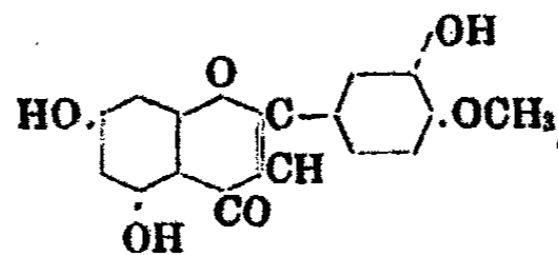
Für die Richtigkeit dieser Auffassung kann ich nun den experimentellen Beweis bringen. Es wurde in der That in der Petersilie und zwar in Stengel und Kraut dieser Pflanze neben Apiin noch ein zweites Glykosid aufgefunden, dessen Spaltungsproduct sich von Luteolin herleitet, also den Brenzcatechinrest enthält. Dieses Glykosid in reinem Zustande zu isoliren, ist zwar bei der eminenten Fähigkeit dieser Körper, in wässriger oder alkoholischer Lösung zu gelatiniren, nicht gelungen, dagegen konnte sein dem Apigenin entsprechendes Spaltungsproduct in reinem Zustande gewonnen und eingehend untersucht werden. Das neue Glykosid scheint mit der Jahreszeit in wechselnder Menge im Petersilienkraut enthalten zu sein. In einem Präparate, das ich vor einer Reihe von Jahren von Schuchardt in Görlitz bezog und das aus Petersilienkraut gewonnen war, machte es mindestens 50 pCt. des Glykosidgemenges aus, in dem Apiin, das ich mir selbst früher darstellte, scheint es in viel geringerer Menge enthalten gewesen zu sein. In der heutigen Handelswaare von E. Merck und Th. Schuchardt, welche Letztere, wie mir die Firma mittheilte, aus Samen hergestellt ist, ist es nur in geringer Menge enthalten. Die aus dem Glykosidgemenge gewonnenen Spaltungskörper werden durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt. Neben dem bei 347° schmelzenden Apigenin wurde so das dem neuen Glykosid entsprechende, bei 250° schmelzende Spaltungsproduct gewonnen. Es ist ein Luteolinmonomethyläther. Durch weitere Methylierung giebt es Producte, die auch aus dem Luteolin durch Methylierung entstehen, Trimethyluteolin und dessen Acetylderivat; andererseits lässt sich mittels Jodwasserstoffsäure nach Zeisel eine Methylgruppe abspalten, man erhält Luteolin, das durch seine Eigenschaften und Derivate charakterisirt wurde. Es blieb dann noch die Frage zu erledigen, wo

¹⁾ Diese Berichte 33, 1988.

das Methyl am Luteolinkern haftet. A. G. Perkin¹⁾ und Herzig²⁾ haben für das Luteolin die Formel eines Oxyapigenins höchst wahrscheinlich gemacht:



Diese Formel steht in Uebereinstimmung mit dem sicheren Nachweis von Phloroglucin und Protocatechusäure bei der alkalischen Spaltung des Luteolins durch Rochleder und Breuer³⁾. Leicht war zu entscheiden, dass das Methyl im Methylluteolin aus Petersilie nicht im Phloroglucinrest, sondern im Brenzcatechinrest enthalten ist. Bei der Spaltung mit concentrirter Kalilauge liefert Methylluteolin Phloroglucin. Das Methyl kann also nur im Brenzcatechinrest stehen. Als zweites wesentliches Product der Spaltung wurde ein Phenolketon erhalten, das mit dem anfangs erwarteten Acetovanillon nicht identisch ist. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bei 220° gibt es wie dieses Protocatechusäure. Es kann daher nur Acetoisovanillon vorliegen, das bis jetzt noch unbekannt ist. Wegen Materialmangel konnte zwar diese letztere Frage nicht endgültig entschieden werden, es geht aber aus den gemachten Beobachtungen mit grosser Wahrscheinlichkeit für das Methylluteolin folgende Formulierung⁴⁾ hervor:



Mit dieser Formel stehen noch folgende Beobachtungen im Einklang. Die alkoholische Lösung des Methylluteolins färbt sich mit Eisenchlorid nicht wie Luteolin oder Acetobrenzcatechin und andere, bei denen die beiden Hydroxyle des Brenzcatechins frei sind, grün, sondern, wie Apigenin, schwarzbraun. Die Lösung in Alkalien gleicht an Intensität der Gelbfärbung viel eher der des Apigenins als der tiefgelben Lösung des Luteolins in Alkalien, und ganz so verhalten

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 69, 206, 799.

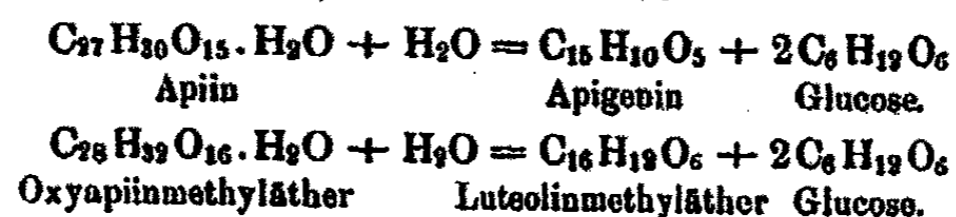
²⁾ Monatsh. f. Chem. 17, 421; siehe auch das vortreffliche Werk von Hans Rupe: »Die Chemie der natürlichen Farbstoffe«. 1900. S. 77.

³⁾ Wien. Acad. Ber. 54, 127; auch Journ. f. prakt. Chem. 94, 438.

⁴⁾ Dieses Methylluteolin dürfte in nächster Beziehung zum Scoparin aus *Spartium Scoparium* stehen; cf. darüber A. G. Perkin, Proc. Chem. Soc. 15, 123; Chem. Centralbl. 1899, 126.

sich die drei Körper beim quantitativen Vergleich ihrer Färbekraft auf mit Thonerde gebeizter Wolle und Baumwolle. Apigenin und Methyluteolin differiren wenig in der Intensität der Färbung. Bei ersterem kann kaum von einer solchen gesprochen werden, Methyluteolin färbt etwas besser. Auf gebeizte Baumwolle ziehen sie äusserst schwach auf. Beide sind keine Farbstoffe; man kann mit keinem von beiden Körpern auch nur annähernd eine Färbung erzielen, wie sie der wirkliche Farbstoff, das Luteolin, z. B. auf Wolle in satten, gelben Tönen mit lebhafter Uebersicht liefert. Auch dieses Resultat steht mit der obigen Formel im Einklang, denn ein Methyluteolin, in welchem beide Brenzcatechinhydroxyle frei sind, müsste gleich dem Luteolin selber ein brauchbarer Beizenfarbstoff sein.

Das neue Glykosid der Petersilie ist daher als Oxyapiinmethyläther zu bezeichnen. Aus den Analysen, den quantitativen Bestimmungen der Spaltungskörper, dem physikalischen Verhalten des Apiins, das etwa 50 pCt. dieses Methyloxyapiins enthält, geht mit Sicherheit hervor, dass dieses durchaus analog dem Apiin constituiert ist. Wie das Apiin geht es unter Abspaltung von 2 Mol. Glucose¹⁾ in Methyluteolin über. Dabei ist zu bemerken, dass früher übersehen wurde, dass Apiin bei 100–120° 1 Mol. Wasser abgibt. Ebenso verhält sich das neue Glykosid. Die Formel des Apiins ist also nicht, wie bisher $C_{27}H_{32}O_{16}$ zu schreiben, sondern in dieser Art: $C_{27}H_{30}O_{15} \cdot H_2O$. Damit werden die Spaltungen beider Körper, die früher auffallend waren, da auf Abspaltung von 2 Mol. Glucose die Aufnahme von nur 1 Mol. Wasser kam, leicht verständlich:

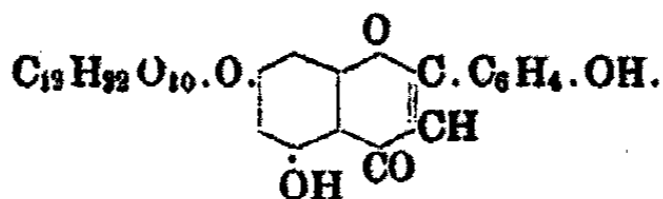


Die Aufklärung der Constitution des Luteolinmethyläthers lässt einige Schlüsse auf die Structur des Apiins zu. Bei der ganz ausserordentlich grossen Aehnlichkeit des Verhaltens beider Glykoside, des Apiins und des Oxyapiinmethyläthers, ist an der völligen Analogie ihrer Structur nicht zu zweifeln, d. h. bei beiden dürfte der Zuckerrest an einem und demselben Hydroxylsauerstoff haften. Dass dieser Zuckerrest der Rest eines Disaccharids ist, darf nach dem von Perkin²⁾ kürzlich gelieferten Nachweis, dass durch Salpetersäure aus Apiin die beiden Zuckerreste nach einander unter Bildung eines Zwischenglykosids zwischen Apiin und Apigenin abgespalten werden, als sicher angenommen werden. Dem entsprechend dürfte der Zuckerrest nicht an

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 16, 44–45; Chem. Centralblatt 1900, 669.

²⁾ Eine Methylpentose liegt hier, wie kürzlich Votocek nachwies, nicht vor. Böhm. Zeitschr. für Zuckerind. 1907, 24, S. 239.

Phenolhydroxyl des Apigenins haften, da dieses im Luteolinmethyläther methylirt ist. Es bleiben dann für den Zuckerrest die beiden Phloroglucinhydroxyle übrig, von denen wohl bei den stark gelb gefärbten alkalischen Lösungen des Apiins das in Stellung 3 des Flavonkerns stehende das substituirte ist, sodass Apiin wie folgt constituirt sein dürfte:



Ich habe die Absicht, in dieser Richtung das Apiin weiter zu bearbeiten. Es folgen die experimentellen Einzelheiten.

Als Ausgangsmaterial diente ein Apiin — es sei im Folgenden mit A bezeichnet — aus Petersilienkraut, das bei der Spaltung mit verdünnter Salzsäure direct ein Apigenin gab, das gegen 247—250° anfang zu schmelzen. Zum Vergleich dienten zwei Apiinsorten, die neuerdings von E. Merck und von Schuchardt-Görlitz bezogen waren. Das letztere Präparat war laut Angabe der Firma aus Samen dargestellt und lieferte ein auffallend reines Apigenin. Die Spaltungskörper dieser beiden Apiinsorten schmolzen sofort über 300°. Das Apigenin, das ich mir früher (1876) aus Apiin aus Petersilienkraut darstellte, schmolz ebenfalls sehr hoch, denn es sublimirte bei 292—295° unter Zersetzung, ohne bei dieser Temperatur zu schmelzen, höher habe ich es damals nicht erhitzt. Die verschiedenen Apiinsorten hatten fast gleichen Schmelzpunkt. Meine frühere Angabe des Schmelzpunkts von Apiin ist 228°, Apiin-Merck schmolz bei 227—228°, Apiin-Schuchardt bei 228°, und das Apiin mit der grossen Menge des neuen Glykosids bei 227—228°. (Es hat im selben hohen Grade die Eigenschaft, in wässriger oder alkoholischer Lösung zu gelatiniren, wie die übrigen Apiinsorten¹⁾). Apiin A und das neuerdings von Schuchardt-Görlitz bezogene Apiin B wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und analysirt:

Apiin A: 1.185 g Sbst. lufttrocken bei 100—120° getrocknet: 0.041 g H₂O.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{17}$. Ber. H₂O 2.80.

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$. Ber. H₂O 2.94. Gef. H₂O. 3.46.

0.138 g Sbst. bei 100—120° getrocknet: 0.264 g CO₂, 0.06 g H₂O. —
0.1745 g Sbst. bei 100—120° getrocknet: 0.3375 g CO₂, 0.077 g H₂O.

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$. Ber. C 53.84, H 5.17.

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_{15}$. Ber. C 54.54, H 5.05.

Gef. » 51.84, 54.86, » 4.83, 4.90.

¹⁾ Vielleicht eignet sich gelatinirte Apiinlösung als Nährboden für bacteriologische Zwecke.

Apiin B: 0.3045 g Sbst. lufttrocken bei 100—120° getrocknet: 0.0115 g H₂O.

C₂₇H₃₉O₁₆. Ber. H₂O 2.94. Gef. H₂O 3.77.

0.109 g Sbst. bei 100—120° getrocknet: 0.2215 g CO₂, 0.0505 g H₂O.

C₂₇H₃₉O₁₅. Ber. C 54.54, H 5.05.

Gef. » 55.41, » 5.14.

Apiin enthielt also lufttrocken 1 Mol. Wasser, das bei 120° entweicht; weiteres Erhitzen auf 150° bewirkte keinen weiteren Gewichtsverlust. Der Kohlenstoffgehalt wurde bei beiden Apiinsorten etwas zu hoch gefunden, ebenso der Wassergehalt beim Trocknen, sodass man eine geringe weitere Zersetzung beim Trocknen annehmen darf. Bei der Spaltung mit verdünnter Salzsäure gaben Apiin A und B, ebenso Apiin Merck, 45—50 pCt. Spaltungsproduct (Nichtzucker, direct gewogen). Die Theorie verlangt für Apigenin aus Apiin 44 pCt. Dabei wurde wie folgt verfahren¹⁾. 1 Theil Apiin, 100 Theile Salzsäure, spec. Gewicht 1.04, wurden 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Anfangs tritt Lösung des Apiins ein, dann fällt Apigenin in gelben Flocken aus. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und gewaschen. 40 g Apiin A gaben, in dieser Weise behandelt, 20—21 g trocknes Spaltungsproduct. Nach 1/2-stündigem Kochen mit 500 ccm Alkohol wurde abfiltrirt. Es blieb ein nicht weiter untersuchter, brauner Rückstand, der 3 g wog. Das Filtrat wurde nach der vortrefflichen Methode von A. G. Perkin²⁾ mittels alkoholischer Lösung von Bleiacetat gereinigt. Das zuerst sich abscheidende krystallinische Pulver schmolz bei 248—250° und betrug etwa 8 g. Aus dem Filtrat hiervon wurden noch 2 Fractionen gewonnen; die erste, 4 g, fing an zu schmelzen gegen 250°, war aber bei 290° noch nicht klar zusammenschmolzen. die letzte Portion (4.5 g) wurde gegen 260° weich und ist ebenfalls bei 290° noch nicht geschmolzen. Die erste Fraction (8 g) wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, der zuerst krystallisirende Theil, kleine Nadeln, etwa 5 g, schmolz scharf bei 250°, während aus der Mutterlange noch zwei Portionen zu je 1 g isolirt werden konnten. von denen die erste einen etwas höheren Schmelzpunkt besass, die letzte über 280° schmolz. Während die bei 250° schmelzende Fraction, ungefähr 5 g, zu folgenden Versuchen diente, wurde alles Uebrige nach v. Kostanecki's Methode der Reinigung des Apigenins mit Jodwasserstoffsäure, spec. Gewicht 1.97, behandelt.

Der bei 250° schmelzende Körper ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, besser in verdünntem, nicht ganz unlöslich in Aether, er löst sich in concentrirter Schwefelsäure gelb mit schwach grüner Fluorescenz (die Farbe verändert sich nicht beim Erwärmen), löst sich in Alkalien, kohlensauren Alkalien und Ammoniak ähnlich dem Apigenin

¹⁾ cf. auch v. Kostanecki, diese Berichte 33, 1996.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 71, 805.

und giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine schwarzbraune Färbung. Folgende Analyse bezieht sich auf bei 100–120° getrocknetes Material.

0.163 g Sbst.: 0.386 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.095 g Sbst.: 0.225 g CO₂, 0.0360 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₆. Ber. C 64.00, H 4.00.
Gef. » 64.58, 64.58, » 4.05, 4.21.

Die Zeisel'sche Methode der Methoxylbestimmung ergab:

0.123 g Sbst.: 0.102 g JAg

C₁₆H₁₂O₆. Ber. CH₃O 10.33. Gef. CH₃O 10.89.

Zur Acetylierung wurde nach der gewöhnlichen Methode, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, zur Benzoylierung nach Schotten-Baumann verfahren.

Triacetylderivat: farblose, concentrisch gruppirte Nadeln aus Alkohol (ziemlich schwer löslich) oder aus Benzol (leicht löslich). Schmp. 195°.

0.093 g Sbst.: 0.212 g CO₂, 0.053 g H₂O.

C₁₆H₉(C₂H₃O)₃O₆. Ber. C 61.97, H 4.22.
Gef. » 62.16, » 4.18.

Tribenzoylderivat, feine Nadeln, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol. Schmp. 235°.

0.1055 g Sbst.: 0.1815 g CO₂, 0.04 g H₂O.

C₁₆H₉(C₇H₅O)₃O₆. Ber. C 72.54, H 3.92.
Gef. » 72.76, » 4.21.

Bei der Methylierung wurde des Vergleiches halber in derselben Weise verfahren, wie A. G. Perkin¹⁾ die Methylierung des Luteolins ausführte. Man erhält ein Methylderivat (Ausbeute schlecht), das nach Schmp. 185–189° und Verhalten identisch ist mit Perkin's Luteolintrimethyläther (Schmp. 191–192°). Obwohl es in ätherischer Lösung, mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, diese nicht mehr gelb färbt, färbt es sich doch, in alkoholischer Lösung mit Natriummethylat versetzt, intensiv gelb und giebt diesem Natriumsalze entsprechend beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetylderivat, das in concentrisch gruppirten Nadeln aus Alkohol krystallisirt, die bei 174° schmelzen (Acetyltrimethyluteolin, Schmp. 174–175°). Die alkoholische Lösung dieses Körpers fluorescirt stark bläulich, entsprechend der gleichen Beobachtung Herzig's²⁾ beim Acetyltriäthyluteolin.

Das Resultat der Untersuchung des neuen Spaltungskörpers aus Apiin A war daher: Der Körper besitzt die Formel C₁₆H₁₂O₆, er enthält eine Methoxylgruppe und ausserdem drei Hydroxylgruppen: C₁₅H₆(OCH₃)(OH)₃O₇ ist also abzuleiten von einem Körper C₁₅H₁₀O₈ = C₁₅H₆(OH)₄O₇. Er steht nach dem Verhalten der Methylierungs-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 69, 211, 799. ²⁾ Monatsh. für Chem. 14, 422.

producte in Beziehung zum Luteolin, welchem letztere Formel zukommt.

Damit in Uebereinstimmung stand die Beobachtung v. Kostanecki's, nach welcher unreines Apigenin bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure einen Beizen stark anfärbenden Farbstoff liefert. In der That zeigte das Product, das durch längeres Kochen des Körpers $C_{16}H_{12}O_6$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) erhalten wurde, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol Eigenschaften, die an seiner Identität mit Luteolin kaum einen Zweifel liessen. Es krystallisirt in gelblichen, concentrisch gruppirten, kleinen Nadeln (Schmp. $326-328^\circ$), seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün; es löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe; mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich tiefgelb und löst sich gelb, mit Natriumamalgam giebt es wie Morin und auch Apigenin eine Purpurfarbe. Mit diesem Körper identisch ist das Product, das durch Behandlung der nicht scharf bei 250° schmelzenden Theile der Spaltungskörper des Apiums A mit Jodwasserstoffsäure erhalten wurde. Zu diesem Zwecke wurden sie 1 Stunde mit einem Gemisch gleicher Raumtheile Jodwasserstoffsäure (1.96) und Eisessig auf 130° erhitzt, dann in schwefligsäurehaltiges Wasser eingegossen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die weitaus grösste Menge fiel als krystallinisches Pulver aus und zeigte sich identisch mit Apigenin (Acetylderivat, Schmp. 180°). Das beim Verdunsten der Mutterlauge allmählich krystallinisch sich ausscheidende Material wurde wieder durch Krystallisation getheilt und der zuletzt ausfallende Körper, Schmp. 324° , bei 150° getrocknet, analysirt. Er ist identisch mit Luteolin.

0.08 g Subst.: 0.188 g CO_2 , 0.028 g H_2O .

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.93, H 3.49.

Gef. » 64.08, » 3.88.

Tetracetylderivat, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, farblose, lange Nadeln, werden bei 212° weich, schmelzen aber erst klar bei $220-222^\circ$. (Tetracetyluteolin: Perkin $213-215^\circ$, Herzog $221-225^\circ$.)

0.1135 g Subst.: 0.255 g CO_2 , 0.04 g H_2O .

$C_{23}H_{18}O_{10}$. Ber. C 60.79, H 3.96.

Gef. » 61.26, » 3.91.

Das Tetrabenzoylderivat, gewonnen durch $1\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 150° im Oelbad, krystallisirte nach öfterem Auskochen mit Alkohol aus Benzol in lockeren, weissen Krystallmassen (Perkin¹⁾) giebt für das Aussehen seines Tetrabenzoylluteolins an: a spongy mass of colourless needles; Schmp.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 69, 206, 799.

200—201°). Es erweicht auffallender Weise zwischen 130—140°, wird dann wieder fest und schmilzt klar ziemlich scharf bei 200°.

Die Spaltung des Methylluteolins aus Apiin A wurde wie folgt ausgeführt: 1 g des Körpers wurde mit 30 ccm 35-procentiger Kalilauge zwei Stunden gekocht, dann verdünnt, angesäuert, mit Aether extrahirt (A), die ausgeätherte, wässrige Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt, nochmals mit Aether extrahirt, der Aether sehr stark concentrirt und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Aus Wasser krystallisirte in wenig gefärbten, glänzenden Platten: Phloroglucin [Schmp. 215—217°; Krystalle verwittern beim Erwärmen; schmeckt süß, dunkelviolette Färbung mit Eisenchlorid, Vanillin- und Spahn-Reaction und Ueberführung in Phloroglucincarbonensäure nach Will¹⁾]. Oben erwähnte Aetherlösung A wurde verdunstet und hinterliess als Rückstand zweierlei Arten von Krystallen: kleine Mengen in Wasser schwer löslicher, rosettenförmig geordneter Nadeln und grössere Mengen bräunlich gefärbter, derber Prismen.

Die Krystallmasse wurde mit Natriumcarbonat aufgenommen und die braune Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ausgeätherte Lösung gab nach dem Ansäuern an Aether wenig einer über 200° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden Säure ab. Der ätherische Auszug der mit Natriumcarbonat versetzten Lösung hinterliess ein durchaus farbloses Oel, das zu grossblättrigen Massen erstarrte. Es schmolz direct bei 88°, gab kaum eine Färbung mit Eisenchlorid, war ziemlich löslich in Wasser und krystallisirte daraus in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 94—95°. Gab mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein Phenylhydrazon und beim Schmelzen mit Kaliumhydrat bei 200° eine Säure, die mit Eisenchlorid in wässriger Lösung sich intensiv blaugrün färbte und ferner jene für Protocatechusäure so charakteristischen Farbenercheinungen zeigte, die auftreten, wenn man zu der schwach alkalischen Lösung der Säure einen Tropfen Eisenchlorid zufließen lässt. Wegen der Verschiedenheit des Schmelzpunktes und dem Fehlen einer Färbung mit Eisenchlorid darf man wohl dieses Keton für verschieden halten von Acetovanillon. Schmp. 115°. Wahrscheinlich liegt Acetoisovanillon vor.

Strassburg i. E. Privatlaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1323.

375. Peter Klason: Ueber das ätherische Oel des Holzes der Tanne (*Pinus abies* L.)¹⁾.

(Eingegangen am 9. August.)

Wenn man bei der Darstellung von Sulfitcellulose am Ende des Kochprocesses ist, werden gewöhnlich die Dämpfe im Kocher abgelassen. Es ist eine in der Technik wohlbekannte Thatsache, dass diese Dämpfe ein ätherisches Oel enthalten, und man hat, wie ich glaube, ganz allgemein dieses Oel für Terpentinöl angesehen. Durch meinen Freund V. Follin erhielt ich bedeutende Mengen eines solchen Oeles, welches sich im Behälter für die Sulfitlauge der Fabrik Hammarby in der Provinz Gestrikland in Schweden abgesetzt hatte. Durch Natronlauge von schwefliger Säure befreit, wurde es mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei geringe Mengen eines theerigen Rückstandes in der Retorte zurückblieben. Getrocknet und wiederholt über metallischem Natrium destillirt, gingen etwa 95 pCt. des Oeles bei 176.6° über. Spec. Gewicht 0.8626. Ging es schon hieraus hervor, dass das Oel kein Terpentinöl sein konnte, so wurde diese Annahme völlig bestätigt durch das vollständige Fehlen der Reactionen des Terpentinöles. Die Elementaranalyse:

$C_{10}H_{14}$. Ber. C 89.55, H 10.45.
Gef. » 88.92, » 10.71,

und die übrigen hier angegebenen Constanten liessen erwarten, dass hier Cymol vorläge, was in der That der Fall ist.

Das Cymol wird unter Anderem durch Ueberführung in das Baryumsalz seiner Sulfosäure charakterisirt. Das Salz wurde nach den Vorschriften von Widman dargestellt. Die Schwefelsäure und das Oel wurden auf dem Wasserbade erhitzt. Wahrscheinlich hatte ich dabei eine stärkere Säure als er benutzt. Genug, ich bekam in der Hauptsache eine Disulfosäure. Ich behandelte daher den Kohlenwasserstoff in einem Schüttelapparate mit der fünffachen Menge concentrirter, reiner Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Das Oel löste sich dabei allmählich und fast vollständig in der Säure und zwar ohne Schwärzung. Das Baryumsalz krystallisirte in seidenglänzenden Krystallschuppen. Dabei wurden nur sehr geringe Mengen von einem isomeren, gummiartigen Salz erhalten. Das krystallisirte Baryumsalz verliert sein Krystallwasser bei 100° und gab bei der Analyse:

$(C_{10}H_{13}SO_2)_2Ba + 3H_2O$. Ber. C 38.90, H 4.86, Ba 22.20, H_2O 8.75.
Gef. » 38.82, » 4.99, » 21.90, » 8.72.

Bei der Oxydation des Oeles mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde eine schwer lösliche Säure erhalten, welche ohne zu

¹⁾ Vorgetragen auf dem Congresse für angewandte Chemie in Paris, Juli 1900.

schmelzen sublimirte und bei der Analyse die für Terephthalsäure berechneten Zahlen gab:

$C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.61.

Gef. » 57.72, » 3.92.

Zugleich konnte Essigsäure nachgewiesen werden. Es lag somit unzweifelhaft Cymol vor, und man hat somit in der Fabrication der Sulfitcellulose eine nicht unbedeutende Quelle dieses werthvollen Kohlenwasserstoffes.

Cymol ist bekanntlich in verschiedenen Gewächsen nachgewiesen worden, am reichlichsten wohl im römischen Kümmelöl. Etwas befremdend ist es, dass während in den bis jetzt nachgewiesenen Fällen Cymol immer zusammen mit einem Terpen vorkommt, es hier gänzlich frei von Terpenkohlenwasserstoffen ist. Es kann aber kaum bezweifelt werden, dass auch hier ein Terpen der primäre Kohlenwasserstoff ist. Alles Terpentinöl soll ja auch nach den vorhandenen Angaben etwas Cymol enthalten, und im Holze sind die ätherischen Oele lange Zeit dem Einfluss der Luft ausgesetzt worden. Wie man nun diesen Uebergang im Lichte der Engler'schen Theorie der Autoxydation erklären soll, mögen künftige Untersuchungen darthun. Entweder wurden von der zunächst entstandenen superoxydartigen Verbindung zwei Wasserstoffatome direct weg oxydirt oder es entsteht intermediär ein Alkohol, welcher durch Wasserabspaltung in Cymol übergeführt wird. Ich erinnere an die Arbeiten von Fromm und Lischke (diese Berichte 88, 1192) und von Semmler (diese Berichte 88, 1455), welche Sabinol durch Wasserabspaltung glatt in Cymol überführten.

Stockholm, Technische Hochschule. Juli 1900.

376. D. Lawrow: Die Ausscheidung des Antipyrins aus dem Thierkörper.

(Aus dem Institut für medicin. Chemie und experimentelle Pharmakologie zu Königsberg i. Pr.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. August.)

Durch die Untersuchungen von F. Müller¹⁾, Cohn²⁾ und Anderen ist die Thatsache festgestellt, dass das an ein Thier verfütterte Antipyrin sich, als solches, im Harn nicht nachweisen lässt.

Eine Verbindung, in welcher das einverleibte Antipyrin im Harn auftritt, ist bis jetzt noch nicht ermittelt.

¹⁾ Centralblatt f. klin. Med. 1884, 36.

²⁾ Berlin. klin. Wochenschr. 1884, 36.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Max Jaffé habe ich mich mit der Frage nach der Ausscheidung von Antipyrin aus dem Thierkörper beschäftigt. Zu diesem Zwecke wurde das Antipyrin an einen erwachsenen Hund, ca. 35 kg schwer, verfüttert, in einer Dosis von 4–10 g pro Tag. Bei diesem Versuche zeigte sich, dass das Thier im Harn eine gepaarte Glucuronsäure ausscheidet. Nach Verabreichung von Antipyrin zeigte der Harn eine Linksdrehung, und zwar von -0.15° bis -0.5° , je nach der Harnmenge und je nach der Antipyriugabe.

Nach dem Kochen mit 2- bis 5-procentiger Salz- oder Schwefelsäure trat eine Rechtsdrehung von $+0.1^{\circ}$ bis $+0.3^{\circ}$ auf. Die meisten Harnportionen ergaben auch eine positive Trommer'sche Probe. Antipyrin als solches konnte bei dieser Fütterung entweder garnicht oder nur in Spuren nachgewiesen werden.

Die gepaarte Glucuronsäure liess sich als ein Baryumdoppelsalz aus dem Hundeharn isoliren.

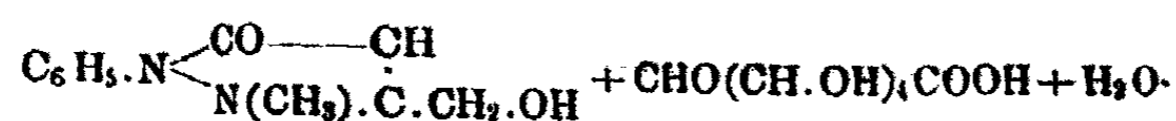
Die Analysen des zweimal umkrystallisirten, bei $95-100^{\circ}$ bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes hatten folgendes Ergebniss:

0.4408 g Sbst.: 0.594 g CO_2 , 0.162 g H_2O . — 0.5407 g Sbst.: 0.7257 g CO_2 , 0.1915 g H_2O . — 0.582 g Sbst.: 24.6 ccm N (23° , 764 mm). — 0.6892 g Sbst.: 0.2875 g BaSO_4 , 0.1747 g AgCl .

Die Analysenzahlen stimmen auf ein Doppelsalz von BaCl_2 und dem Baryumsalz einer gepaarten Glucuronsäure von der Zusammensetzung $(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_8)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$.

| | Berechnet für $(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_8)_2\text{Ba} + \text{BaCl}_2$ | Berechnet für $(\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_8)_2\text{Ba} + \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | Gefunden | |
|----|--|---|----------|-------|
| C | 36.99 | 36.40 | 36.76 | 36.61 |
| H | 3.45 | 3.57 | 4.08 | 3.93 |
| N | 5.68 | 4.99 | | 4.79 |
| Br | 24.84 | 24.44 | | 24.53 |
| Cl | 6.44 | 6.38 | | 6.27 |

Eine gepaarte Glucuronsäure von der beschriebenen Zusammensetzung würde entstehen durch Zusammentritt von Glucuronsäure mit einem Oxy-Antipyrin unter Wasseraustritt. Man kann sich dieselbe folgendermaassen constituirt denken:



Ueber die Stellung der Hydroxylgruppe kann natürlich, so lange der Paarling nicht näher untersucht ist, nichts ausgesagt werden.

In den 2.805-, bzw. 11.451-procentigen, wässrigen Lösungen beträgt bei 20° , bzw. 22° das specifische Drehungsvermögen des beschriebenen Salzes -44.34° , bzw. -39.33° .

Die wässrigen Lösungen des Salzes gaben mit Eisenchlorid eine Tokayerfarbe, mit Millon'schem Reagens die Millon'sche Reaction.

Wässrige Lösungen dieser Oxyantipyrynglucuronsäure reduciren, beim Kochen, Kupfersulfat in Gegenwart von Natronlauge nicht.

Die Säure lässt sich durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefel-Säure leicht spalten.

Vorläufige Untersuchungen ergaben, dass der Paarling der Säure kein Antipyrin, als solches, ist.

Da ich die weitere Untersuchung der Spaltungsproducte der Säure aus äusseren Gründen für einige Zeit hinausschieben muss, begnüge ich mich vorerst mit dieser vorläufigen Mittheilung.

377. Amé Piotet und B. Athanasescu: Ueber das Laudanosin.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Unter den Alkaloiden des Opiums findet sich eine gewisse Anzahl, die in der Droge in ganz untergeordneter Menge enthalten und deswegen bis jetzt kaum untersucht worden sind. Ueber die chemische Constitution dieser seltenen, meist von O. Hesse isolirten Basen, ist so gut wie nichts bekannt.

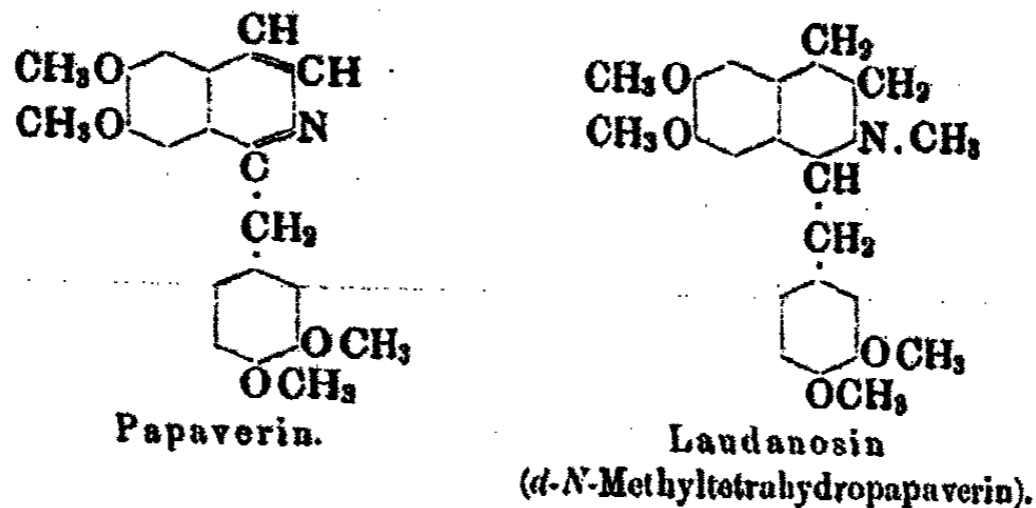
Es ist uns gelungen, eines dieser Alkaloide, das Laudanosin, durch einfache Reactionen aus einer anderen Opiumbase, dem Papaverin, zu erhalten und auf diese Weise seine Constitution festzustellen, da über diejenige des Papaverins in Folge der schönen Arbeiten von Goldschmidt kein Zweifel mehr obwaltet.

Vergleicht man die für das Laudanosin von seinem Entdecker, O. Hesse¹⁾, ermittelte empirische Formel $C_{21}H_{27}NO_4$ mit der des Papaverins, $C_{20}H_{21}NO_4$, so ersieht man, dass Ersteres die Zusammensetzung eines Methyltetrahydroderivats des Letzteren besitzt. Es schien uns interessant, durch den Versuch zu prüfen, ob eine solche Beziehung in Wirklichkeit vorliege. Durch Reduction des Papaverinchlormethylats mittels Zinn und Salzsäure stellten wir also das *N*-Methyltetrahydropapaverin dar. Dasselbe zeigte in der That in seinen chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Laudanosin; insbesondere war sein Verhalten zu den sogenannten Alkaloïdreagentien vollständig übereinstimmend. In den physikalischen Eigenschaften fanden sich dagegen nicht unbeträchtliche Abweichungen zwischen den beiden Körpern vor. Da unsere Base aber, wie das Papaverin selbst, optisch inactiv war, das natürliche Landanosin dagegen rechtsdrehend ist, so war noch die Möglichkeit vorhanden,

¹⁾ Hesse, Ann. d. Chem. Suppl. 8, 321.

dass wir die racemische Modification des Letzteren unter den Händen hatten. Diese Vermuthung wurde durch den Versuch bestätigt. Durch Ueberführung in das chinasaure Salz gelang es uns, das Methyltetrahydropapaverin in seine optischen Antipoden zu spalten. Die rechtsdrehende Modification erwies sich als mit dem Laudanosin des Opiums in allen Punkten identisch.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, unter Zugrundelegung der Goldschmiedt'schen Formel für Papaverin, folgende Beziehung zwischen den beiden Alkaloiden:



**Darstellung des N-Methyltetrahydropapaverins
([d + l]-Laudanosins).**

Durch 2—3-stündiges Kochen von gereinigtem¹⁾ Papaverin mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung und Umkrystallisiren des Productes aus wenig heissem Wasser wurde das Papaverinjodmethylat bereitet. Es bildet kleine, weisse Prismen, die Krystallwasser enthalten und bei 65° schmelzen (Goldschmiedt²⁾ giebt als Schmelzpunkt 55—60° an). Dieses Salz wurde in Wasser gelöst und mit frisch dargestelltem Chlorsilber geschüttelt. Nach Abfiltriren vom Jodsilber wurde die Lösung des Chlormethylats zur Trockne eingedampft, der Rückstand in concentrirter Salzsäure aufgelöst und mit granulirtem Zinn eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz der reducirten Base in weissen Nadeln aus. Dieselben werden in heissem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten Lösung fällt alsdann Natronlauge das freie Methylhydropapaverin in Form eines voluminösen, flockigen, weissen oder schwach gelblichen Niederschlags, welcher durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wird. Die Ausbeute an reiner Base beträgt 50—60 pCt. der Theorie.

¹⁾ Ueber die Verunreinigungen, welche die Papaverinsorten des Handels enthalten, und über die Darstellung des reinen Alkaloids aus denselben wird später berichtet werden.

²⁾ Goldschmiedt, Monatsh. für Chem. 6, 692.

Das *N*-Methyltetrahydropapaverin bildet, aus verdünntem Alkohol oder aus Petroleumäther umkrystallisirt, lange, blendend weisse Nadeln. Es schmilzt bei 115° und löst sich nicht in kaltem, etwas aber in kochendem Wasser, woraus es sich beim Erkalten in Nadeln abscheidet. In kaltem Alkohol ist es ziemlich leicht, in heissem sehr leicht löslich. Von Chloroform wird es ausserordentlich leicht, von Benzol, Aceton, Methylalkohol, Essigester leicht, von Amylalkohol weniger, von Petroleumäther in der Kälte fast nicht, in der Wärme ziemlich schwer aufgenommen. In Alkalien ist es unlöslich. Seine alkoholische Lösung besitzt bitteren Geschmack und stark alkalische Reaction; sie ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht.

$C_{21}H_{27}NO_4$. Ber. C 70.59, H 7.56, N 3.92.
Gef. » 70.34, 70.39, » 7.64, 7.73, » 4.08.

| | Papaverin | Methyltetrahydro- papaverin | Laudanosin |
|--|--|--|---|
| Reine, concentrirte Schwefelsäure | In der Kälte keine Färbung. Bei 110° nimmt die Lösung eine schwache, rosaviolette Farbe an, die bei weiterem Erhitzen immer dunkler wird. Dieselbe bleibt beim Erkalten bestehen | In der Kälte hellrosa Färbung. Dieselbe wird beim Erwärmen immer schwächer. Bei 100° ist sie ganz verschwunden, um bald darauf einem hellen, etwas grünlichen Grau Platz zu machen. Bei 130° findet ein Uebergang in's Violette statt, welches allmählich dunkler und schmutziger wird. Die Farbe bleibt beim Erkalten unverändert | Identische Erscheinungen sowohl in Bezug auf die Nuancen, wie auf die Temperaturen, bei denen sie sich ändern |
| Reagens von Fröhde (Molybdänsäure in concentrirter Schwefelsäure) | Keine Färbung | Rosaviolette Färbung, die allmählich violet, dann braun wird | Ebenso |
| Reagens von Mandelin (Vanadinsäure in concentrirter Schwefelsäure) | Keine Färbung | Rothbraune Färbung, die bald in Hellbraun übergeht | Ebenso |
| Reagens von Lafon (Selenige Säure in concentrirter Schwefelsäure) | Gelblich grüne Färbung, nach kurzer Zeit in ein dunkles Grün, später in Violetblau übergehend | Purpurrothe, dann braunrothe Färbung | Ebenso |

Mit einigen Alkaloidreagentien giebt das Methylhydropapaverin charakteristische Färbungen, die, wie vorstehende Tabelle zeigt, von denen des reinen Papaverins sich scharf unterscheiden, mit denjenigen des natürlichen Laudanosins aber vollständig identisch sind.

Die einfachen Salze des Methyltetrahydropapaverins sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schwer. Dampft man eine Lösung der Base in Salzsäure zur Trockne ein, so bleibt ein firnissartiger hygroskopischer Rückstand, welcher über Schwefelsäure sich langsam in ein weisses Pulver verwandelt. Dieses Chlorhydrat schmilzt bei ca. 123°. Es löst sich ausserordentlich leicht in Alkohol und Chloroform, konnte aber aus diesen Lösungen in krystallisiertem Zustande nicht wieder abgeschieden werden. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung der Base fällt das salzsaure Salz in weissen Flocken aus; dieselben zerfliessen aber, sobald sie an die Luft kommen.

Ebenso verhalten sich Sulfat und Nitrat.

Das Platinsalz wird durch Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats in Form eines gelben, flockigen Niederschlags erhalten. Nach Krystallisation aus heissem Wasser bildet es ein gelbes Pulver, welches unter dem Mikroskop als Aggregat kleiner, abgerundeter, kettenartig angeordneter Kryställchen erscheint. Dieses Salz ist wasserfrei und schmilzt unter Zersetzung bei 160°.

$(C_{21}H_{27}NO_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Ber. Pt 17.34. Gef. Pt 17.48.

Das Quecksilbersalz krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, weissen Kügelchen, Schmp. 172°.

Das Pikrat wird erhalten, indem die Base in einer kochenden, gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung gelöst wird; beim Erkalten scheiden sich breite, durchsichtige, gelbe Tafeln aus, die bei 174° schmelzen.

$C_{21}H_{27}NO_4 \cdot C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. C 55.29, H 5.12.
Gef. » 55.39, » 5.11.

Das Jodmethylat des Methylhydropapaverins stellten wir durch dreistündiges Kochen einer methylalkoholischen Lösung der Base mit der berechneten Menge Methyljodid dar. Es scheidet sich beim Erkalten in grossen, farblosen Krystallen aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden können. Es schmilzt bei 215–217° und ist in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform löslich, in Benzol, Aether und Petroleumäther unlöslich.

$C_{21}H_{27}NO_4 \cdot CH_3J$. Ber. J 25.38. Gef. J 25.08.

Das Jodäthylat wurde auf analoge Weise erhalten. Es bildet, aus wenig Alkohol umkrystallisirt, schöne, bei 202–203° schmelzende Krystalle, welche dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Methylverbindung zeigen.

Spaltung des Methyltetrahydropapaverins.

Nachdem verschiedene Versuche, die Spaltung des Methylhydro-papaverins in seine optisch activen Componenten durch Weinsäure, Dibenzoylweinsäure, Camphersäure, sowie durch *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger* zu bewerkstelligen, resultatlos verlaufen waren, fanden wir endlich in der Chinasäure ein geeignetes Mittel.

4.25 g Methylhydro-papaverin und 2.29 g Chinasäure wurden zusammen in möglichst wenig Alkohol in der Wärme gelöst. Beim Erkalten krystallisirten kleine, in Sternen oder Kugeln grappirte weisse Nadeln eines Salzes, deren Menge ungefähr ein Drittel der angewandten Substanz ausmachte. Dieses Salz erwies sich als in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich. Es wurde aus einem Gemisch gleicher Volumina Benzol und Chloroform umkrystallisirt und so in kleinen, farblosen, durchsichtigen Nadeln vom Schmp. 120° erhalten.

Der so gereinigte Körper ist das fast reine chinasaure Salz des *l*-Laudanosins. Durch Zersetzung desselben mittels Alkali und Umkrystallisiren aus Petroleumäther erhielten wir eine Base, die denselben Schmp. 89° besass, wie das natürliche rechtsdrehende Laudanosin, und in 97-procentigem Alkohol gelöst sich als stark linksdrehend erwies. Die polarimetrische Bestimmung ergab folgende Zahlen:

0.2026 g Sbst., in 10 ccm Alkohol gelöst:

$$\begin{array}{lll} c = 2.4571 & l = 100 & t = 16'' \\ \alpha = -1.96^{\circ} & [\alpha]_D = -96.74^{\circ} & \end{array}$$

Aus dem alkoholischen Filtrat des chinasauren Salzes konnte durch Zusatz von Aether eine neue Menge Substanz gefällt werden. Die aus dieser Fraction freigemachte Base erwies sich als sehr schwach linksdrehend und wurde, als unvollkommen gespalten, zur Seite gestellt.

Die alkoholische Lösung, die sich bei weiterem Zusatz von Aether nicht mehr trübte, wurde dann zur Trockne eingedampft. Als Rückstand blieb ein amorpher, hellgelber Firniss, welcher auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Dieses zweite Salz, das sich also von dem der Linkabase durch seinen amorphen Zustand und seine Löslichkeit in Aether scharf unterscheidet, ist das chinasaure *d*-Laudanosin. Durch Natronlauge lieferte es eine Base, die ebenfalls bei 89° schmolz und ein fast ebenso grosses, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigte:

0.3338 g Sbst., in 15 ccm Alkohol gelöst:

$$\begin{array}{lll} c = 2.7214 & l = 100 & t = 18^{\circ} \\ \alpha = +2.02^{\circ} & [\alpha]_D = +90.77^{\circ} & \end{array}$$

Hesse¹⁾, welcher das von ihm aus dem Opium isolirte Laudanosin auf sein optisches Verhalten prüfte, giebt folgende Resultate zweier Beobachtungen an:

Angewandt wurde eine Auflösung von Laudanosin in 97-procentigem Alkohol, welche gab:

für $p = 2.7899$, bei $l = 100$ und $t = 15^\circ$,
 $\alpha = +2.88^\circ$, mithin $\alpha_1 = +103.23^\circ$,

für $p = 2$, bei $l = 200$ und $t = 22.5^\circ$,
 $\alpha = +4.20^\circ$, mithin $\alpha_1 = +105.00^\circ$.

Eine von E. Merck bezogene Probe von Laudanosin ergab una-
 übereinstimmende Werthe, nämlich

0.2446 g Sbst., gelöst in 15 ccm Alkohol:

$c = 2.0045$ $l = 100$ $t = 16^\circ$
 $\alpha = +1.73^\circ$ $[\alpha]_D = +106.09^\circ$.

Diese Zahlen liegen etwas höher als diejenigen, die wir bei unseren Präparaten beobachtet haben. Weitere Spaltungsversuche, die wir in gleicher Weise ausführten (es wurden im Ganzen 15 g Methylhydropapaverin verarbeitet), lieferten Producte, deren Drehungsvermögen um die gleichen Zahlen schwankten und durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht erhöht werden konnten. Wir entschlossen uns deshalb, die vereinigten Producte dieser verschiedenen Spaltungen nochmals an Chinasäure zu binden, um sie so von den letzten Spuren der racemischen, resp. entgegengesetzt drehenden Verbindungen zu befreien.

Dies gelang bei der Linksbasis in bester Weise. Nach Vermischen derselben mit der berechneten Menge Chinasäure und Lösen des Gemisches in wenig heissem Alkohol, schied sich beim Erkalten ein Salz in wohlausgebildeten Krystallen aus. Dasselbe lieferte eine Base, die scharf bei 89° schmolz, und bei der polarimetrischen Beobachtung Zahlen lieferte, die (in entgegengesetzter Richtung) mit denen des natürlichen Laudanosins genau zusammenfallen.

0.2988 g Sbst., in 10 ccm Alkohol gelöst:

$c = 3.5960$ $l = 100$ $t = 15^\circ$
 $\alpha = -3.15^\circ$ $[\alpha]_D = -105.42^\circ$.

Bei der Rechtsbasis war es aber, wegen der weniger günstigen Eigenschaften ihres chinasäuren Salzes, nicht möglich, zu einem so guten Resultate zu gelangen. Nach Auflösung der berechneten Mengen von Base und Säure in Alkohol, suchten wir die vorhandenen Beimengungen an Linksalt durch Fällen mit Aether zu beseitigen. Dieses Mittel konnte, wie von vornherein zu erwarten war, nur schwer zu einer vollständigen Trennung führen. In der That zeigte die nach

¹⁾ Hesse, Ann. d. Chem. 176, 202.

Filtration einer ganz kleinen Menge abgeschiedener Kryställchen aus der ätherischen Lösung isolirte Base ein nur wenig höheres, noch um 7° unter dem Werthe des natürlichen Laudanosins liegendes Drehungsvermögen.

0.1864 g Sbst., in 10 com Alkohol gelöst:

$$\begin{array}{l} c = 2.2644 \quad l = 100 \quad t = 15^{\circ} \\ \alpha = + 1.84^{\circ} \quad [\alpha]_D = + 98.71^{\circ} \end{array}$$

Trotz dieses Unterschiedes glauben wir, das von uns erhaltene *d*-Methyltetrahydropapaverin als identisch mit dem Opiumlaudanosin ansprechen zu dürfen. Der Beweis dieser Identität geht übrigens aus folgendem Versuche hervor:

0.05 g Opiumlaudanosin (Schmp. 89°) und 0.05 g *l*-Methyltetrahydropapaverin (Schmp. 89°) wurden vermischt, in Alkohol gelöst, die Lösung kurze Zeit aufgekocht und dann mit Wasser versetzt. Es bildete sich fast augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag, dessen Menge 0.07 g betrug. Der so entstandene Körper zeigte nicht nur das gleiche Aussehen wie das racemische Methyltetrahydropapaverin, sondern auch genau denselben Schmp. 115° . Das daraus dargestellte Pikrat schmolz ebenfalls übereinstimmend bei 174° .

Im Uebrigen decken sich die Eigenschaften des von uns erhaltenen *d*-Laudanosins mit den von O. Hesse für das Opiumalkaloïd angegebenen. Wie Letzteres bildet unsere Base aus warmem Petroleumäther kleine, weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, die bei 89° schmelzen. In Alkohol und Petroleumäther ist sie leichter löslich als die racemische Verbindung. Aceton und Chloroform lösen sie sehr leicht, Aether und Benzol ziemlich leicht auf. Ihre alkoholische Lösung besitzt bitteren Geschmack und reagirt stark alkalisch. Mit coucentrirter Schwefelsäure und mit den Reagentien von Fröhde, Lafon und Mandelin giebt sie Färbungen, die mit denjenigen identisch sind, die wir für das natürliche Alkaloïd und für die racemische Base angegeben haben.

Dasselbe gilt auch für das *l*-Laudanosin, dessen Eigenschaften wir mit denen der Rechtsbase vollständig identisch gefunden haben.

Physiologische Eigenschaften des Laudanosins.

Wegen der grossen Seltenheit des Opiumlaudanosins ist die Wirkung dieses Alkaloïds auf den thierischen Organismus bisher kaum untersucht worden. Unseres Wissens finden sich in der Literatur nur zwei ganz flüchtige Beobachtungen über diesen Gegenstand¹⁾. Hr. Dr. A. Babel, Assistent am hiesigen Laboratorium für allgemeine Therapie, unternahm auf unsere Veranlassung das physiologische Studium des

¹⁾ Wortmann, Beitrag zur Kenntniss des Laudanosins. Marburg 1874.
— Falck, Leipzig. Physiol. Arbeiten 11, 25.

Laudanosin aus Papaverin. Seine Beobachtungen, über welche er am anderen Orte¹⁾ bereits ausführlich berichtet hat, bezogen sich bis jetzt nur auf die racemische Verbindung. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, festzustellen, ob und in welcher Weise die physiologischen Eigenschaften bei den activen Modificationen eine Veränderung erleiden.

Aus der Abhandlung von Hrn. Babel entnehmen wir nur folgende Schlussfolgerungen:

Das inactive Laudanosin ist weit giftiger als das Papaverin. In Bezug auf die toxische Wirkung kann es unter den Opiumalkaloiden nur dem Thebain an die Seite gestellt werden. Der toxische Coefficient für 1 kg Kaninchen ist 0.021 g.

Das Laudanosin nähert sich ebenfalls dem Thebain insofern, als es tetanische Krämpfe bewirkt, die denjenigen an Intensität kaum nachstehen, welche durch letztgenanntes Alkaloid und Strychnin hervorgerufen werden.

Dagegen sind die narcotischen Eigenschaften, welche das Papaverin obgleich in wenig hohem Grade besitzt, beim Laudanosin völlig verschwunden.

Die anderen Erscheinungen der physiologischen Action sind bei den beiden Alkaloiden sehr ähnlich.

Genf, Universitätslaboratorium.

378. Amé Piotet und A. Rotschy: Ueber inactives Nicotin.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Es ist bekanntlich gelungen, eine Anzahl optisch activer Körper durch anhaltendes Erhitzen ihrer Lösungen in die inactiven Formen umzuwandeln. Eine solche Erscheinung haben wir auch beim Nicotin beobachtet; erhitzt man wässrige Lösungen des Monochlorhydrats oder Sulfats in zugeschmolzenen Röhren bei zwischen 180° und 250° liegenden Temperaturen, so wird ihr Drehungsvermögen allmählich kleiner und schliesslich gleich Null.

Die Lösungen, die zu unseren Versuchen dienten, wurden bereitet, indem wir je 10 g Nicotin mit wenig Wasser vermischten, die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure oder Schwefelsäure genau neutralisirten und auf 100 ccm verdünnten. Sie zeigten im 2-Decimeterrohr durchschnittlich folgende Drehung:

für das Chlorhydrat . . . $\alpha = +3.19^\circ$,
für das Sulfat $\alpha = +3.38^\circ$.

¹⁾ Babel, Revue médicale de la Suisse romande 10, 657.

Die Inaktivität wurde nach einer Zeit erreicht, die von der Erhitzungstemperatur abhing und beim Sulfat beträchtlich kürzer war als beim Chlorhydrat.

| | Temperatur | Stunden | α ($l = 200$) |
|-------------|------------|---------|------------------------|
| Chlorhydrat | 180–200° | 118 | 0.00 |
| » | 200–210° | 55 | + 0.08 |
| Sulfat | 180–200° | 67 | + 0.01 |
| » | 180–225° | 43 | 0.00 |
| » | 200–242° | 21 | + 0.04 |

Bei den zwei letzten Versuchen war aber partielle Zersetzung, unter Bildung harziger, unlöslicher Producte eingetreten, was bei den Ersteren nicht oder kaum der Fall war. Die geeignetste Temperatur für die Umwandlung scheint also zwischen 200° und 210° zu liegen.

Zur Isolirung der Base wurden die vereinigten Lösungen auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit festem Kali versetzt, die sich ausscheidende, ölige Schicht abgetrennt, über Kali getrocknet und destillirt. Bei 242° (uncorr.), d. h. genau beim Siedepunkt des activen Nicotins, ging sie als farblose Flüssigkeit über. Wie nicht anders zu erwarten war, zeigte dieselbe noch eine sehr schwache Drehung, nämlich $[\alpha]_D = -3.95^\circ$. Aus dieser Zahl berechnet sich ein Gehalt von 97.7 pCt. an inactiver Base. Das spezifische Drehungsvermögen des ganz reinen, zu unseren Versuchen angewandten Nicotins beobachteten wir nämlich bei 20° gleich -166.33° , einen Werth, der etwas grösser ist, als der von Landolt¹⁾ angegebene $[\alpha]_D^\circ = -161.55^\circ$, der aber (mit dem von Pribram und Glücksmann²⁾ $[\alpha]_D^\circ = -166.15^\circ$ bis -166.64° übereinstimmt.

Die Analyse unseres Productes ergab:

$C_{10}H_{14}N_2$. Ber. C 74.08, H 8.64, N 17.28.
Gef. » 74.21, » 8.66, » 17.40.

In Bezug auf Dichtigkeit und Brechungsvermögen fanden wir zwischen der inactiven und der activen Base vollkommene Uebereinstimmung:

| | Actives Nicotin | Inactives Nicotin |
|-----------------------------------|--|---|
| Spec. Gew. | bei $\frac{19.4^\circ}{4^\circ}$ 1.0095 | bei $\frac{20.4^\circ}{4^\circ}$ 1.0109 |
| | (nach Landolt bei $\frac{20^\circ}{4^\circ}$ 1.01101) | |
| Brechungs- exponent bei 20° | 1.5281 (nach Landolt 1.52828) | 1.5289 |

¹⁾ Landolt, Ann. d. Chem. 189, 323.

²⁾ Pribram und Glücksmann, Monatsh. für Chem. 18, 317.

Geruch sowie Löslichkeitsverhältnisse sind bei den beiden Basen dieselben. Auch bei den Salzen konnten wir keinen Unterschied finden. Folgende charakteristische Salze wurden zur Vergleichung dargestellt; sie zeigten absolut gleiche Eigenschaften und, zusammen an demselben Thermometer erhitzt, dieselben Schmelz- resp. Zersetzungs-Punkte:

Dijodhydrat. Lange Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 195°.

Pikrat. Lange, gelbe Nadeln (aus heissem Wasser), Schmp. 218° unter Zersetzung.

Platinsalz. Rothgelbe, kleine Nadeln. Zersetzt sich bei 250–255°, indem es sich in eine schwarze, harzige Masse verwandelt, die sich bei 280° unter partiellem Schmelzen aufbläht.

Dijodmethylat. Grosse, farblose Krystalle, Schmp. 220°.

Aus der Identität, welche das inactive Nicotin in allen diesen Eigenschaften mit dem natürlichen, linksdrehenden Alkaloid aufweist, folgt, dass Ersteres als ein blosses Gemenge der beiden activen Antipoden und nicht als eine racemische Verbindung zu betrachten ist.

Interessant war es, zu erforschen, ob bei niedriger Temperatur eine Verbindung der beiden Antipoden zu einem festen Racemkörper eintreten würde. In einem Gemisch von Eis und Kochsalz war keine Veränderung wahrzunehmen, sowohl bei der inactiven, als bei der activen Base. Wir trugen alsdann Proben der beiden Körper in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether ein, wo sie zwei Stunden lang einer Temperatur von -79° ausgesetzt blieben. Nach dieser Zeit waren beide so dickflüssig geworden, dass die Gefässe umgekehrt werden konnten, ohne dass etwas herausfloss. Beide verhielten sich aber ganz ähnlich, und bei keinem war irgend eine Neigung zur Krystallisation zu bemerken.

Versuche zur Trennung des inactiven Gemisches in seine activen Componenten sind im Gang, und möchten wir uns weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vorbehalten.

Genf. Universitätslaboratorium.

379. Amé Pietet: Ueber die Reduction des Nicotyrins zu inactivem Nicotin.

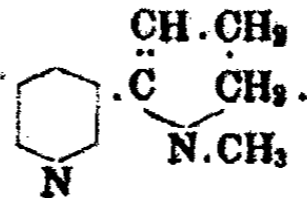
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Vor nahezu zwei Jahren¹⁾ berichtete ich in Gemeinschaft mit P. Crépieux über Versuche, die den Zweck hatten, das Nicotyrin durch partielle Hydrirung in (inactives) Nicotin überzuführen. Durch Einführung eines Atoms Jod in das Nicotyrin und darauffolgende

¹⁾ Diese Berichte 31, 2018.

Behandlung des Productes mit Zinn und Salzsäure konnten wir die Hydrirung nur im Pyrrolkern bewerkstelligen, indem der Pyridinkern des Nicotyrins unverändert blieb. Es gelang uns aber nicht, mehr als 2 Atome Wasserstoff auf diese Weise zu fixiren, und anstatt des erwarteten Nicotins erhielten wir nur ein Dihydronicotyriu, welchem wahrscheinlich folgende Formel zukommt:



In der oben erwähnten Mittheilung sprachen wir die Hoffnung aus, durch weitere Reduction dieser Base zum Nicotin gelangen zu können.

Erst vor kurzer Zeit war es mir möglich, die geplante Arbeit wieder aufzunehmen, und ich erlaube mir, das Resultat eines ersten, noch sehr unvollständigen Versuches nur deshalb jetzt schon mitzutheilen, weil die Synthese des Nicotins von anderer Seite¹⁾, wenn auch auf ganz anderem Wege, in Angriff genommen worden ist.

Trägt man Brom in Dihydronicotyriu, beide in Eisessig gelöst ein, so erfolgt rasch Entfärbung der Flüssigkeit, und nach Verdünnen mit Wasser fällt ein fester, krystallinischer, hellgelber Körper aus. Derselbe ist sehr wahrscheinlich das Perbromid eines Monobromdihydronicotyrins, bei welchem ein Atom Brom den Wasserstoff in der CH-Gruppe des Pyrrolkernes ersetzt hat.

Mit Zinn und Salzsäure behandelt, liefert dieser Körper eine Base, die nach Uebersättigen mit Alkali durch Wasserdampf übergetrieben werden kann, und soweit ich bis jetzt constatiren konnte, die Eigenschaften des inactiven Nicotins besitzt. In Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure entfärbt sie Kaliumpermanganat nicht mehr, wie dies das Dihydronicotyriu augenblicklich thut. Ihre Salze entsprechen in ihrem Aussehen und in ihren Schmelzpunkten denjenigen, die in der vorhergehenden Mittheilung für das inactive Nicotin angegeben sind.

Leider habe ich bei diesem ersten Versuche, der nur in ganz kleinem Maassstab ausgeführt wurde, zu wenig von dieser Base bekommen, um Siedepunkt, spec. Gewicht u. s. w. bestimmen, sowie eine Analyse ausführen zu können. Ich werde sie aber sofort nach den Ferien in grösserer Quantität darzustellen suchen und hoffe dann, diese vorläufige Mittheilung durch ausführlichere Daten vervollständigen zu können.

¹⁾ Vgl. Pinner, diese Berichte 33, 1225.

380. A. Pinner und E. Kohlhammer: Ueber Pilocarpin.

(II. Mittheilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Mittheilung über diesen Gegenstand haben wir darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Oxydation des Alkaloids mit Kaliumpermanganat nicht eine Pyridintartronsäure entsteht, wie Hardy und Calmels angeben, sondern augenscheinlich eine stickstofffreie Säure, sodass ein sicherer Beweis, das Pilocarpin sei ein einfaches Pyridinderivat, nicht mehr vorhanden sei. Wir haben ferner die Vermuthung ausgesprochen, es sei nicht unmöglich, dass die Oxydation des Pilocarpins mittels Kaliumpermanganats zunächst in derselben Weise erfolge, wie die Oxydation der Base mit Brom und Wasser bei 100°, weil im letzteren Falle 10 Atome Brom zur Wirkung kommen und die sogenannte Bromcarpensäure, $C_{10}H_{13}BrN_2O_4$, sich bilde, während in der Kälte zur Oxydation des Pilocarpins so viel Permanganat verbraucht wird, als 5 Atomen Sauerstoff entspricht. Es könnte demnach zunächst das Pilocarpin zu einer Oxycarpensäure, $C_{10}H_{13}N_2O_5$, oxydirt werden, welche durch weitere Oxydation in eine stickstofffreie Säure übergeführt werde. Diese Vermuthung hat sich nicht bestätigt. Vielmehr findet bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat schon in der Kälte die Abspaltung sämtlichen Stickstoffs, zur Hälfte als Ammoniak, zur Hälfte als Methylamin, statt, und es entsteht eine zweibasische, stickstofffreie Säure $C_8H_{14}O_6$, deren Salze in der Wärme, ohne die zweibasische Natur einzubüssen, 1 Mol. Wasser abgeben und in Verbindungen der Säure $C_8H_{12}O_6$ übergehen. Auch der bei 100° aus dem Kaliumsalz bereitete Diäthylester der Säure zeigte die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. Es erscheint die Leichtigkeit, mit welcher bei dieser Oxydation das Pilocarpin beide Stickstoffatome abspaltet, in hohem Maasse auffallend.

Der leichte Uebergang der Säure $C_8H_{14}O_6$ in die Säure $C_8H_{12}O_6$, ohne Einbusse an Basicität, kann vorläufig seine Erklärung nur in der Annahme finden, dass die Säure $C_8H_{14}O_6$ ausser zwei Carboxylgruppen zwei Hydroxyle enthalte, welche Letzteren, vielleicht unter Schliessung eines Furanringes, Wasser abspalten. Die Kenntniss der erhaltenen Verbindungen ist noch nicht genügend vorgeschritten, um sichere Schlüsse zu erlauben.

Ausser mit Kaliumpermanganat haben wir das Pilocarpin noch mit Wasserstoffsperoxyd und mit Chromsäure oxydirt. Das Wasserstoffsperoxyd (wir haben destillirtes, von Merck bezogenes, 30-procentiges Wasserstoffsperoxyd benutzt) wirkt sehr langsam auf die freie Base ein, führt aber zu derselben Säure $C_8H_{14}O_6$. Auch hier wird schon in der Kälte Ammoniak, Methylamin und Kohlensäure abgespalten.

Ganz anders jedoch verhält sich Chromsäure. Diese scheint auf eine kalte, schwefelsaure Lösung der Base überhaupt nicht einzuwirken, auf dem Wasserbade nur sehr langsam. Es findet keine Kohlensäureentwicklung und keine Abspaltung von Ammoniak und Methylamin statt. Vielmehr entsteht hierbei eine zweibasische Säure $C_{11}H_{16}N_2O_5$, welche wir Pilocarpoäure nennen wollen.

Da somit sowohl bei der Oxydation mit Chromsäure als auch mit Brom und Wasser sämtlicher Stickstoff dem Pilocarpin erhalten bleibt, lag die Annahme nahe, dass die Oxydation der freien Base in alkalischer Flüssigkeit vielleicht die Abspaltung des Stickstoffs bedinge. Wir haben daher auch einen Versuch mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung ausgeführt, indem die Base in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit einer 1-proc. Lösung von Kaliumpermanganat versetzt wurde. Hierbei zeigte sich, dass die Oxydation zwar viel langsamer erfolgt als sonst, dass aber auch in der Kälte dieselbe gleichmässig weiter vorschreitet, bis etwas mehr als acht O auf jedes Molekül der Base verbraucht sind. Dann erfolgt die weitere Entfärbung langsamer, sodass angenommen werden musste, dass nun hauptsächlich das Methylamin der Oxydation unterliegt. Auch unter diesen Bedingungen werden sofort Ammoniak und Methylamin abgespalten, man beobachtete ununterbrochene Kohlensäureentwicklung, und das Oxydationsproduct ist hier dasselbe wie bei der Oxydation in alkalischer Lösung, sodass also ein Theil dieser Säure weiter oxydirt, vielleicht völlig verbrannt worden ist.

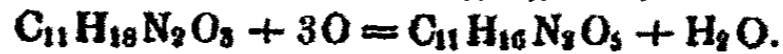
Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass die Säuren $C_8H_{14}O_6$ und $C_8H_{12}O_6$ grosse Aehnlichkeit besitzen mit den gleich zusammengesetzten von Balbiano durch Oxydation der Camphersäure mit Kaliumpermanganat erhaltenen Säuren. Es muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, festzustellen, wie weit diese Aehnlichkeit auf Gleichheit oder Aehnlichkeit der Constitution zurückzuführen ist.

Als Oxydationsproducte des Pilocarpins sind also bisher von uns erhalten worden:

1. Die Säure $C_8H_{14}O_6$, welche wir vorläufig als Piluvinsäure bezeichnen möchten, bezw. deren Anhydrisirungsproduct $C_8H_{12}O_6$ nach der Gleichung:



2. Die Pilocarpoäure, $C_{11}H_{16}N_2O_5$, welche augenscheinlich dadurch entsteht, dass das Pilocarpin zunächst unter Aufnahme von Wasser in Pilocarpinsäure sich verwandelt und diese ein Methyl in Carboxyl oxydiren lässt:



3. Die Bromcarpensäure, $C_{10}H_{15}N_2BrO_4$, welche früher beschrieben worden ist.

Die Zersetzung der Bromcarpensäure, $C_{10}H_{15}N_2BrO_4$, wurde eingehender untersucht und quantitativ die Menge des abgespaltenen Stickstoffs, der Kohlensäure u. s. w. bestimmt. Hierbei stellte sich beim Erhitzen der Säure mit Barytwasser heraus, dass erst bei 10–12-stündiger Einwirkung bei 200° die Reaction zu Ende geführt ist und dass die Zersetzung nicht ganz glatt verläuft, indem neben einer Säure, welche ein fast unlösliches Baryumsalz liefert, in sehr kleiner Menge eine flüchtige, intensiv nach Buttersäure riechende Säure entsteht. Wegen der zu geringen Menge, in welcher wir diese Säuren erhalten haben, haben wir nicht einmal die Zusammensetzung derselben feststellen können, noch weniger, ob Buttersäure oder Isobuttersäure entsteht.

Hr. Jowett hat neuerdings in den *Proceedings Chem. Soc.* (16, 123) eine kurze Notiz über Pilocarpin veröffentlicht, in welcher er angiebt, dass er festgestellt habe, bei der Zersetzung des Pilocarpins durch schmelzendes Alkali entstehe Isobuttersäure, nicht Buttersäure. Leider giebt er nicht an, auf welche Weise er dies ermittelt hat; man kann daher nicht beurtheilen, wie sicher der Grund ist, auf welchem seine Schlüsse aufgebaut sind.

Es erscheint uns diese Angabe ebenso wünschenswerth, wie die ausführliche Mittheilung über seine Versuche, die Constitution des Pilocarpins durch die Oxydation der Base mittels Kaliumpermanganats aufzuklären. Hr. Jowett giebt nämlich weiter an, dass er hierbei eine Säure $C_7H_{10}O_4$ als Aethylester $C_9H_{14}O_4$ (neben Essigsäure) erhalten habe, theilt jedoch weder Analysen, noch die Methode mit, wie er zu der Säure gelangt ist. Wie man sieht, weichen unsere Resultate von denen des Hrn. Jowett ab. Aber da wir die Zusammensetzung der Säure $C_9H_{12}O_5$ bzw. $C_9H_{14}O_6$ durch Analyse des Kaliumsalzes, des Silbersalzes, des Esters, und bei dem Oxydationsversuch mit Wasserstoffsuperoxyd auch des Baryumsalzes festgestellt haben, scheint es uns nicht unmöglich zu sein, dass bei dem geringen Unterschied im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt zwischen dem Monäthylester der Säure $C_7H_{10}O_4$ und dem Diäthylester der Säure $C_9H_{12}O_5$, Hr. Jowett dasselbe Product in Händen gehabt hat wie wir, ihm aber irrtümlich eine andere Zusammensetzung zugeschrieben hat:

Der Ester $C_9H_{14}O_4$ enthält 58.1 pCt C und 7.5 pCt. H.

» » $C_{12}H_{20}O_5$ » 59.0 » » » 8.2 » »

Denn wir haben den Siedepunkt des Diäthylesters bei 293° gefunden (Barometerstand 755 mm), während Hr. Jowett den Kochpunkt seines Monäthylesters zu 299° angiebt. Jedoch ist es selbstverständlich, dass wir diese Vermuthung nur unter aller Reserve aussprechen.

Dagegen erscheint es uns in hohem Maasse plausibel, dass die falschen Angaben von Hardy und Calmels, welche die Constitution

des Pilocarpins vollkommen aufgeklärt haben wollen, daher rühren, dass sie nicht nur mit nicht reinem Material gearbeitet haben, sondern dass sie die erhaltenen Products nicht vollständig durchanalysirt haben. Sie geben nämlich an, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Pyridintartronsäure, $C_5H_7N \cdot C(OH)(CO_2H)_2$, erhalten zu haben, von welcher sie Salze und den Diäthylester beschreiben. Eine solche Säure, die $C_5H_7NO_6$ zusammengesetzt ist, unterscheidet sich im Kohlenstoffgehalt nicht wesentlich von der Piluvinsäure, $C_9H_{14}O_6$, ebenso ist der Metallgehalt der Salze beider Säuren ziemlich der gleiche. Nicht zu erklären ist jedoch die Angabe, dass diese vermeintliche Pyridintartronsäure bei weiterer Oxydation in der Hitze Nicotinsäure, $C_5H_4N \cdot CO_2H$, liefere, deren Schmelzpunkt angegeben ist. Allein bei dem Fehlen irgend welchen Analysenmaterials in den verschiedenen Abhandlungen von Hardy und Calmels ist nicht zu erkennen, auf welche Weise sie die Bildung von Nicotinsäure festgestellt haben. Auch wir sind ja, wie in unserer ersten Mittheilung erwähnt ist, erst spät zu der Vermuthung gekommen, die Oxydationsproducts des Pilocarpins seien überhaupt stickstofffreie Verbindungen. Erwägt man, dass die meisten Salze und die Säuren selbst äusserst hygroskopische, spröde Harze sind, welche sich kaum mit Kupferoxyd mischen lassen, welche also der Ermittlung des Stickstoffgehalts nach Dumas grosse Schwierigkeit darbieten, so ist es leicht begreiflich, dass die HH. Hardy und Calmels es für überflüssig erachtet haben, die Menge des in ihren Substanzen enthaltenen Stickstoffs zu bestimmen.

Experimenteller Theil.

Die Versuche wurden sowohl mit freiem Pilocarpin, als auch mit salzsaurem Pilocarpin, welche beide von Merck bezogen worden waren, ausgeführt. Das freie Pilocarpin enthielt Spuren von Chloroform, welche stets durch Lösen der Base in Wasser und Abdampfen der Lösung entfernt wurden. Ob die Base neben dem eigentlichen Pilocarpin auch das leicht daraus entstehende sogenannte Isopilocarpin enthielt, wurde nicht weiter untersucht, weil für die Oxydationsversuche, welche wir angestellt haben, dieser Umstand völlig gleichgültig war.

I. Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit.

Zu einer 5-procentigen Lösung von freiem Pilocarpin wurde soviel einer $\frac{1}{2}$ -procentigen Lösung von Kaliumpermanganat in 3—4 Portionen hinzugesetzt, als 5 Atomen Sauerstoff für 1 Mol. der Base entspricht, und nachdem völlige Entfärbung eingetreten war, filtrirt, das Filtrat auf etwa 200 ccm verdampft, nochmals filtrirt und zur Trockne eingedampft. Da die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirte,

ging mit den Wasserdämpfen ein erheblicher Theil des Ammoniaks und des Methylamins fort. Der Rückstand wurde in absolutem Alkohol aufgenommen, vom zurückgebliebenen Kaliumpermanganat die Lösung filtrirt, nochmals verdampft und in absolutem Alkohol wiederum aufgenommen. Wie sich bei der weiteren Untersuchung herausstellte, enthält der Rückstand etwas Methylaminsalz, und es scheint der geringe Stickstoffgehalt desselben zum Theil durch diese Beimengung veranlasst zu sein. Deshalb wurde die alkoholische Lösung mit Aether versetzt und in verschiedenen Fractionen die Kaliumsalze gefällt, von denen in der ersten Fraction das Kalium bestimmt wurde, während die mittlere Fraction zur Darstellung des Silbersalzes benutzt wurde.

Das Kaliumsalz ist sehr leicht zerfließlich, ist schwer in absolutem Alkohol löslich und besitzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung $C_8H_{12}O_6K_2$, nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_6K_2$:

0.1624 g verloren bei 110° 0.0126 g und gaben 0.1012 g K_2SO_4 .

$C_8H_{12}K_2O_6$. Ber. K 27.66. Gef. K 27.93.

$C_8H_{10}K_2O_6$. Ber. K 29.55. Gef. K 30.29.

Das Silbersalz ist ein weißer Niederschlag, sehr empfindlich gegen Licht und Wärme. Obwohl es im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde, ist es doch nur als graues Pulver erhalten worden. Es zeigte die Zusammensetzung $C_8H_{12}Ag_2O_6$. Obwohl bei der qualitativen Untersuchung es als stickstofffrei erkannt wurde, ist doch der Versuch, die Menge des in ihm trotzdem möglicher Weise enthaltenen Stickstoffs nach der Methode von Dumas festzustellen, mit 0.2 g wiederholt und nicht ganz 0.7 ccm N, d. h. weniger als 0.4 pCt. erhalten worden. Ob diese winzige Menge Stickstoff einer geringen Verunreinigung der Substanz zuzuschreiben ist, mag dahingestellt bleiben.

0.2443 g Sbst.: 0.2060 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1803 g Sbst.: 0.1259 g AgCl.

$C_8H_{12}Ag_2O_6$. Ber. C 22.36, H 2.86, Ag 51.43.

Gef. » 23.00, » 3.42, » 52.55.

Der Aethylester wurde aus dem Kaliumsalz einer anderen Darstellung bereitet, indem 5 g Kaliumsalz in 50 g absolutem Alkohol gelöst, mit 6 g Bromäthyl versetzt und mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wurden. Die nach Zusatz von Aether vom Bromkalium abfiltrirte Flüssigkeit wurde vom Alkohol und Aether im Wasserbad befreit und im Vacuum destillirt. Der Ester siedet bei einem Druck von 26 mm bei $181-183^\circ$, bei gewöhnlichem Druck (755 mm) bei 293° . Der destillirte Ester besitzt die Zusammensetzung $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$.

0.2394 g Sbst.: 0.5208 g CO_2 , 0.1728 g H_2O .

$C_{12}H_{20}O_5$. Ber. C 59.02, H 8.20.

Gef. » 59.33, » 8.02.

II. Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

1.9 g Pilocarpin wurden in 50 ccm Wasser gelöst, 30 g verdünnte Schwefelsäure (1:5) hinzugesetzt und mit je 100 ccm einer 1-procentigen Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, bis nach 18-stündigem Stehen keine Entfärbung eingetreten war. Verbrauch wurden etwa 900 ccm. Nun wurde vom Braunstein filtrirt, das Filtrat mit Kali neutralisirt und eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen, und, da die Lösung auf Zusatz von Kali zu einer Probe sofort Methylamingeruch erkennen liess, alkalisch gemacht, die flüchtige Base abdestillirt, mit Schwefelsäure neutralisirt, verdampft und der Rückstand wieder in absolutem Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde mit Aether gefällt und der Niederschlag nochmals in Alkohol gelöst und mit Aether gefällt.

So wurde ein Salz erhalten, welches schon äusserlich mit dem Kaliumsalz der Säure $C_8H_{12}O_6$ sich identisch zeigte und durch Analyse als solches sichergestellt wurde.

0.1842 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0.1228 g K_2SO_4 .

$C_8H_{10}K_7O_6$. Ber. K 29.55. Gef. K 29.39.

In dem Alkohol-Aether blieb eine nicht unerhebliche Menge Salz gelöst, welches schwach stickstoffhaltig sich erwies. Wir hoffen, später seine Natur ermitteln zu können.

III. Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Freies Pilocarpin wurde mit der 9-fachen Menge 30-procentigem destillirtem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und mehrere Wochen stehen gelassen. Die Lösung reagirte nach dieser Zeit schwach sauer. Da beim Alkalisigmachen einer Probe sofort Ammoniak- und Methylamin-Geruch sich bemerkbar machte, wurde die Flüssigkeit mit Barytwasser versetzt, vom gefällten Barymsuperoxyd filtrirt, das Filtrat durch Kochen von flüchtigen Basen befreit, durch Ausziehen mit Chloroform eine kleine Menge unveränderten Pilocarpins entfernt und durch Kohlensäure der überschüssige Baryt beseitigt. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und aus der Lösung das Barymsalz der Säure mit Alkohol gefällt.

Das Barymsalz ist ein amorphes, weisses Pulver, ein wenig hygroskopisch. Es besitzt die Zusammensetzung $C_8H_{12}BaO_6$, verliert bei 110° kein Wasser, bei 180° nur $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

0.1830 g Sbst.: 0.1233 g $BaSO_4$. — 0.2040 g Sbst.: 0.2122 g CO_2 , 0.0765 g H_2O .

$C_8H_{12}BaO_6$. Ber. C 28.15, H 3.52, Ba 40.17.
Gef. » 28.37, » 4.16, » 39.60.

IV. Oxydation mit Chromsäure.

Erwärmt man eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Pilocarpinlösung mit Chromsäure auf dem Wasserbad, so tritt, ohne dass irgend welche Kohlensäureentwicklung bemerkbar wird, innerhalb einiger Stunden Grünfärbung ein, bis soviel Chromsäure verbraucht ist, dass auf jedes Mol. Pilocarpin drei Atome Sauerstoff kommen. Bei weiterem Zusatz von Chromsäure erhält man auch nach zehnstündigem Erwärmen keine reine Grünfärbung mehr. Auf 5 g Pilocarpin werden nicht ganz 5 g Chromsäureanhydrid verbraucht. Zu dem Reactionsproduct wurde eine Lösung von reinem Baryumhydroxyd bis zur deutlich alkalischen Reaction gesetzt, von dem Niederschlag (BaSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ und BaCrO_4) abfiltrirt, in das Filtrat etwas Kohlensäure eingeleitet, filtrirt, eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und mit absolutem Alkohol das Baryumsalz gefällt. Es ist ein amorpher, kaum hygroskopischer Niederschlag, der, lufttrocken analysirt, die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{Ba}$ zeigte.

0.2160 g Sbst.: 0.1247 g BaSO_4 . — 0.3604 g Sbst.: 0.4583 g CO_2 , 0.1565 g H_2O . — 0.3885 g Sbst.: 21.4 com N (22° , 758 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{Ba}$. Ber. C 33.76, H 3.58, N 7.16, Ba 35.04.
Gef. » 34.68, » 4.82, » 7.14, » 33.94.

Ein Versuch, aus dem Baryumsalz das unlösliche Silbersalz darzustellen und zu analysiren, scheiterte an der zu grossen Zersetzlichkeit des Silbersalzes.

Aus dem Baryumsalz wurde die freie Säure durch genaue Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure und Verdunstenlassen der Lösung als ein farbloses Gummi erhalten, welches unterhalb 100° schon schmilzt, äusserst leicht in Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether sich löst und die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

0.1816 g Sbst. verloren bei 100° 0.0116 g $\text{H}_2\text{O} = 6.39$, berechnet 6.57. — 0.1650 g der getrockneten Säure gaben 0.3076 g CO_2 , 0.1006 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. C 51.56, H 6.25.
Gef. » 50.84, » 6.77.

361. Carl Bülow: Ueber die Basicitätsdifferenz der beiden Amidogruppen substituierter Diamine. I. *m*-Toluyldiamin.

[Mittheilung aus dem Laborat. d. chem. Instituts der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 3. August.)

Während es vom chemischen Standpunkt aus von vornherein als selbstverständlich erscheint, dass die Basicität der beiden Amidogruppen des *o*-, *m*- und *p*-Diamidobenzols an sich die gleiche ist, bedarf es hingegen noch einer genaueren Untersuchung, um festzustellen, welchen Einfluss Qualität und Position von Atomen und Molekülen, die in den aromatischen Kern des Diamins eintreten, auf die beiden Amidogruppen ausüben. Es ist dabei Rücksicht zu nehmen, einerseits auf die Indifferenz und die Elektronegativität der Substituenten, und andererseits auf deren relative Stellung zu den zwei basischen Amidomolekülen.

Einzelne Thatsachen, welche sich in Bezug auf diese Fragen erörtern lassen, sind bekannt; so z. B. dass 1.2-Diamido-4-nitrobenzol eine einsäurige Base ist¹⁾, dass 1.2-Diamido-3.5-dinitrobenzol²⁾ Salze liefert, die durch Wasser in Säure und die freie Base gespalten werden, dass aus 1.3-Diamido-2.4.6-tribrombenzol³⁾ ein Hydrochlorat erhalten werden kann, welches schon an der Luft Chlorwasserstoff verliert, dass das zweisäurige Salz des 1.4-Diamido-2-nitrobenzols⁴⁾ beim Umkrystallisiren aus Wasser in das einsäurige übergeht, und dass die letztgenannte Base, in salzsaurer Lösung, selbst bei einem Ueberschuss von Natriumnitrit nicht eine Tetrazo-, sondern nur eine Diazo-Verbindung liefert. Erst wenn man diese mit einem »Componenten« zum Azofarbstoff zusammengelegt hat, tritt der basische Charakter der zweiten, bis dahin inactiven Amidogruppe wieder zu Tage, da sie sich nun, im Gegensatz zu vorher, äusserst leicht diazotiren lässt. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich ohne Weiteres, dass die genannten, in den Kern des Diamins eingeführten elektronegativen Atome oder Moleküle die Basicität der Amidogruppen mehr oder weniger stark beeinflussen. Die Frage aber, welche von beiden unter solchen Umständen die grösste Wandlung erlitten hat, ist bisher nur gestreift worden⁵⁾.

Als geeignetes Mittel, die Entscheidung darüber endgültig herbeizuführen, erschienen mir die 1.4-Diketone, wie Acetophenonaceton und Acetonylaceton⁶⁾ oder Diacetbernsteinsäureester⁷⁾, welche bekannt-

¹⁾ Gottlieb, Ann. d. Chem. 85, 27.

²⁾ Norton und Elliot, diese Berichte 11, 328.

³⁾ Amer. Chem. Journ. 18, 470.

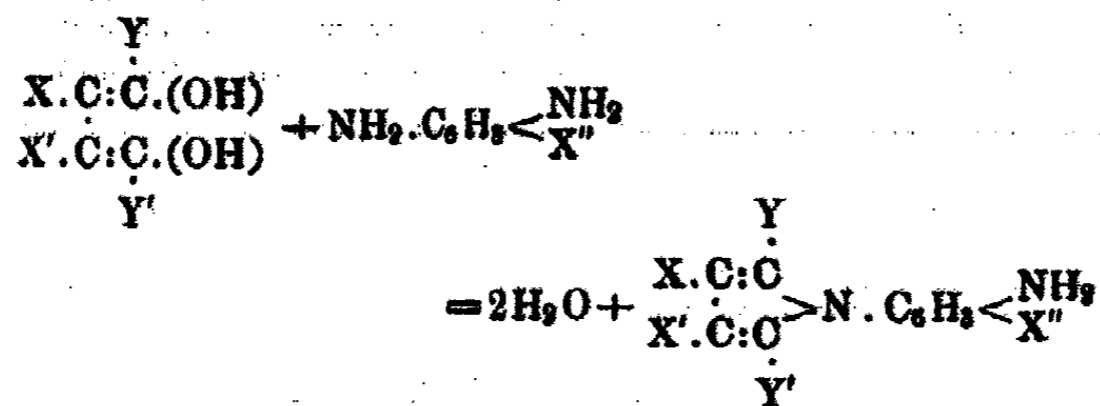
⁴⁾ Bülow und Mann, diese Berichte 30, 935.

⁵⁾ Bülow, diese Berichte 29, 2284.

⁶⁾ Paal, diese Berichte 18, 367 und 2254.

⁷⁾ Knorr, diese Berichte 17, 2869; 18, 1565.

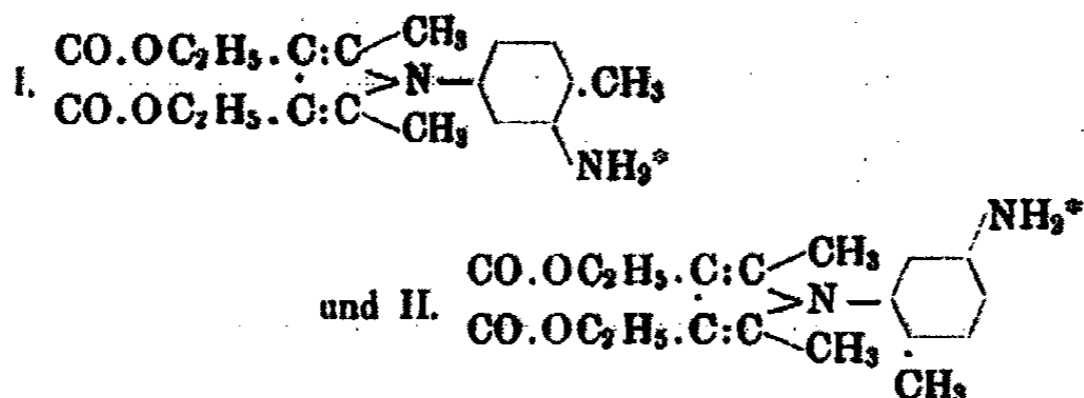
lich die Fähigkeit besitzen, sich unter geeigneten Bedingungen mit Aminen zu Pyrrolderivaten im Sinne der allgemeinen Gleichung:



zu vereinigen. Man muss nur die jedenfalls berechnete Annahme machen, dass die relativ stärkste basische Gruppe auch das energischste Reaktionsbestreben hat. Diese Annahme wird gestützt durch die Beobachtung, dass die nicht substituierten Basen, wie z. B. *p*-Phenylendiamin, selbst bei Anwendung von nur einem Molekül Diacetbernsteinsäureester auf ein Molekül des genannten Körpers, in guter Ausbeute diejenigen Condensationsproducte geben, welche durch Zusammentritt von 1 Molekül Base mit 2 Molekülen des angewandten 1,4-Diketons entstehen, während dem entgegen schon das gewöhnliche 1-monomethylsubstituierte 2,4-Diamidobenzol unter denselben Bedingungen nur ein Molekül aufnimmt¹⁾.

Zunächst habe ich das Verhalten des genannten *m*-Toluyldiamins einer Untersuchung unterzogen, aus welcher hervorgeht, dass die dem Methyl gegenüber liegende Amidogruppe zu allererst in Reaction tritt, und dass also umgekehrt die orthoständige Amidogruppe durch das Methyl in ihrer Actionsfähigkeit behindert wird. Nur auf einem Umwege kann man auch sie zum Eingriff in das 1,4-Diketon zwingen.

Den beiden stellungsisomeren Producten müssen, falls man die Base mit Diacetbernsteinsäureester condensirt, die Formelbilder I. und II.:

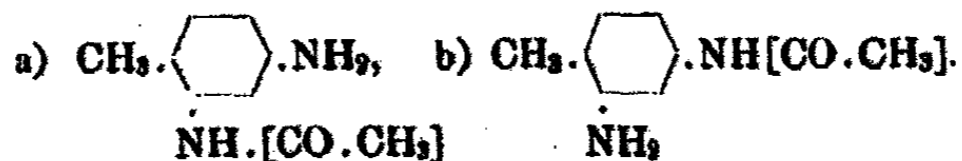


zukommen.

Der Beweis für die Richtigkeit jener Behauptung ergibt sich aus Folgendem: Durch die Untersuchungen von Wallach ist mit Sicherheit

¹⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 236, 303.

festgestellt worden, dass man zu zwei isomeren Monoacetyltoluylen-diaminen gelangen kann, wenn man, von dem *o*- oder *p*-Acettoluid ausgehend, die entsprechenden Nitrokörper erzeugt und dann reducirt. Aus Ersterem bildet sich die bei 140° schmelzende Verbindung a, aus Letzterem der bei 161° schmelzende Körper b.



a, in geeigneter Weise mit Diacethernsteinsäureester condensirt, muss das in der mit einem ° bezeichneten Amidogruppe acetylrte Product I., b den isomeren Körper II. liefern. I. hat den Schmp. 120–121°, derjenige von II. liegt um 40° höher, nämlich bei 160°. Hat man erst diese beiden Substanzen hergestellt, so lässt sich leicht ermitteln, in welcher Weise das aus dem freien Toluyldiamin und Diacethernsteinsäureester gewonnene Product zusammengesetzt ist, da man es nur zu acetyliren braucht und den Schmelzpunkt des Acetyl-derivates festzustellen hat, um einwandfrei zu entscheiden, welche der beiden Amidogruppen des *m*-Diamins in Reaction getreten ist.

Dabei hat sich dann das Resultat ergeben: Im 1-Methyl-2,4-diamidobenzol ist das dem Methyl gegenüber stehende Amid reactionsfähiger als das benachbarte.

Es steht mit einer Beobachtung Tiemann's¹⁾ in allerbestem Einklang. Er erhielt nämlich durch längeres Kochen von 1 Mol.-Gew. *m*-Toluyldiamin mit etwas weniger als 2 Mol.-Gew. Eisessig, dem eine geringe Menge Wasser zugesetzt worden war, ganz überwiegend das in *p*-Stellung acetylrte Product. Auch diese Erscheinung lässt sich ungezwungen nur durch die Annahme erklären, dass gerade die mit Eisessig in Reaction tretende Amidogruppe, im Vergleich zur zweiten, weit activer ist, und das muss im letzten Grunde auf den Einfluss des para- bzw. ortho-ständigen Methyls zurückgeführt werden.

Und noch ein dritter, leicht durchführbarer Versuch liefert ein ebenso zu erklärendes Resultat. Diacetylrte und substituirte Diamine müssen bei der Verseifung mit Alkalien diejenige Acetylgruppe am leichtesten verlieren, welche an dem weniger basischen Amid sitzt. Diese zunächst rein theoretisch construirte Forderung fand ihre Bestätigung in der schon früher von Koch²⁾ gemachten Beobachtung, dass das symmetrisch diacetylrte 1-Methyl-2,4-diamidobenzol durch Behandlung mit 1 Mol.-Gew. Aetznatron vollkommen im Sinne dieser Annahme gespalten wird, da als einziges fassbares, monoacetylrtes

¹⁾ Tiemann, diese Berichte 3, 221.

²⁾ Koch, Ann. d. Chem. 153, 132.

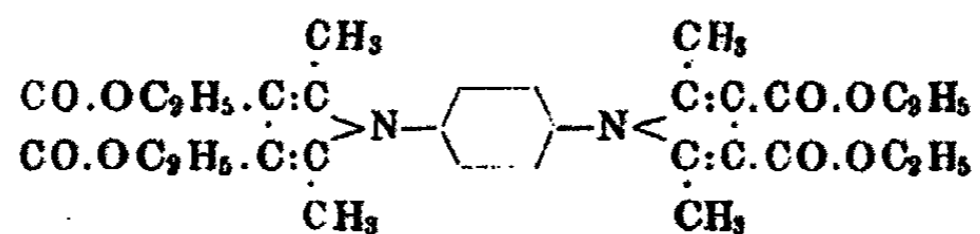
Product das oben formulirte, bei 161° schmelzende Derivat b erhalten werden konnte.

Ob noch andere Methoden, wie z. B. die Einwirkung von Salpetriger- oder Cyan-Säure und deren Abkömmlinge zur Entscheidung der angeregten Frage herangezogen werden können, soll eine weitere systematische Untersuchung erweisen.

Experimenteller Theil.

Diacetbernsteinsäureester und *p*-Phenylendiamin.

5 g Diacetbernsteinsäureester (1 Mol.), 2.2 g *p*-Phenylendiamin (1 Mol.) und 40 ccm Eisessig werden unter Zusatz von 10 ccm Wasser eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Dann fügt man 50 ccm Wasser hinzu, kocht nochmals 2 Stunden am Rückflusskühler und lässt langsam erkalten. Man erhält so eine blättrig-krySTALLIISCHE Abscheidung, die, filtrirt und aus verdünntem Alkohol umgelöst, fein weisse Schuppen ergibt, welche bei 172–173° schmelzen. Die Verbrennung zeigt, dass trotz Anwendung äquimolekularer Mengen sich zwei Moleküle Diacetbernsteinsäureester mit nur einem Molekül *p*-Phenylendiamin vereinigt haben, dass demgemäss der Verbindung die Formel



zukommen muss.

Sie soll bezeichnet werden als *p*-Phenylen-dis[2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester].

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Essigsäure und Benzol, löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff und schwer löslich in Ligroin, weshalb sie durch letzteres aus Benzol krystallinisch abgeschieden werden kann. Von concentrirter Salzsäure wird der Ester leicht aufgenommen, aus dieser Lösung aber schon durch geringen Wasserzusatz wieder abgeschieden. Er giebt die Fichten-spahnreaction nicht.

0.1471 g Sbst.: 0.3502 g CO₂, 0.0906 g H₂O. — 0.1488 g Sbst.: 0.3554 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.2255 g Sbst.: 10.7 ccm N (19°, 743 mm).

C₃₀H₃₆O₈N₂. Ber. C 65.03, H 6.50, N 5.07.
Gef. » 64.88, 65.14, » 6.87, 6.85, » 5.33.

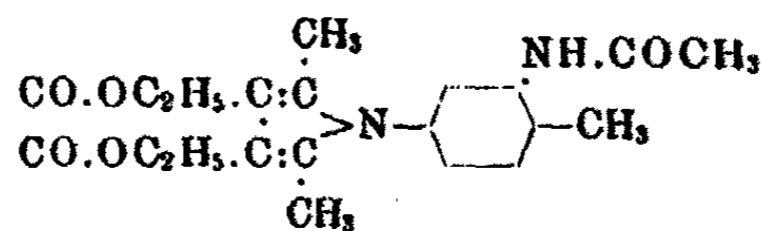
Diacetbernsteinsäureester und *o*-Acetyl-*m*-toluylendiamin (CH₃:NH.CO.CH₃:NH₂ = 1:2:4).

o-Acet-*m*-toluylendiamin vom Schmp. 141° wurde nach den Angaben Wallach's¹⁾ aus dem von Nölting und Collin²⁾ hergestellten, bei 107° schmelzenden *o*-Amido-*p*-nitrotoluol, durch Acetylieren des Letzteren und Reduction des entstandenen *o*-Amidoacet-*p*-nitrotoluols mittels Eisen und wenig Essigsäure (10 pCt. der Theorie genügen) gewonnen.

Zur Erzielung guter Ausbeuten empfiehlt es sich, die Reduction in einer eisernen Schale vorzunehmen, für gute Rührung zu sorgen und gehörig zu verdünnen.

Kocht man 5 g Diacetbernsteinsäureester und 3.2 g *o*-Acetyl-*m*-toluylendiamin mit 40 ccm Eisessig und 20 ccm Wasser 5 Stunden lang am Rückflusskühler, so erhält man beim Verdünnen der essigsauren Lösung das Condensationsproduct zunächst als ein nur schwierig in der Kälte krystallisirendes Oel, welches häufig erst nach tagelangem Stehen im Eisschrank erstarrt.

Hat man aber einmal das feste Product in Händen, so lässt es sich nun aus Alkohol in der Weise leicht umkrystallisiren, dass man zur kalten Lösung äusserst vorsichtig bis zur eben beginnenden Trübung so viel Wasser hinzufügt, dass nach Zusatz von einem oder zwei Tropfen absoluten Alkohols wieder eine klare Lösung entsteht. Impft man nun mit einem Krystall und lässt stehen, so erhält man das Condensationsproduct in rein weissen Nadeln vom Schmp. 120—121°. Ihm muss die Constitutionsformel:



zukommen.

1-[4-Methyl-3-acetylamidophenyl]2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester ist ausser in Alkohol äusserst leicht löslich in Aceton, Essigester, Eisessig, Benzol und Chloroform, löslich in Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in Aether und sehr schwer löslich in Ligroin, weshalb er auch aus Benzol leicht durch Zusatz des Letzteren krystallinisch abgeschieden werden kann. Von concentrirter Salzsäure wird das Pyrrolderivat leicht aufgenommen und durch Verdünnen mit Wasser wieder, zunächst meist ölig, abgeschieden. Es zeigt die Fichtenspahnreaction nicht.

0.1084 g Sbst.: 0.2582 g CO₂, 0.0719 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 0.3793 g CO₂, 0.0981 g H₂O.

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 234, 360.

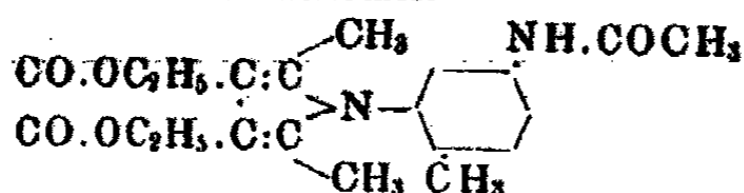
²⁾ Nölting und Collin, diese Berichte 17, 265, 268.

$C_{21}H_{26}O_5N_2$. Ber. C 65.15, H 6.74.
Gef. » 64.96, 64.91, » 7.42, 6.84.

Diacetbernsteinsäureester und *p*-Acetyl-*m*-toluylendiamin ($CH_3:NH_2:NH.COCH_3=1:2:4$).

Das bei 161° schmelzende *p*-Acetyl-*m*-toluylendiamin wurde nach Schiff und Ostrogovich¹⁾ durch 15-stündiges Kochen von 15 g *m*-Toluylendiamin mit 12 g Eisessig und 3 g Wasser unter Rückfluss gewonnen. Da nach dieser Methode von dem isomeren *o*-Acetyl-*m*-toluylendiamin keine fassbaren Mengen entstehen, so weist diese Thatsache, wie erwähnt, an sich schon auf die stärkere Basicität der paraständigen NH_2 -Gruppe, gegenüber der orthoständigen, hin.

Die Condensation der Base mit Diacetbernsteinsäureester zum Pyrrolderivat der Constitutionsformel:



geht in derselben Weise vor sich wie bei dem vorstehenden Stellungs-isomeren. Es wurden also angewandt 5 g Diacetbernsteinsäureester, 3.2 g *p*-Acetyl-*m*-toluylendiamin, 40 ccm Eisessig, 20 ccm Wasser und 5 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Ausbeute an reinem, umkrystallisiertem Product vom Schmp. 160°: 5.5 g, vollkommen frei von dem fast gleich schmelzenden monoacetylierten Diamin, da sich das Präparat gegen salpetrige Säure in Gegensatz zu jenem durchaus indifferent verhält.

Der 1-[2-Methyl-5-acetylamidophenyl]-2.3-dimethylpyrroldicarbon-säureester löst sich mit Leichtigkeit, wie die stellungsisomere Verbindung, in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, Benzol und Chloroform, gut in Schwefelkohlenstoff, schwierig in Aether und sehr schwer in Ligroin, wird spielend leicht von concentrirter Salzsäure aufgenommen, aus dieser Lösung aber ebenso leicht durch Wasserzusatz ausgefällt, und giebt wie die vorhergehenden die Fichtenspahnreaction nicht.

0.1348 g Sbst.: 0.3207 g CO_2 , 0.0873 g H_2O .

$C_{21}H_{26}O_5N_2$. Ber. C 65.15, H 6.74, N 7.26.
Gef. » 64.88, » 7.2.

Acetylierung des Condensationsproductes von Diacetbernsteinsäureester und *m*-Toluylendiamin ($CH_3:NH_2:NH_2=1:2:4$).

Das Condensationsproduct von 1 Mol. Diacetbernsteinsäureester und 1 Mol. Toluylendiamin ist bereits von Knorr²⁾ hergestellt worden, ohne dass ihm eine definitive Constitutionsformel beigelegt wurde. Da

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 371.

²⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 236, 311.

man nun aber aus ihm durch Acetylierung zu dem bei 120 — 121° schmelzenden Körper gelangt, so ist es nach der im allgemeinen Theil gegebenen Formel I zusammengesetzt. Man erhält das Acetylproduct am besten durch 1-stündiges Kochen des *m*-Amido-(1)-tolyl-(2.5)-dimethylpyrrol-(3.4)-dicarbonsäureesters mit der 15-fachen Menge Eisessig, dem einige Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt werden. Das zunächst als Oel durch Wasserzusatz ausgefällte Präparat wird dann zur Reinigung, wie oben angegeben, aufgearbeitet und besitzt nun alle dort erwähnten Eigenschaften.

0.1261 g Sbst.: 0.3005 g CO₂, 0.0787 g H₂O.

C₂₁H₂₅O₅N₂. Ber. C 65.15, H 6.74.

Gef. » 64.99, » 6.98.

Die Untersuchung der Basicitätsdifferenz der beiden Amidogruppen substituierter Diamine und ähnlicher, mit dieser Frage zusammenhängenden Körper wird fortgesetzt. Es sollen zunächst nach dieser Richtung 2.3-, 2.5-, 2.6- und 3.4-Toluyldiamin untersucht werden.

382. Emil Fischer: Spaltung racemischer Aminosäuren in die optisch activen Componenten. III.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 4. August.)

Die Spaltung der Benzoylverbindungen durch Alkaloide, welche bisher bei dem racemischen Alanin, Tyrosin, der Glutamin- und Asparagin-Säure ausgeführt wurde, gelingt auch beim racemischen Leucin. Mit Hilfe des Cinchoninsalzes erhält man die in alkalischer Lösung linksdrehende Form in reinem Zustande, und das rechtsdrehende Isomere lässt sich ebenfalls völlig rein durch das Chinidinsalz gewinnen. Grössere Schwierigkeiten bietet die Verwandlung der Benzoylkörper in die entsprechenden activen Leucine. Dieselben werden verhältnissmässig schwer hydrolysiert, am besten gelingt dies noch durch Kochen mit der hundertfachen Menge 10-procentiger Salzsäure. Aber dabei findet eine theilweise Racemisirung statt; den so hergestellten activen Leucinen waren nach der optischen Untersuchung 4—10 pCt. Racemkörper beigemischt. Wenn es somit auch nicht gelang, die activen Basen ganz rein auf synthetischem Wege darzustellen, so ist das Resultat immerhin beachtenswerth, da man bisher das in der Natur so weit verbreitete, in wässriger Lösung linksdrehende Leucin synthetisch überhaupt nicht darstellen konnte

und den optischen Antipoden aus dem Racemkörper nur durch Pilzgährung erhalten hat¹⁾.

Die Neigung zur Racemisirung scheint beim Leucin überhaupt grösser zu sein, als bei den meisten übrigen Aminosäuren. Das zeigte sich auch bei der Benzoylirung, wo bei Anwendung freier Natronlauge leicht eine partielle Racemisirung eintritt. Das Leucin nähert sich also in dieser Beziehung der Glutaminsäure²⁾.

Die Benzoylderivate des Leucins sind so schön krystallisierte und durch ihre physikalischen Eigenschaften so scharf definierte Producte, dass sie eine willkommene Gelegenheit boten, das natürliche Leucin mit den synthetischen Aminocaprinsäuren zu vergleichen.

Bekanntlich haben E. Schulze und Likiernik vor 9 Jahren³⁾ nachgewiesen, dass das durch Erhitzen mit Baryhydrat racemisierte natürliche Leucin mit der aus Isovaleraldehyd synthetisch erhaltenen α -Aminoisobutyllessigsäure,



identisch ist, und durch Vergährung der Letzteren mit Schimmelpilzen gelang es ihnen ferner, den optischen Antipoden des natürlichen Leucins zu gewinnen. Ihre Resultate werden durch die Untersuchung der Benzoylverbindungen bestätigt. Denn sowohl die racemischen wie die optisch activen Benzoylkörper, welche einerseits aus dem natürlichen Leucin des thierischen Horns oder Caseins und andererseits aus synthetischer α -Aminoisobutyllessigsäure dargestellt waren, zeigten völlig gleiche Eigenschaften. Zu demselben Resultat führte schliesslich noch die Vergleichung der beiden racemischen Benzolsulfoverbindungen. Andererseits gab die normale α -Aminocaprinsäure ein Monobenzoylderivat, welches nicht allein durch den niedrigeren Schmelzpunkt (Unterschied 7°), sondern auch durch die Salze mit activen Basen, welche z. Z. von Hrn. Hagenbach genauer untersucht werden, von dem *r*-Benzoylleucin scharf unterschieden ist. Eine noch grössere Differenz (21°) zeigte sich bei den Schmelzpunkten der Benzolsulfoverbindungen.

In den chemischen Lehrbüchern findet man trotz der Arbeit von Schulze die normale α -Aminocaprinsäure noch immer als Leucin bezeichnet. Da diese Gewohnheit nur zu Verwechslungen führt, und da bisher die normale α -Aminocaprinsäure überhaupt noch nicht mit Sicherheit in der Natur aufgefunden worden ist, so wird es sich empfehlen, den Namen Leucin nur für die Isoverbindung:



zu benutzen.

¹⁾ E. Schulze und Bosshard, Zeitschr. für physiolog. Chem. 10, 138.

²⁾ E. Fischer, diese Berichte 32, 2466. ³⁾ Diese Berichte 24, 669.

Darstellung des racemischen Leucins.

Trotz der vielen, über diesen Gegenstand gemachten Angaben halte ich die Mittheilung meiner Erfahrungen nicht für überflüssig, weil sich daraus Vortheile für die Praxis ergeben haben.

Um das racemische Leucin aus der natürlichen activen Base zu gewinnen, haben E. Schulze und Bosshard¹⁾ dieselbe mit Barytwasser drei Tage lang auf 150–160° erhitzt. Da das racemische Product leichter krystallisirt, so empfiehlt es sich, für solche Versuche das rohe Leucin, wie es nach dem üblichen Verfahren aus Horn gewonnen wird, zu verwenden. Bekanntlich enthält dieses Präparat aber als Verunreinigung einen schwefelhaltigen Körper, der gewöhnlich durch Kochen mit Alkali und Bleioxyd entfernt wird. Dasselbe erreicht man mit Bleioxyd allein bei 165°, und gleichzeitig findet dann die Racemisirung des Leucins statt. Daraus ergibt sich folgendes Verfahren für die Darstellung des *r*-Leucins aus natürlichem Rohmaterial:

40 g eines schwefelhaltigen und noch braun gefärbten Rohleucins werden in 600 ccm heissem Wasser gelöst und mit 40 g gelbem Bleioxyd im Autoclaven 7 Stunden auf 165° erhitzt. Die übel riechende, braune Flüssigkeit wird heiss abfiltrirt, der Rückstand noch mehrmals mit Wasser ausgekocht, das vereinigte Filtrat in der Wärme mit Schwefelwasserstoff entbleit und verdampft. Enthält das Rohleucin noch Tyrosin, so ist es nöthig, den Rückstand mit siedendem, 25-procentigem Alkohol auszulaugen, in welchem Tyrosin sehr schwer löslich ist. Die Flüssigkeit wird durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und so lange in der Wärme mit absolutem Alkohol versetzt, bis die Krystallisation des racemischen Leucins beginnt. Dasselbe scheidet sich in stark glänzenden Blättchen ab, welche meist zu Büscheln vereinigt sind.

Bei der Qualität unseres Rohleucins betrug die Ausbeute 25 g. Das Product war optisch völlig inactiv und gab folgende Zahlen:

0.2013 g Sbst.: 0.4040 g CO₂, 0.1796 g H₂O.

C₆H₁₃NO₂. Ber. C 54.96, H 9.92.

Gef. » 54.73, » 9.92.

Viel bequemer ist die synthetische Darstellung des *r*-Leucins. Sie wurde im Wesentlichen nach der letzten Vorschrift von Schulze und Likiernik²⁾, welche wieder auf den älteren Angaben von Hüfner und Limpricht beruht, ausgeführt, dabei aber die unbequeme Zerlegung der Hydrochlorate mit Bleioxyd in folgender Weise umgangen:

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 10, 135.

²⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 17, 513.

Aus dem durch Eindampfen der salzsauren Lösung gewonnenen Gemisch von Chlorammonium und salzsaurem Leucin lässt sich das Letztere leicht mit warmem Alkohol auslaugen. Versetzt man dann die alkoholische Flüssigkeit mit concentrirtem Ammoniak in geringem Ueberschuss und wäscht den hierbei entstandenen Niederschlag nach dem Abfiltriren mit kleinen Mengen kalten Wassers, bis das Chlorammonium entfernt ist, so bleibt nahezu reines Leucin zurück. Aus 250 g Valeraldehyd, der durch einmalige Fractionirung des käuflichen Productes hergestellt war, wurden so 160 g *r*-Leucin erhalten. Zur völligen Reinigung wird die Aminosäure in heissem Wasser gelöst und durch Zusatz von 1–2 Volumina Alkohol wieder abgeschieden.

Die viel geringere Löslichkeit in Wasser, welche das Präparat im Vergleich zu den activen Formen zeigt, spricht entschieden für die Annahme, dass es ein wahrer Racemkörper ist. Dagegen besteht im Schmelzpunkt von activer und inactiver Form kaum ein Unterschied; derselbe wurde im geschlossenen Capillarrohr und beim raschen Erhitzen nahezu constant bei 293–295° (corr.) beobachtet. Dabei findet aber Zersetzung und Gasentwicklung statt. Das ist der Grund, warum beim langsamen Erhitzen die Schmelzung schon bei niedrigerer Temperatur eintritt, dann aber viel stärker variirt. So beobachtete Cohn¹⁾ ebenfalls in geschlossenem Capillarrohr 275–276°. Die älteren Angaben über den Schmelzpunkt des Leucins, 170°, sind jedenfalls unrichtig.

r-Benzoylleucin.

Ein Benzoylleucin ist bereits von Destrem²⁾ durch Erhitzen von Leucin mit Benzoesäure auf 200° erhalten worden, neben Leucinimid. Leider fehlt die Angabe über den Schmelzpunkt, und da Destrem auch nicht mittheilt, ob er natürliches actives Leucin oder synthetisches racemisches Product verwandt hat, so ist der Vergleich mit den nachfolgenden Körpern nicht möglich.

Für die Darstellung des *r*-Benzoylleucins diente das bei den Aminosäuren meist recht vortheilhafte Verfahren der Benzoylirung mit einem grossen Ueberschuss von Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumbicarbonat.

20 g *r*-Leucin wurden in 153 ccm (1 Mol.) Normalnatronlauge und 400 ccm Wasser gelöst, hierzu 76 g Natriumbicarbonat gegeben und 64 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Nach jedesmaligem Zusatz des Chlorids wurde heftig geschüttelt, bis der Geruch verschwunden war. Die Operation dauerte 4 Stdn. Zum Schluss war die Flüssigkeit durch eine geringe Menge eines Oeles

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 20, 205.

²⁾ Bull. soc. chim. [2], 80, 481 (1878).

getrübt. Sie wurde deshalb mit wenig Thierkohle geschüttelt, filtrirt, mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und der Krystallbrei, nach zweistündigem Stehen in Eis, filtrirt. Das Gemisch von Benzoesäure und Benzoylleucin blieb in dünner Schicht ausgebreitet an der Luft liegen, bis es trocken war, und wurde dann zur Entfernung der Benzoesäure wiederholt mit grösseren Mengen Ligroin (Sdp. 65–72°) ausgekocht. Der Rückstand löste sich in etwa 20 Theilen warmem Aether, und als die durch Eindampfen etwas concentrirte Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit warmem Ligroin versetzt war, schied sich beim Abkühlen das Benzoylleucin in farblosen, rhombenähnlichen Platten oder kurzen, zu Drusen vereinigten Prismen ab.

Die Ausbeute an diesem reinen Product betrug 70–75 pCt. der Theorie. Der Verlust ist zum Theil durch die merkliche Löslichkeit des Körpers in heissem Ligroin bedingt. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 110° nicht mehr an Gewicht.

0.2019 g Sbst.: 0.4896 g CO₂, 0.1347 g H₂O. — 0.2204 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₃H₁₇NO₃. Ber. C 66.38, H 7.23, N 5.96.

Gef. » 66.18, » 7.41, » 6.23.

Das *r*-Benzoylleucin schmilzt bei 135–139° (137–141° corr.), d. i. 34° höher als die activen Componenten. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, in der Siedehitze verlangt es etwa 200 Theile davon. Beim Abkühlen der wässrigen Lösung scheidet es sich zuerst als Oeltropfen ab, welche nach einiger Zeit zu feinen Nadeln oder Blättchen erstarren. Durch Alkohol wird es schon in der Kälte leicht gelöst, ähnlich verhält es sich gegen Aether, Essigester, Aceton, Chloroform und Eisessig. Es krystallisirt aus allen diesen Flüssigkeiten in der Regel in Blättchen, welche häufig sechseckig ausgebildet sind. Als ausgesprochene Säure löst es sich auch leicht in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten. Kupfer- und Blei-Salz sind in Wasser sehr schwer lösliche, feinkörnige Niederschläge; leichter löslich ist das Silbersalz, welches aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirt.

Die Hauptmenge des *r*-Benzoylleucins, welches für die nachfolgenden Versuche diente, war aus synthetischem Leucin gewonnen, zum Vergleich wurde aber auch eine andere Probe aus dem racemisirten, natürlichen Product bereitet. Ein Unterschied zwischen beiden Präparaten in Bezug auf Schmelzpunkt oder die anderen, oben geschilderten Eigenschaften war nicht zu bemerken.

0.2007 g Sbst.: 0.4863 g CO₂, 0.1316 g H₂O. — 0.2777 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₃H₁₇NO₃. Ber. C 66.38, H 7.23, N 5.96.

Gef. » 66.03, » 7.28, » 6.03.

Da ferner die Spaltung in die optisch-activen Componenten mit beiden Producten ganz das gleiche Resultat gab, so glaube ich, ihre Identität gewährleisten zu können.

Benzoyl-*d*-Leucin.

Mit obigem Namen bezeichne ich die in alkalischer Lösung linksdrehende Form des Benzoylleucins, denn sie entspricht derjenigen Form des Leucins, welche in wässriger Lösung nach rechts dreht und deswegen schon in dem Buche von Landolt: »Das optische Drehungsvermögen«, *d*-Leucin genannt wird. Für die praktische Unterscheidung vom natürlichen *l*-Leucin wird man allerdings nicht die wässrige Lösung, welche nur schwach dreht, sondern die salzsaure oder die alkalische Lösung benutzen, und da ist zu beachten, dass diese beiden Lösungen bei der *d*-Verbindung nach links drehen.

Für die Gewinnung des Benzoyl-*d*-Leucins aus dem racemischen Product diene, wie schon erwähnt, das Cinchoninsalz.

30 g *r*-Benzoylleucin und 37.7 g Cinchonin (gleiche Moleküle) werden fein zerrieben und in 3 L siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheidet sich zunächst eine kleine Menge des Salzes als zähe Masse ab, dann aber folgen feine, farblose Nadeln. Ihre Menge beträgt nach zwölfstündigem Stehen etwa 25 g. Aus der Mutterlauge gewinnt man noch 5 g, sodass die Gesamtausbeute 88 pCt. der Theorie beträgt. Zur Reinigung wird das Salz aus 100 Theilen siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei die erste Krystallisation, welche ungefähr 60 pCt. des gelösten Salzes beträgt, ganz rein ist, während aus der Mutterlauge noch etwa 25 pCt. weniger reines Material erhalten werden.

Das Salz bildet farblose, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche nicht ganz scharf bei 85° schmelzen. Aus verdünnter Lösung scheidet es sich manchmal bei längerem Stehen in grossen, rautenförmigen Blättern oder Prismen ab. In heissem Alkohol ist es sehr leicht löslich und krystallisirt beim Abkühlen in biegsamen Nadeln. Von Aether wird es etwa ebenso leicht, wie von heissem Wasser gelöst.

Zur Gewinnung des Benzoylleucins werden 20 g fein gepulvertes Salz in 500 ccm Wasser suspendirt, mit 50 ccm Normalalkali versetzt und auf dem Wasserbade unter kräftigem Schütteln digerirt, bis vom ursprünglichen Salz nichts mehr zu bemerken ist. Man lässt erkalten, filtrirt vom Cinchonin, fügt zur Mutterlauge 54 ccm Normal-salzsäure und verdampft im Vacuum auf etwa 40 ccm. Dabei fällt das Benzoylleucin grösstentheils als harzige Masse aus. Dasselbe wird ausgeäthert, die ätherische Lösung concentrirt und bis zur Trübung mit Ligroin versetzt. Beim völligen Erkalten scheidet sich in der Regel ein dickes Oel ab, das bei starker Abkühlung in einer

Kältemischung und beim häufigen Reiben nach ein bis zwei Tagen krystallisirt. Ist man einmal im Besitz der Krystalle, so kann man weitere Krystallisationen durch Impfen ausserordentlich beschleunigen. Die kurzen, derben Prismen enthalten $\frac{1}{2}$ Mol. Krystalläther, welcher durch zweistündiges Erwärmen im Vacuum auf 50° bestimmt wurde.

1.4576 g Sbst. verloren 0.1862 g an Gewicht.

$C_{13}H_{17}NO_3 + \frac{1}{2} C_4H_{10}O$. Ber. $C_{13}H_{10}O$ 13.60. Gef. $C_4H_{10}O$ 12.77.

Bei gewöhnlicher Temperatur entweicht der Aether auch im Vacuum nur unvollständig. Die ätherhaltige Substanz schmilzt unscharf gegen 60° , die ätherfreie Verbindung bei $104 - 106^{\circ}$ ($105 - 107^{\circ}$ corr.). Letztere lässt sich auch direct aus der Lösung in Aether-Ligroin durch Einimpfen von ätherfreien Krystallen gewinnen. Zur Lösung bedarf die Verbindung ungefähr 120 Theile kochendes Wasser; beim Erkalten fällt sie daraus zunächst als Oel, das jedoch bald zu kurzen, dicken Prismen erstarrt.

Die vom Aether befreite Substanz gab folgende Zahlen:

0.2003 g Sbst.: 0.4864 g CO_2 , 0.1324 g H_2O . — 0.2436 g Sbst.: 12.8 ccm N (17° , 760 mm).

$C_{13}H_{17}NO_3$. Ber. C 66.38, H 7.23, N 5.96.

Gef. » 66.23, » 7.34, » 6.10.

Für die optische Untersuchung diente eine wässrige Lösung, welche etwas mehr als die für ein Molekül berechnete Menge Normalkalilauge enthielt.

0.9924 g Benzoylleucin, 6 ccm Normalkalilauge, 11.7805 g Lösung, mit hin Procentgehalt 8.46. Spec. Gewicht 1.036. Temperatur 20° . Drehung im Zweidecimeterrohr bei Natriumlicht -1.12° . Daraus spezifische Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -6.39^{\circ}$ (in alkalischer Lösung).

Ein anderes Präparat, welches aus 4-mal umkrystallisirtem Cinchoninsalz dargestellt war, gab $[\alpha]_D^{20} = -6.44^{\circ}$ ($\rho = 9.57$).

d-Leucin.

Erhitzt man die Benzoylverbindung mit der hundertfachen Menge 10-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler, so tritt nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. völlige Lösung des geschmolzenen Benzoylkörpers ein, und nach 7 Stdn. ist die Hydrolyse beendet. Die Flüssigkeit wurde im Vacuum auf den zwanzigsten Theil eingedampft, dann zur völligen Entfernung der Benzoesäure mehrmals ausgeäthert und nun wieder im Vacuum zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende, salzsaure Leucin wurde in der üblichen Weise durch Kochen der wässrigen Lösung mit gelbem Bleioxyd entchlort, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und die Mutterlauge verdampft, bis der grösste Theil des Leucins auskrystallisirt war. Die abfiltrirte Masse wurde wieder in heissem Wasser gelöst und durch Verdampfen in zwei

Krystallfractionen zerlegt. Für die optische Untersuchung diente die etwa 5-procentige Lösung in 21-procentiger Salzsäure. Bestimmung I wurde mit der ersten, Bestimmung II mit der zweiten Fraction ausgeführt.

I. 0.4275 g Leucin, 9.1492 g Lösung, mithin Procentgehalt 4.67. Spec. Gewicht 1.10. Temperatur 20°. Drehung im Decimeterrohr bei Natriumlicht -0.82° . Mithin spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -16.00^\circ$.

II. 0.4320 g Leucin, 9.1282 g Lösung, mithin Procentgehalt 4.73. Spec. Gewicht 1.10. Temperatur 20°. Drehung im Decimeterrohr bei weissen Licht -0.88° . Mithin spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -16.91^\circ$.

Da Schulze bei wiederholten Bestimmungen für das natürliche Leucin unter denselben Bedingungen $17.3-17.5^\circ$ fand, so war die eine Krystallisation fast rein, die andere enthielt noch 7-8 pCt. der inactiven Verbindung. Wie schon früher bemerkt, ist es nicht gelungen, die Racemisirung gänzlich zu vermeiden. Im Uebrigen zeigte das Präparat ganz die Eigenschaften des Leucins und die Analyse gab stimmende Zahlen:

0.2013 g Sbst.: 0.4082 g CO_2 , 0.1785 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 54.96, H 9.92.

Gef. » 54.63, » 9.85.

Das α -Leucin ist bisher nur von Schulze und Bosshard¹⁾ durch partielle Vergäherung des inactiven Körpers mit *Penicillium glaucum* dargestellt worden. Ihr Verfahren dauert zwar länger, erfordert aber viel weniger Arbeit und ist deshalb für die praktische Gewinnung des Körpers gewiss vorzuziehen, zumal man so auch das Präparat ganz frei von inactiven Körpern erhalten kann.

Für obige Versuche wurde hauptsächlich γ -Benzoylleucin aus synthetischem Leucin verwendet; die ganze Spaltung wurde aber in einem Falle auch mit einem Präparat durchgeführt, welches aus Horn dargestellt und durch Erhitzen mit Bleioxyd auf 165° racemisirt war. Das Resultat war genau das gleiche. Die Krystalle enthielten ebenfalls $\frac{1}{2}$ Mol. Krystalläther.

0.8253 g Sbst. verloren 0.1136 g an Gewicht.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 13.60. Gef. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 13.76.

0.6554 g Sbst., 4 ccm Normalkalilauge, Gewicht der Lösung 7.0150 g, mithin Procentgehalt 9.34. Temperatur 20°. Spec. Gewicht 1.040. Drehung bei Natriumlicht im Decimeterrohr -0.62° . Mithin spezifische Drehung

$[\alpha]_D^{20} = -6.33^\circ$.

Benzoyl-*l*-Leucin.

Zur Gewinnung desselben dienen die ersten Mutterlauge von Cinchoninsalz des optischen Isomeren. Sie werden zunächst mit einem kleinen Ueberschuss von Normalkalilauge zur Fällung des

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, 134.

Cinchonins versetzt, dann das Filtrat mit Normalsalzsäure schwach übersättigt. Lässt man jetzt die Flüssigkeit 12 Stunden stehen, so scheidet sich das noch in Lösung befindliche racemische Benzoylleucin, welches namentlich in kaltem Wasser viel schwerer löslich ist als die active Form, zum grössten Theile ab. Seine Menge beträgt etwa 20 pCt. des angewandten Racemkörpers. Die Mutterlauge wird im Vacuum stark eingedampft, bis der grösste Theil des Benzoyl-*l*-Leucins abgeschieden ist. Man giesst dann den Rest der Flüssigkeit weg, löst das abgeschiedene Harz in wenig Alkali und fällt wieder in der Kälte mit Säure; nach kurzer Zeit erstarrt der Niederschlag krystallinisch. Zur völligen Reinigung wird das Product in das Chinidinsalz verwandelt.

Zu dem Zweck werden 16 g Benzoylleucin mit 25 g der krystallisirten Base in $4\frac{1}{2}$ L heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten scheiden sich davon 21 g des Salzes in farblosen, ziemlich dicken Prismen oder rechteckigen Tafeln ab. Die Mutterlauge giebt, in geeigneter Weise concentrirt, noch eine zweite, nicht unbeträchtliche Krystallisation. Zur völligen Reinigung ist es rathsam, das Salz noch einmal aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Für die Rückverwandlung in Benzoyl-*l*-Leucin diene das bei dem Cinchoninsalz der isomeren Substanz beschriebene Verfahren.

Die Verbindung schmolz, ebenso wie der optische Antipode, im ätherhaltigen Zustand gegen 60° und getrocknet bei $105-107^{\circ}$ corr. Sie drehte in alkalischer Lösung nach rechts.

1.0463 g Benzoylleucin, 6 cem Normalkalilauge, 11.9082 g Lösung, mithin Procentgehalt 8.79 pCt. Spec. Gewicht 1.036. Temperatur 20° . Drehung im Zweidecimeterrohr bei Natriumlicht $+1.20^{\circ}$.

$$\text{Mithin } [\alpha]_D^{20} = +6.59^{\circ}.$$

Die im Vacuum bei 45° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.2011 g Sbst.: 0.4910 g CO_2 , 0.1925 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Ber. C 66.38, H 7.23.

Gef. » 66.59, » 7.32.

Synthetisches *l*-Leucin.

Die Gewinnung aus dem Benzoylkörper geschah genau nach der Vorschrift, welche vorher für die isomere Verbindung gegeben wurde. Das erhaltene Leucin war, wie die Verbrennung zeigte, rein.

0.2010 g Sbst.: 0.4058 g CO_2 , 0.1816 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 54.96, H 9.92.

Gef. » 55.06, » 10.04.

Für die optische Bestimmung diene wieder die Lösung in 21-procentiger Salzsäure.

0.6076 g Sbst.: 13.2778 g Lösung, mithin Procentgehalt 4.577 pCt. Spec. Gewicht 1.099. Temperatur 20°. Drehung bei Natriumlicht im Zweidecimeterrohr $+1.57^{\circ}$.

Mithin spec. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +15.59^{\circ}$.

Demnach enthielt das Präparat noch ungefähr 11 pCt. Racemkörper. Immerhin ist man so im Stande, auf rein synthetischem Wege das natürliche active Leucin in fast reinem Zustande darzustellen.

Als diese Versuche längst abgeschlossen waren, erschien vor Kurzem die Mittheilung von Albert Schultze¹⁾ über Benzoylleucin. Er erhielt ein inactives Product vom Schmp. 135—140° durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung eines Leucins, welches aus Casein mit Salzsäure dargestellt war und deshalb die active Form gewesen sein muss. Bei dem Versuch von Schultze muss also eine Racemisirung des ursprünglich activen Materials stattgefunden haben. Meine erste Angabe²⁾ über den Schmelzpunkt des Benzoylleucins, 126—128°, weicht erheblich von obigen Zahlen ab. Das Präparat war aus einem käuflichen Leucin von unbekanntem Herkommen mit Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat dargestellt und hatte bei der Analyse ziemlich gut stimmende Zahlen ergeben. Seitdem habe ich wiederholt actives Leucin aus Horn oder Casein, welche möglichst sorgfältig gereinigt waren, und von denen namentlich das aus Casein den Eindruck einer reinen Substanz machte, bei Gegenwart von Natriumbicarbonat benzoylirt. Aus dem Product, welches nach Entfernung der Benzoesäure zunächst ölig ist, konnte durch Krystallisation nur actives Benzoyl-*l*-Leucin vom Schmp. 105° isolirt werden. Die Ausbeute an krystallisiertem Material war allerdings wenig befriedigend (20—25 pCt. der Theorie), weil die Entfernung der Benzoesäure Schwierigkeiten macht und weil die Verbindung im unreinen Zustand auch schwer krystallisirt. Racemisches Benzoylleucin wurde hier nicht beobachtet, und wenn es überhaupt entstanden war, so kann seine Menge nicht gross gewesen sein.

Bewerkstelligt man die Benzoylirung des Leucins mit Natronlauge und Benzoylchlorid, so ist das Resultat je nach den angewandten Mengen des Letzteren verschieden. Bei den von Schultze empfohlenen Quantitäten, wo das Benzoylchlorid mehr als das Fünffache der theoretischen Menge beträgt, und in Folge dessen die Temperatur der Flüssigkeit nicht unerheblich steigt, ist das Hauptproduct in der That racemisches Benzoylleucin, aber die Mutterlaugen liefern ein niedriger schmelzendes Präparat, welches wahrscheinlich aus der activen Form besteht. Beschränkt man dagegen die Menge des

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 29, 470.

²⁾ Diese Berichte 32, 2454.

Benzoylchlorids auf 3 Moleküle und sorgt dafür, dass die Temperatur nicht über 30° steigt, so hat das Product eine ähnliche Beschaffenheit wie bei der Anwendung von Bicarbonat, und es lässt sich daraus actives Benzoylleucin isoliren. Nach diesen Beobachtungen ist die Racemisirung bei der Bildung des Benzoylleucins durch die Bedingungen der Operation sehr stark beeinflusst.

Inactives Benzolsulfoleucin,
 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$.

Die Verbindung ist aus dem racemischen Leucin ebenso leicht darzustellen, wie der Benzoylkörper, und da sie fast noch schönere Eigenschaften besitzt wie jener, so ist sie auch zur Identificirung der Aminosäure recht geeignet. Ich habe sie deshalb nochmals benutzt, um das synthetische Product mit dem racemisirten Präparat aus Horn zu vergleichen, und auch hier völlige Uebereinstimmung gefunden.

Zur Darstellung werden 5 g Leucin in 40 ccm Normalnatronlauge gelöst und dann unter dauerndem Schütteln im Laufe von zwei Stunden abwechselnd in kleinen Portionen 21 g Benzolsulfochlorid und 60 ccm einer 22-procentigen Kalilauge zugesetzt. Der grosse Ueberschuss des Chlorids ist, gerade so wie bei der Benzoylirung, für die Ausbeute vortheilhaft. Wenn der Geruch des Chlorids verschwunden ist, scheidet sich beim Ansäuern der Flüssigkeit das Benzolsulfoleucin alsbald krystallinisch ab. Seine Menge betrug 80 pCt. der Theorie. Es wird aus siedendem Benzol, von welchem auf 1 g etwa 12 ccm erforderlich sind, umkrystallisirt. Zur Vervollständigung der Abscheidung ist Zusatz von Ligroin förderlich. Das Benzolsulfoleucin wird so in derben Prismen erhalten, welche bei 140° zu sintern beginnen und bei 146° (corr.) schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Aceton, Essigester und Chloroform leicht löslich. Aus kochendem Wasser, von welchem sie etwa 80 Theile verlangt, scheidet sie sich beim Erkalten in schräg zugespitzten Prismen ab. Die Salze mit Alkalien, Ammoniak, ferner mit Kalium und Baryum sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren meist in Nadeln. Das Bleisalz ist schwer löslich und bildet mikroskopische Prismen, das Silbersalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in feinen, meist kugelförmig vereinigten Nadelchen.

Da die activen Formen nicht bekannt sind, so lässt sich nicht sagen, ob die vorliegende Verbindung ein echter Racemkörper oder nur ein Gemisch der optischen Antipoden ist.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 108° getrocknet. Product I ist aus synthetischem, Product II aus natürlichem, racemisirtem Leucin dargestellt.

0.2012 g Sbst.: 0.3888 g CO₂, 0.1187 g H₂O. — 0.8162 g Sbst.: 14.6 ccm N
(20°, 760.5 mm). — 0.2048 g Sbst.: 0.3963 g CO₂, 0.1148 g H₂O.

C₁₃H₁₇NO₄S. Ber. C 53.14, H 6.26, N 5.16.
Gef. » 52.70, 52.77, » 6.37, 6.23, » 5.29.

Verbindung des γ -Leucins mit Phenylecyanat,
(CH₃)₂CH·CH₂·CH·COOH
NH·CO·NH·C₆H₅

Die Verbindung ist so leicht darzustellen und besitzt so schöne Eigenschaften, dass sie ebenso wie Benzoyl- und Benzolsulfo-Körper zur Erkennung des Leucins dienen kann. Sie wird ähnlich den Derivaten der einfacheren Aminosäuren, welche von Paal beschrieben wurden, durch Schütteln der alkalischen Leucinlösung mit Phenylecyanat erhalten.

1 g γ -Leucin wurde in 8 ccm Normalkalilauge gelöst und zur stark gekühlten Flüssigkeit in kleinen Portionen 1 g Phenylecyanat zugefügt und jedes Mal heftig geschüttelt, bis der Geruch des Cyanats verschwunden war. Die Operation dauerte $\frac{1}{2}$ Stunde. Nachdem die Flüssigkeit, welche sich schwach röthlich gefärbt und etwas getrübt hatte, durch Schütteln mit Thierkohle geklärt und entfärbt war, fiel beim Ansäuern eine zähe Masse aus, welche bald krystallinisch erstarrte. Ihre Menge betrug 1.82 g. Sie wurde in warmem Alkohol gelöst und diese Lösung bis zur Trübung mit heissem Wasser versetzt. Beim Erkalten schied sich die Substanz als dicker Brei farbloser Nadeln aus, welche für die Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.2026 g Sbst.: 0.4651 g CO₂, 0.1307 g H₂O. — 0.2150 g Sbst.: 21.2 ccm N
(22°, 763 mm).

C₁₃H₁₈N₂O₃. Ber. C 62.40, H 7.20, N 11.20.
Gef. » 62.61, » 7.17, » 11.21.

Die Verbindung schmilzt unter Gasentwicklung gegen 165° (corr). Sie verlangt zur Lösung ungefähr 300 Theile kochendes Wasser, von kochendem Alkohol aber nicht mehr als zwei Theile, und krystallisirt aus Letzterem in flachen Prismen oder glänzenden Blättchen. In Aceton und Essigester ist sie ebenfalls sehr leicht löslich, und dann successive schwerer in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Das schwer lösliche Silbersalz krystallisirt in Nadelchen.

Derivate der α -Amino- n -capronsäure.

Zum Vergleich mit den Derivaten des Leucins schien es wünschenswerth, auch Benzoyl- und Benzolsulfo-Verbindung der normalen α -Aminocapronsäure kennen zu lernen.

Als Rohmaterial diente die käufliche Gährungscapronsäure, welche erst fractionirt, dann mit Brom und Phosphor bromirt und in be-

kannter Weise amidirt wurde. Für die Bereitung der Derivate wurden dieselben Verfahren wie beim Leucin angewandt.

Benzoyl- α -amino-*n*-capronsäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}.$

Das Product wird entweder aus Aether und Ligroin oder aus heissem Wasser umkrystallisirt. Für die Analyse war es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2009 g Sbst.: 0.4885 g CO_2 , 0.1318 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$. Ber. C 66.38, H 7.23.

Gef. » 66.32, » 7.28.

Schmelzpunkt nach geringem Sintern 134° (corr.). Die Säure krystallisirt meist in kleinen, länglichen, sechseitigen Blättchen. Sie ist leicht löslich in Alkalien und Ammoniak; das Baryumsalz ist ebenfalls in kaltem Wasser noch ziemlich leicht löslich und krystallisirt in kleinen Prismen. Das Silbersalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem aber ziemlich leicht löslich und krystallisirt in Blättchen. Kupfer- und Blei-Salz sind in Wasser sehr schwer löslich. Ueber die Spaltung der Säure in die optischen Componenten, welche Hr. Hagenbach in Angriff genommen hat, wird später berichtet.

Benzolsulfo- α -amino-*n*-capronsäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}.$

Die Ausbeute an Rohproduct betrug 90 pCt. der Theorie. Dasselbe wurde in der 10-fachen Menge siedendem Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroin wieder abgeschieden. Die so erhaltenen, dünnen, meist fächerförmig gruppirten Prismen sinterten etwas bei 120° und schmolzen bei 125° (corr.).

0.2029 g Sbst.: 0.3930 g CO_2 , 0.1115 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$. Ber. C 53.13, H 6.27.

Gef. » 52.83, » 6.11.

Aus heissem Wasser krystallisirt sie in farblosen Nadeln. Baryum- und Calcium-Salz sind auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Letzteres krystallisirt in feinen Nadelchen. Das Silbersalz ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in feinen Nadelchen, welche meist zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Schwer löslich ist das Kupfersalz.

Bei obigen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Wolfes auf's Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

**393. Emil Fischer und A. Mouneyrat:
Spaltung einiger racemischer Aminosäuren in die optisch
activen Componenten. IV.**

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 5. August.)

Wie in der zweiten Mittheilung¹⁾ schon kurz angegeben wurde, gelingt es, das synthetische inactive Benzoylphenylalanin mit Hilfe des Cinchoninsalzes in die activen Componenten zu spalten. Bei der weiteren Verfolgung dieser Beobachtung ergab sich, dass die eine active Benzoylverbindung auf diesem Wege leicht in ganz reinem Zustande gewonnen wird. Durch Abspaltung des Benzoyls lässt sich daraus ein actives Phenylalanin herstellen, welches bisher unbekannt war und der optische Antipode des von E. Schütze²⁾ in Lärchenkeimlingen gefundenen, links drehenden Phenylalanins ist.

Wir nennen dementsprechend die neue Verbindung *d*-Phenylalanin. Das Benzoyl-*l*-Phenylalanin, welches in den Mutterlaugen des Cinchoninsalzes sich befindet, konnte bisher nicht völlig rein erhalten werden, weil kein krystallisirtes Salz mit einer activen Base gefunden wurde. Durch fractionirte Krystallisation gelang es aber, ein Product zu isoliren, welches nur noch etwa 20 pCt. Racemkörper enthielt.

Die gleiche Spaltungsmethode haben wir ferner auf die α -Aminobuttersäure angewandt und mit Hilfe des Morphin-, bezw. Brucin-Salzes die beiden activen Benzoylkörper sowie die entsprechenden activen Aminosäuren, welche beide unbekannt waren, erhalten.

Racemisches Benzoylphenylalanin.

Die Verbindung wurde nach dem schönen Verfahren von Erlenmeyer jun.³⁾ dargestellt. Die Reduction der Benzoylaminozimmtsäure mit der theoretischen Menge 2-procentigen Natriumamalgams geht recht glatt von Statten, wenn man während der Operation fortwährend schüttelt und die Reaction so leitet, dass sie für Mengen von 200 g in 2 Stunden beendet ist. Die Zerstörung der unveränderten Benzoylaminozimmtsäure geschah nach der Vorschrift von Erlenmeyer durch Kochen mit Alkali. Die Ausbeute an reinem Benzoylphenylalanin, über welche Erlenmeyer nichts angiebt, betrug bei unseren Reduc-tionsversuchen 80 pCt. der Benzoylaminozimmtsäure.

Der corrigirte Schmelzpunkt des Benzoylphenylalanins liegt bei 187–188°.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3646.

²⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 9, 85.

³⁾ Ann. d. Chem. 275, 18.

Will man aus der Benzoylverbindung das α -Phenylalanin bereiten, so ist es nicht nöthig, wie Erlenmeyer vorschreibt, mit Salzsäure auf 150° zu erhitzen. Man erreicht dasselbe durch Kochen der fein gepulverten Substanz mit der 125-fachen Menge 10-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler, wobei nach 2—3 Stunden Lösung und nach etwa 8 Stunden völlige Spaltung eintritt.

Benzoyl- d -Phenylalanin.

Wie schon erwähnt, gelingt die Spaltung des racemischen Productes mit Cinchonin, welches mit dem Benzoyl- d -Phenylalanin das schwerer lösliche Salz bildet. Da die Krystallisation desselben einige Schwierigkeiten bietet, so ist es rathsam, den Versuch zuerst im Kleinen auszuführen. Man löst zu dem Zweck 1.4 g Cinchonin und 1.3 g Benzoylphenylalanin in 350 ccm kochendem Wasser. Beim Abkühlen trübt sich die Flüssigkeit und scheidet eine kleine Menge eines bräunlich gefärbten Syrups ab. Nach völligem Erkalten lässt man die abgegossene klare Lösung im Eisschrank mehrere Tage stehen und vertheilt die allmählich erscheinenden Kryställchen durch häufiges Umrühren in der Flüssigkeit. Ist man auf diese Weise in den Besitz von Impfmateriale gelangt, so wird der Versuch mit 14.8 g Cinchonin, 13.4 g Benzoylphenylalanin und $3\frac{1}{2}$ L Wasser wiederholt und die abgekühlte decantirte Lösung bei Zimmertemperatur mit den Krystallen versetzt. Beschleunigt man dann durch häufiges Umrühren die Krystallisation, so erhält man nach 12 Stdn. ungefähr 9 g oder $\frac{2}{3}$ der Theorie des krystallisirten Salzes. Eine weitere, aber nicht beträchtliche Krystallisation gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge im Vacuum bis zur Abscheidung eines Syrups und längeres Stehenlassen nach Einimpfen einiger Kryställchen. Das zuerst ausgeschiedene Salz wird durch zweimalige Krystallisation aus der hundertfachen Menge heissen Wassers ganz rein erhalten, wobei der Verlust sehr gering ist, und bildet dann lange, farblose Nadeln vom Schmp. $180-181^{\circ}$ (uncorrigirt).

Um das Salz zu zerlegen, löst man 15 g in 2 L kochendem Wasser, fügt 48 ccm Normalnatronlauge hinzu, kühlt auf 0° ab, filtrirt das gefällte Cinchonin und versetzt die Mutterlauge mit 60 ccm Normalsalzsäure. Dabei scheidet sich der grösste Theil des Benzoyl- d -phenylalanins als farblose, leichte, mikrokrySTALLINISCHE Masse ab. Da aber ein nicht unbedeutlicher Theil der Verbindung in den Mutterlaugen bleibt, so ist es nöthig, dieselben im Vacuum auf dem Wasserbade stark einzudampfen, wobei eine zweite Krystallisation erfolgt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur vollständigen Reinigung wird die Substanz aus der zweihundertfachen Menge kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Sie bildet dann schöne, farblose Nadeln, welche bei 142—143° (corr. 145—146°), mithin erheblich niedriger als der Racemkörper, schmelzen.

Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

0.2066 g Sbst.: 9.6 ccm N (21°, 754 mm). — 0.2008 g Sbst.: 0.5236 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃N. Ber. C 71.4, H 5.61, N 5.20.

Gef. » 71.1, » 5.64, » 5.25.

Für die optische Bestimmung diente die alkalische Lösung, da die Substanz in Wasser zu wenig löslich ist.

Gewicht der Gesamtlösung 11.939 g, enthaltend 0.756 g Benzoyl-*l*-phenylalanin und 3 ccm Normalkalilauge; spec. Gewicht 1.022; Drehung bei 20° im 2-Decimeterrohr bei Natrium-Licht 2.21°.

Mithin $[\alpha]_D^{20} = -17.1^\circ$ (für die alkalische Lösung).

d-Phenylalanin.

Wird die Benzoylverbindung mit der 120-fachen Menge 10-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erhitzt, so löst sie sich im Laufe von etwa 4 Stunden, und nach weiterem 6-stündigem Erhitzen ist die Zersetzung beendet. Nach dem Erkalten wird die Benzoesäure ausgeäthert, die salzsaure Lösung im Vacuum und zum Schluss in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, dann der Rückstand in der 4-fachen Menge Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von Natriumacetat das Phenylalanin ausgefällt. Zur völligen Reinigung löst man die filtrirte Krystallmasse in der 25-fachen Menge heissem Wasser, entfärbt mit Thierkohle und verdampft das Filtrat grösstentheils auf dem Wasserbade, wobei das Phenylalanin in schönen Blättchen krystallisirt.

Dieselben wurden für die Analyse bei 100° getrocknet.

0.1709 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 763 mm). — 0.2018 g Sbst.: 0.4836 g CO₂, 0.1212 g H₂O.

C₉H₁₁NO₂. Ber. C 65.42, H 6.66, N 8.48.

Gef. » 65.34, » 6.66, » 8.44.

Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr unter starker Gasentwicklung bei 283—284° (corr.), mithin ungefähr bei derselben Temperatur wie der Racemkörper, dagegen ist sie in Wasser leichter löslich als dieser. 1 Th. *d*-Phenylalanin verlangt 35.3 Th. Wasser bei 16°.

Für die optische Untersuchung diente die wässrige Lösung.

Gewicht der Lösung 13.633 g. Gewicht der Substanz 0.2768 g. Spec. Gewicht 1.0048. Procentgehalt 2.03. Temperatur 16°. Drehung bei Natriumlicht im 2-Decimeterrohr + 1.43°.

Mithin $[\alpha]_D^{16} = +35.08^\circ$.

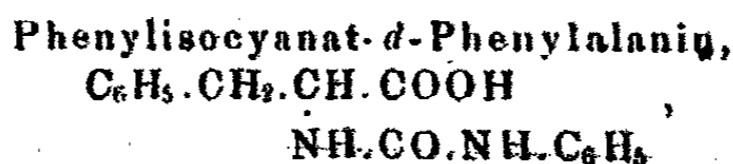
Schulze ¹⁾ fand unter den gleichen Bedingungen für den optischen Antipoden das natürliche Phenylalanin, $[\alpha]_D^{16} = -35.3^\circ$. Die Differenz liegt innerhalb der Versuchsfehler.

Viel geringer ist die Drehung einer Lösung des *d*-Phenylalanins in 18-procentiger Salzsäure.

Gewicht der Lösung 18.0239 g. Gewicht der Substanz 0.6311 g. Spec. Gewicht 1.0895. Procentgehalt 3.5 pCt. Temperatur 20°. Drehung bei Natriumlicht im 2-Decimeterrohr $+0.54^\circ$.

Mithin $[\alpha]_D^{20} = +7.07^\circ$.

Zur weiteren Charakterisirung des *d*-Phenylalanins wurde noch seine Verbindung mit Phenylisocyanat untersucht, welche wir



nennen.

Zur Bereitung derselben wurden 0.5 g *d*-Phenylalanin in 4 ccm Normalnatronlauge gelöst und zu der sehr stark gekühlten Flüssigkeit allmählich 0.4 g Phenylisocyanat unter starkem Schütteln zugesetzt. Beim Ansäuern der filtrirten Lösung fiel die neue Verbindung als farblose Masse aus, welche aus 250 ccm kochendem Wasser umkrystallisirt wurde. Die schönen, farblosen Nadeln wurden für die Analyse bei 100° getrocknet.

0.2021 g Subst.: 0.5012 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃N₂. Ber. C 67.60, H 5.63.

Gef. » 67.63, » 5.80.

Die Verbindung schmilzt bei 180–181° (corr.) und ist in kaltem Wasser, Aether und Ligroin fast unlöslich, dagegen löst sie sich leicht in heissem Alkohol. Bemerkenswerth ist das starke Drehungsvermögen der alkalischen Lösung.

Gesammtgewicht der Lösung 4.4754 g. Gewicht der Substanz 0.3744 g. Procentgehalt 8.36 pCt. Spec. Gewicht 1.035. Temperatur 20°. Drehung bei Natriumlicht im 1-Decimeterrohr $+5.3^\circ$.

Mithin $[\alpha]_D^{20} = +61.27^\circ$.

Benzoyl-*l*-phenylalanin.

Dasselbe befindet sich in den Mutterlaugen, aus welchen das Cinchoninsalz des optischen Antipoden ausgefallen ist. Fällt man dieselben mit Alkali und übersättigt die vom Cinchonin abfiltrirte Lösung mit Salzsäure, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von feinen Nadeln, welcher hauptsächlich aus racemischem Benzoylphenylalanin besteht, da der active Körper in kaltem Wasser leichter lös-

¹⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 9, 85.

lich ist. Werden die Mutterlaugen durch Eindampfen im Vacuum stark concentrirt, so resultirt eine neue reichliche Krystallisation, welche viel actives Benzoylphenylalanin, allerdings neben Racemkörper, enthält. Zur annähernden Trennung derselben kocht man das gepulverte Product mit der 35-fachen Menge Wasser, wobei der schwerer lösliche Racemkörper theilweise zurückbleibt, und überlässt das Filtrat der Krystallisation. Wir erhielten so farblose Nadeln, welche keinen scharfen Schmelzpunkt hatten und nach der optischen Bestimmung ein Gemisch von Benzoyl-*l*-phenylalanin mit ungefähr 20 pCt. Racemkörper waren. Es ist uns leider nicht gelungen, ein krystallisirtes Salz mit einer activen Base darzustellen und dadurch die völlige Reinigung zu erzielen. Durch Spaltung mit Salzsäure gewinnt man aus diesem Product natürlich ein noch unreines *l*-Phenylalanin.

Darstellung der inactiven α -Aminobuttersäure.

Die Verbindung ist bereits von Schneider, sowie Friedel und Machuca¹⁾ beschrieben; es scheint uns aber nützlich, ihre kurzen Angaben durch Mittheilung der Erfahrungen, welche wir bei der Bereitung grösserer Mengen machen konnten, zu ergänzen.

Als Ausgangsmaterial diente die käufliche Gährungsbuttersäure, nachdem ein Controllversuch mit ganz reiner Normalbuttersäure genau das gleiche Resultat gegeben hatte. Das Kahlbaum'sche Präparat wurde zunächst fractionirt, wobei nur ein geringer Verlust eintrat, und dann nach dem Verfahren von Hell-Volhard-Zelinsky bromirt. Derselbe Versuch ist schon von Auwers²⁾ ausgeführt, das Product aber nicht auf Brombuttersäure, sondern auf Aethylester verarbeitet worden.

Wir verwandten in einer Operation 250 g Buttersäure, 35 g rothen Phosphor und 880 g trocknes Brom und brauchten dafür ungefähr 3 Stunden. Zum Schluss, als die Reaction sich verzögerte, wurde der Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Die braun gefärbte Lösung wurde dann in 1 L heisses Wasser, welches durch einen Rührer lebhaft bewegt war, im Laufe von einer Stunde eingetropft, nach dem völligen Erkalten vom ausgeschiedenen Oel abgegossen und dreimal mit $\frac{1}{2}$ L Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden über Chlorcalcium getrocknet, verdampft und der Rückstand im Vacuum destillirt. Bei 25 mm Druck wurden erhalten:

70—115° 20 g (hauptsächlich unveränderte Buttersäure),

127—128° 365 g Brombuttersäure,

über 138° 25 g (wahrscheinlich höher bromirte Producte).

Die Ausbeute an Monobrombuttersäure betrug also 80 pCt. der Theorie.

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 2, 71.

²⁾ Diese Berichte 24, 2220.

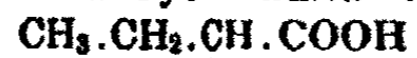
Zur Umwandlung in die Aminosäure werden 100 g der Brombuttersäure in kleinen Portionen und unter guter Kühlung in 400 g wässrige, bei 0° gesättigte Ammoniaklösung eingetragen, diese klare Lösung in geschlossenen Röhren 6 Stunden auf 100° erhitzt und dann die gelb gefärbte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation verdampft. Zur Isolirung der Aminosäure ist die von den früheren Autoren empfohlene Entfernung der Ammoniumsalze durch Kochen mit Bleioxyd recht unbequem. Viel rascher gelangt man auf folgende Weise zum Ziel.

Die eben erwähnte, concentrirte Lösung wird mit dem fünffachen Volumen Alkohol (95-proc.) versetzt und dann 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dabei scheidet sich die in Alkohol schwer lösliche Aminosäure als schöne, glänzende Blättchen ab, während das Bromammonium hauptsächlich in der Mutterlauge bleibt. Zur vollständigen Reinigung genügt es, dieses Product mehrmals in der vierfachen Menge Wasser zu lösen und in der gleichen Weise durch Alkohol zu fällen.

Die Ausbeute betrug 28 pCt. der angewandten Brombuttersäure. Weitere 4 pCt. lassen sich aus den alkoholischen Mutterlaugen gewinnen. Man verdampft dieselben bis zur beginnenden Krystallisation, fällt wieder mit Alkohol und reinigt den Niederschlag, wie oben angegeben. Um den letzten Rest (3 pCt.), welcher in der Mutterlauge bleibt, zu isoliren, neutralisirt man mit Salzsäure, verdampft zur Trockne und laugt den Rückstand mit wenig kochendem, absolutem Alkohol aus, worin das Hydrochlorat der Aminosäure leicht löslich ist, während das Bromammonium grösstentheils zurückbleibt. Der beim Verdampfen des Alkohols bleibende Rückstand wird dann mit Wasser und Bleioxyd gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht, das Filtrat entbleit und zur Trockne verdampft. Die Gesamtausbeute betrug 35 pCt. der angewandten Brombuttersäure oder 57 pCt. der Theorie. Die Nebenproducte der Reaction haben wir nicht untersucht.

Im offenen Capillarrohr verflüchtigt sich die α -Aminobuttersäure, ohne zu schmelzen, oberhalb 300°, im verschlossenen Capillarrohr schmilzt sie beim raschen Erhitzen unter starker Gasentwicklung und Gelbfärbung gegen 307° (corr.). Die Aminobuttersäure giebt in wässriger Lösung mit Kupferacetat das schon von Heintz erwähnte, schwer lösliche Kupfersalz und mit Eisenchlorid eine dunkel braunrothe Färbung.

Racemische Benzoyl- α -aminobuttersäure,



30 g Aminobuttersäure wurden in 300 g Wasser gelöst und nach Zugabe von 220 g Natriumbicarbonat bei gewöhnlicher Tempe-

ratur unter fortwährendem Schütteln 180 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen und im Laufe von 2 Stunden zugesetzt. Gegen Ende der Operation wurden noch 30 cem Natronlauge (von 33 pCt.) ebenfalls in kleinen Portionen abwechselnd mit dem Benzoylchlorid zugegeben, sodass zum Schluss der Geruch des Letzteren vollständig verschwand. Beim Ansäuern der filtrirten Lösung fiel ein Gemenge von Benzoesäure und Benzoylaminobuttersäure aus, welche nach dem Trocknen durch Auskochen mit Ligroin getrennt wurden. Zum Schluss wurde die Benzoylaminobuttersäure aus der 25-fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Ausbeute betrug auffallender Weise nur 50 pCt. der Theorie.

Für die Analyse war die Substanz bei 100° getrocknet.

0.218 g Sbst.: 13.4 cem N (25°, 762.5 mm). — 0.2081 g Sbst.: 0.4747 g CO₂, 0.1157 g H₂O.

C₁₁H₁₃O₃N. Ber. C 63.76, H 6.28, N 6.76.

Gef. » 63.74, » 6.33, » 6.87.

Die Substanz beginnt beim Erhitzen gegen 140° zu sintern und schmilzt bei 143—144° (corr. 145—146°).

Sie löst sich in 225 Theilen Wasser von 20°, in der Siedehitze ist sie ungefähr 5-mal leichter löslich. Sie löst sich ferner sehr leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform. Auch von Benzol, Nitrobenzol und Anilin wird sie in der Hitze leicht, in der Kälte aber nur wenig gelöst. Schwer löslich ist sie in Aether und fast unlöslich in Ligroin.

Mit Kupferacetat giebt sie in wässriger Lösung ein hübsch krystallisirtes, grünes Salz.

Racemische α-Benzolsulfaminobuttersäure.

Man löst 2 g Aminosäure in 20 cem Normalnatronlauge und fügt abwechselnd in kleinen Portionen 10 g Benzolsulfchlorid und 100 cem Normalnatronlauge im Laufe von einer Stunde hinzu. Während der Operation muss die Flüssigkeit fortwährend geschüttelt werden. Wenn der Geruch des Chlorids verschwunden ist, fällt man mit überschüssiger Salzsäure, kühlt auf 0° ab und krystallisirt den abgesaugten Niederschlag aus ungefähr 120 cem kochendem Wasser. Die Ausbeute betrug 80 pCt. der Theorie.

Für die Analyse war die Substanz bei 100° getrocknet.

0.2019 g Sbst.: 0.3654 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₁₀H₁₃O₄NS. Ber. C 49.33, H 5.35.

Gef. » 49.36, » 5.50.

Die Verbindung schmilzt bei 145—146° (corr. 148—149°) ohne Zersetzung und gleicht in der Löslichkeit dem zuvor beschriebenen Benzoylderivat.

d-Benzoyl- α -Aminobuttersäure.

41 g *r*-Benzoylaminobuttersäure und 60 g Morphin werden in 125 g heissem Wasser gelöst. Wird dann auf 0° abgekühlt und die Wandung des Gefässes öfter mit einem Glasstabe gerieben, so beginnt nach einigen Stunden die Krystallisation. Sorgt man durch häufiges Umrühren für Vertheilung der Krystalle in der dicklichen Flüssigkeit, so sind bei 0° nach etwa 15 Stunden 39 g derselben abgeschieden. Sie wurden abgesaugt und mit wenig Eiswasser gewaschen. Die Mutterlauge, auf etwa drei Viertel ihres ursprünglichen Volumens eingedampft, giebt eine zweite Krystallisation von etwa 7 g. Zur Reinigung wird das Morphinsalz noch viermal aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei man immer an Wasser $\frac{1}{4}$ vom Gewichte des Salzes nimmt. Dabei verliert man ungefähr die Hälfte der ersten Krystallisation, sodass die Ausbeute an reinem Salz etwa 40 pCt. der Theorie beträgt. Das Salz bildet ziemlich grosse, spiessige Krystalle, welche bei 100° getrocknet den Schmp. 145—146° (uncorr.) zeigten.

Um daraus die active α -Benzoylaminobuttersäure zu gewinnen, löst man in der 12-fachen Menge Wasser, kühlt auf 0° ab und fügt so lange eine Lösung von Ammoniumcarbonat hinzu, als noch eine Fällung erfolgt. Das Morphin wird filtrirt und die Mutterlauge mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Dabei fällt der grössere Theil der activen Benzoylaminobuttersäure aus, den Rest gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge im Vacuum. Das Product wird einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Für die Analyse war es bei 100° getrocknet.

0.2104 g Sbst.: 12.7 ccm N (20°, 762 mm). — 0.2016 g Sbst.: 0.4717 g CO₂, 0.1152 g H₂O.

C₁₁H₁₃O₃N. Ber. C 63.76, H 6.28, N 6.76.

Gef. » 63.80, » 6.35, » 6.90.

Die Substanz schmilzt bei 120—121° (corr.), mithin erheblich niedriger als der Racemkörper; sie ist auch in Wasser leichter löslich, denn bei 20° verlangt sie davon nur 93 Theile. Desgleichen wird sie von anderen Lösungsmitteln durchgehends leichter aufgenommen. Für die optische Bestimmung diente eine wässrige Lösung, welche mit der für 1 Molekül berechneten Menge Natronlauge hergestellt war.

Gewicht der Lösung 14.3061 g, Gewicht der Substanz 1.1 g, spec. Gewicht 1.0391, Procentgehalt 7.68 pCt., Temperatur 20°, Drehung bei Natrium-Licht im 2-Decimeterrohr 4.9°.

Mithin in alkalischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = +30.7^\circ$.

Eine zweite Bestimmung unter denselben Bedingungen gab +30.8°.

d- α -Aminobuttersäure.

Die Benzoylverbindung wird mit der fünffachen Menge 10-procentiger Salzsäure 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, die

Lösung nach dem Erkalten ausgeföhrt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei das Chlorhydrat der Aminobuttersäure als schwach braun gefärbte Krystallmasse resultirt. Dasselbe lässt sich durch Lösen in absolutem Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Aether in feinen, farblosen Nadeln gewinnen, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

0.2082 g Sbst.: 0.2095 g AgCl.

$C_4H_{10}O_2NCl$. Ber. Cl 25.45. Gef. Cl 25.45.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und dreht nach rechts.

Gesamtwegicht der Lösung 15.6917 g, Gewicht der Substanz 0.7801 g, spec. Gewicht 1.0201, Procentgehalt 4.97 pCt., Temperatur 20°, Drehung bei Natrium-Licht im 2-Decimeterrohr + 1.46°.

Mithin $[\alpha]_D^{20} = + 14.51^\circ$.

Um aus dem Salz die freie Aminosäure darzustellen, löst man in ungefähr 70 Theilen Wasser und kocht mehrere Stunden mit einem grossen Ueberschuss von gelbem Bleioxyd, bis eine Probe keine Chlorreaction mehr giebt. Das Filtrat wird dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, mit Thierkohle aufgeköcht, die farblose Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation verdampft und mit Alkohol versetzt. Dabei fällt die Amidosäure in sehr feinen, farblosen Blättchen. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

0.2037 g Sbst.: 0.3494 g CO_2 , 0.1604 g H_2O . — 0.2017 g Sbst.: 24 com N (24°, 766 mm).

$C_4H_9NO_2$. Ber. C 46.60, H 8.73, N 13.59.
Gef. » 46.78, » 8.75, » 13.45.

Im geschlossenen Capillarrohr schmilzt sie unter Zersetzung gegen 303° (corr.), mithin nur wenige Grade niedriger als der Racemkörper. In wässriger Lösung giebt sie mit Kupferacetat ähnlich dem Racemkörper ein schwer lösliches, blaues Kupfersalz. Die wässrige Lösung dreht nach rechts.

0.738 g Sbst.: Gesamtwegicht der Lösung 13.6546 g. Mithin Procentgehalt 5.406 pCt. Spec. Gewicht 1.0102. Temperatur 20°. Drehung im 2-Decimeterrohr bei Natriumlicht + 0.87°. Mithin spec. Drehung in wässriger Lösung

$[\alpha]_D^{20} = + 8.0^\circ$.

Zur Prüfung auf Reinheit wurde die Substanz in derselben Weise wie der Racemkörper benzoylirt und die Benzoylverbindung, in Wasser mit der äquivalenten Menge Natronlauge gelöst, für die optische Bestimmung benutzt.

Eine Lösung von 4.47 pCt. gab, im Decimeterrohr bei 20° geprüft, die spezifische Drehung + 29°, während eine Controllprobe mit ganz reiner *d*-Benzoylaminobuttersäure unter den gleichen Bedingungen + 29.35° zeigte. Die kleine Abweichung von dem früher gegebenen Werthe ist wohl durch die geringere Concentration der Lösung bedingt.

l-Benzoyl-*α*-Aminobuttersäure.

Für die Bereitung der Säure dient entweder der Racemkörper, oder, noch besser, die Mutterlauge von der Krystallisation des Morphinsalzes. Sie wird zunächst zur Entfernung des Morphins mit Ammoniumcarbonat gefällt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Dabei fällt ein Gemisch von linksdrehender und racemischer Benzoylaminobuttersäure aus; den in der Lösung verbleibenden Rest gewinnt man durch Verdampfen im Vacuum. Die vereinigten Producte werden durch einmalige Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt.

Für die Bereitung des Brucinsalzes, welches die Isolirung der Linksverbindung ermöglicht hat, löst man 50 g der gepulverten Säure mit 112 g Brucin in 190 g kochendem Wasser und überlässt die syrupöse und schwach bräunliche Lösung im Eisschrank der Krystallisation. Diese lässt sich durch Impfung sehr beschleunigen und ist dann nach 24 Stunden in der Regel beendet. Das ausgeschiedene Product wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Zur völligen Reinigung ist nochmalige Krystallisation aus heissem Wasser unter denselben Bedingungen wie beim Morphinsalz nöthig. Dabei entstehen so grosse Verluste, dass die schliessliche Ausbeute nicht mehr als 25 pCt. der Theorie beträgt. Das reine Salz bildet ziemlich grosse, durchsichtige Krystalle, welche, über Schwefelsäure getrocknet, bei 86–87° schmelzen.

Zur Gewinnung der freien Säure löst man 20 g des Salzes in 200 g Wasser, fällt mit 30 ccm Normalnatronlauge, kühlt auf 0° ab, filtrirt und versetzt die Flüssigkeit mit 31 ccm Normalsalzsäure. Der grösste Theil der Benzoylverbindung wird dabei gefällt, den Rest gewinnt man durch Verdampfen der Mutterlauge im Vacuum. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser.

Die Substanz wurde für die Analyse bei 100° getrocknet.

0.1883 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 755 mm). — 0.2018 g Sbst.: 0.4719 g CO₂, 0.115 g H₂O.

C₁₁H₁₃NO₃. Ber. C 63.76, H 6.28, N 6.76.

Gef. » 63.74, » 6.33, » 7.03.

Die Substanz zeigt denselben Schmelzpunkt, die gleiche Löslichkeit und dieselbe äussere Form der Krystalle, wie der optische Antipode, sie dreht aber in alkalischer Lösung nach links.

Gewicht der Lösung 13.803 g, spec. Gewicht 1.0392, Gewicht der Substanz 1 g, Procentgehalt 7.25, Temperatur 20°. Drehung bei Natriumlicht im 2-Decimeterrohr -4.80° .

Mithin $[\alpha]_D^{20} = -31.8^\circ$,

während für die *d*-Verbindung $+30.68^\circ$ gefunden wurde.

l- α -Aminobuttersäure.

Sie wurde genau so dargestellt, wie die *d*-Verbindung, und zeigte mit Ausnahme der Drehung ganz die gleichen Eigenschaften.

Für die freie Säure wurde gefunden in wässriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = -7.92^\circ$ bei 5.31 pCt. Gehalt.

Gewicht der Lösung 16.643 g, spec. Gewicht 1.009, Gewicht der Substanz 0.8836 g, Temperatur 20°. Drehung bei Natriumlicht im 2-Decimeterrohr -0.85° .

Das salzsaure Salz gab in wässriger Lösung bei 4.77 pCt. Gehalt $[\alpha]_D^{20} = -14.34^\circ$.

Gewicht der Lösung 11.4952 g, spec. Gewicht 1.0202, Gewicht der Substanz 0.549 g, Temperatur 20°. Drehung bei Natriumlicht im 2-Decimeterrohr -1.40° .

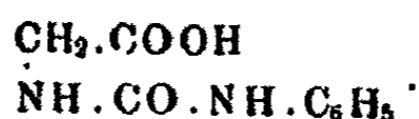
Die Abweichungen von den Werthen, welche bei den *d*-Verbindungen gefunden wurden, liegen innerhalb der Versuchsfehler.

384. A. Mouneyrat: Verwandlung der α -Aminosäuren in Phenylhydantoine.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 13. August.)

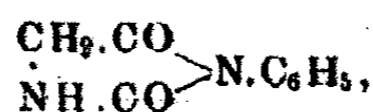
Die α -Aminosäuren lassen sich nach der Beobachtung von Paal¹⁾ in alkalischer Lösung mit Phenyleyanat zu sogenannten Phenylureidosäuren vereinigen. Aus dem Glykocoll entsteht z. B. die Phenylureidoessigsäure,



Diese ist aber nichts anderes als eine Phenylhydantoinsäure. Man durfte deshalb erwarten, dass diese und ähnliche Verbindungen durch Wasserabspaltung in die entsprechenden Hydantoine übergehen würden. In der That lässt sich diese Reaction, wie ich gefunden habe, sehr leicht durch Kochen der Phenylureidosäuren mit verdünnter Salz-

¹⁾ Diese Berichte 27, 974.

säure (25-procentig) ausführen. Das aus dem Glykocoll erhaltene Phenylhydantoïn hat die Structur:



und ist identisch mit dem von Guareschi¹⁾ aus Glycin und Phenylharnstoff erhaltenen Product. Analoge Verbindungen erhielt ich aus dem racemischen Alanin, der α -Aminobuttersäure, dem Leucin und dem β -Phenylalanin.

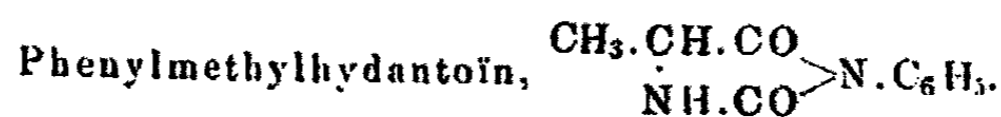
γ -Phenylhydantoïn.

2 g Phenylureidoessigsäure, welche nach der Vorschrift von Paal dargestellt war, werden in 160 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.124) heiss gelöst und dann die Flüssigkeit auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eingekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Phenylhydantoïn in prächtigen Nadeln ab. Die Mutterlauge giebt beim Verdampfen noch eine ziemlich beträchtliche Krystallisation. Die Gesamtausbeute beträgt 90—95 pCt. der Theorie. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus der 50-fachen Menge Wasser umkrystallisirt.

0.2027 g Sbst.: 0.4560 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — 0.2080 g Sbst.: 29.3 ccm N (21°, 750 mm).

C₉H₈O₂N₂. Ber. C 61.37, H 4.55, N 15.90.
Gef. » 61.35, » 4.62, » 15.82.

Sie schmilzt bei 159—160° (corr.), während Guareschi 154—155° angegeben hat. In Alkohol, Aceton und heissem Benzol ist sie leicht, in Aether aber nur wenig löslich. Von concentrirten Mineralsäuren wird sie ebenfalls leicht gelöst.



Dasselbe wird genau so wie die vorhergehende Verbindung aus der zuerst von Kühn²⁾ beschriebenen und bequemer nach der Vorschrift von Paal zu erhaltenden α -Phenylureidopropionsäure gewonnen. Da es in Wasser viel weniger löslich ist als das Phenylhydantoïn, so wird es zur Reinigung in heissem Alkohol (ungefähr 20-fache Menge) gelöst und durch Wasser gefällt.

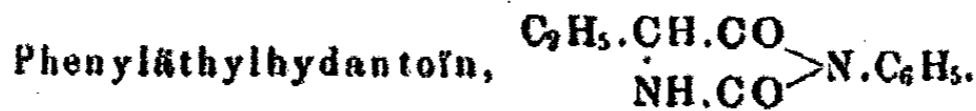
Die so erhaltenen, schönen Nadeln wurden für die Analyse bei 100° getrocknet:

0.2094 g Sbst.: 0.4636 g CO₂, 0.0961 g H₂O. — 0.1982 g Sbst.: 25.7 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂. Ber. C 63.15, H 5.26, N 14.73.
Gef. » 63.09, » 5.32, » 14.70.

¹⁾ Beilstein's Handbuch II, 383. ²⁾ Diese Berichte 17, 2884.

Die Verbindung schmilzt bei 172—178° (corr.). Kühn glaubt dieselbe schon unter Händen gehabt zu haben; er konnte sie aber nicht isoliren, sondern musste sich damit begnügen, aus dem Rohproduct durch Alkali die entsprechende Hydantoinsäure darzustellen.



Die entsprechende, bisher nicht bekannte Hydantoinsäure entsteht sehr leicht nach dem Verfahren von Paal.

Man löst 2.24 g racemische α -Aminobuttersäure in der berechneten Menge (25 ccm) Normalnatronlauge, kühlt auf 0° ab und fügt in kleinen Portionen unter heftigem Umschütteln die berechnete Menge 2.3 g Phenyleyanat hinzu. Die Flüssigkeit wird dann durch Thierkohle geklärt, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und die ausgefallten, feinen Nadeln aus der 50-fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Ausbeute an reinem Product betrug 95 pCt. der Theorie.

Die Phenyläthylhydantoinsäure schmilzt unter Gasentwicklung bei 170° (corr.). Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, wenig löslich in Aether und kaltem Wasser.

Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet:

0.2031 g Sbst.: 0.4435 g CO₂, 0.1145 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂N₂. Ber. C 59.48, H 6.30.

Gef. » 59.55, » 6.30.

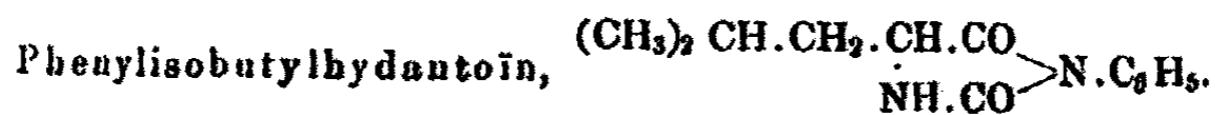
Die Umwandlung in das Hydantoïn geht unter denselben Bedingungen und mit der gleichen Ausbeute wie in den vorhergehenden Fällen von Statten. Das Product wurde durch Lösen in heissem Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und für die Analyse bei 100° getrocknet:

0.2008 g Sbst.: 0.4747 g CO₂, 0.1020 g H₂O. — 0.1993 g Sbst.: 24.4 ccm N (21°, 749 mm).

C₁₁H₁₂O₂N₂. Ber. C 64.71, H 5.88, N 13.72.

Gef. » 64.47, » 5.65, » 13.73.

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 126—127° (corr.). Sie ist selbst in heissem Wasser schwer löslich, löst sich aber leicht in heissem Alkohol und Aceton.



Dasselbe wird aus der auf S. 2381 von E. Fischer beschriebenen Verbindung des Phenylcyanats mit dem Leucin gewonnen, zur Reinigung in etwa 25 Theilen kochendem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Für die Analyse war es bei 100° getrocknet.

0.2003 g Sbst.: 0.4951 g CO₂, 0.1253 g H₂O. — 0.2043 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 755 mm).

C₁₃H₁₆O₂N₂. Ber. C 67.24, H 6.89, N 12.07.
Gef. » 67.43, » 6.95, » 12.01.

Phenylbenzylhydantoïn,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$

Die entsprechende Hydantoïnsäure, welche aus Phenylisocyanat und dem activen Phenylalanin entsteht, ist schon in der vorhergehenden Abhandlung von E. Fischer und mir (S. 2386) beschrieben worden. Der Racemkörper wird unter denselben Bedingungen und mit derselben Ausbeute erhalten und schmilzt gegen 182° unter Zersetzung.

Für die Umwandlung in das Hydantoïn wurde die Substanz wegen ihrer Schwerlöslichkeit mit der 400-fachen Menge verdünnter Salzsäure (1.124) 1/2 Stunde lang gekocht. Beim Erkalten fiel dann das Hydantoïn in Nadeln aus, welche in heissem Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Wasser gefällt wurden. Wenn die salzsauren Mutterlaugen verarbeitet werden, so ist auch hier die Ausbeute fast quantitativ. Für die Analyse war bei 100° getrocknet:

0.2028 g Sbst.: 0.5370 g CO₂, 0.0985 g H₂O. — 0.2071 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 757 mm).

C₁₆H₁₄O₂N₂. Ber. C 72.18, H 5.26, N 10.45.
Gef. » 72.21, » 5.39, » 10.53.

Die Substanz schmilzt bei 173—174° (corr.). Sie bildet schöne Nadeln, welche in Wasser sehr wenig, in heissem Alkohol und Aceton recht leicht löslich sind.

385. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Notizen über einige Aniline und Anilide.

(Eingegangen am 1. August.)

o-Chlor-formanilid, C₆H₄Cl.NH.CHO,

lässt sich darstellen durch mehrstündiges Kochen von *o*-Chloranilin mit 90-procentiger Ameisensäure. Es ist in allen Solventien, mit Ausnahme von Wasser und Ligroïn, leicht löslich; aus Letzterem krystallisirt es in Plättchen vom Schmp. 77°.

0.1860 g Sbst.: 0.1738 g AgCl.

C₇H₅ONCl. Ber. Cl 22.79. Gef. Cl 23.1.

o-Chlor-benzanilid, C₆H₄Cl.NH.CO C₆H₅,

wurde nach der Schotten-Baumann'schen Methode aus *o*-Chloranilin dargestellt. Es ist in allen Solventien, ausgenommen Wasser

und Ligroin, leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich in langen Nadeln ab, welche bei 99° schmelzen.

0.1668 g Sbst.: 0.105 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ONCl$. Ber. Cl 15.33. Gef. Cl 15.56.

o-Brom-formanilid, $C_6H_4Br.NH.CHO$,

wurde wie das Chlorderivat dargestellt, dem es äusserst ähnlich ist. Schmp. 87°.

0.1812 g Sbst.: 0.1713 g AgBr.

C_7H_5ONBr . Ber. Br 39.97. Gef. Br 40.23.

3.5-Dibrom-formanilid, $C_6H_3Br_2.NH.CHO$,

entstand beim Erhitzen von 3.5-Dibromanilin mit 90-procentiger Ameisensäure; es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei 100° und ist in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin, leicht löslich.

0.2237 g Sbst.: 0.3011 g AgBr.

$C_7H_5ONBr_2$. Ber. Br 57.33. Gef. Br 57.28.

3.5-Dibromacetanilid, $C_8H_7Br_2.NH.COCH_3$,

bildet sich aus Anilin und Acetanhydrid in heftiger Reaction. Aus Alkohol scheiden sich lange, weisse Nadeln ab, die bei 231° schmelzen. Mässig löslich in Alkohol und Essigsäure, wenig löslich in Chloroform und Benzol.

0.1771 g Sbst.: 0.2308 g AgBr.

$C_8H_7ONBr_2$. Ber. Br 55.59. Gef. Br 55.46.

3.5-Dibrom-benzanilid, $C_8H_5Br_2.NH.COC_6H_5$,

wurde aus 3.5-Dibromanilin nach der Methode von Schotten-Baumann gewonnen. Es ist mässig löslich in Essigsäure und Alkohol, aus welchem es in kurzen, dicken Prismen krystallisirt, die bei 169° schmelzen.

0.2208 g Sbst.: 0.2329 g AgBr.

$C_{13}H_9ONBr_2$. Ber. Br 45.05. Gef. Br 44.89.

2-Brom-4-chlor-anilin, $C_6H_3ClBr.NH_2$,

ist erhältlich durch Hydrolyse des entsprechenden Anilids mit Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol. Nach dem Zusatz caustischer Soda wird das Product mit Wasserdampf destillirt und aus Ligroin (Sdp. 50–80°), in welchem es gut löslich ist, umkrystallisirt. Es bildet lange, weisse, seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei 69° und siedet unter 20 mm Druck bei 127°.

0.2166 g Sbst.: 0.3465 g AgCl + AgBr = 0.2258 g Ag.

C_6H_5NClBr . Ber. Cl 17.17, Br 38.72.

Gef. * 17.16, * 38.55.

2-Brom-4-chlor-acetanilid, $C_6H_3ClBr.NH.COCH_3$,

entsteht durch intramolekulare Umlagerung von Acetylbromamino-4-chlorbenzol. Die Substanz scheidet sich aus Alkohol, in welchem sie sehr löslich ist, in Rhomben ab, die häufig wie Würfel aussehen und bei 137° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure.

0.3024 g Sbst.: 0.3965 g AgCl + AgBr = 0.2583 g Ag.

$C_6H_3ONClBr$. Ber. Cl 14.26, Br 32.17.

Gef. » 14.02, » 31.71.

2-Chlor-4-brom-acetanilid, $C_6H_3ClBr.NH.COCH_3$,

bildet sich aus Acetylchloramino-4-brombenzol, gleicht in der Krystallform der zuletzt beschriebenen Verbindung sehr, ist aber in Alkohol u. s. w. viel weniger löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 151° .

0.3167 g Sbst.: 0.4213 g AgCl + AgBr = 0.2748 g Ag.

$C_6H_3ONClBr$. Ber. Cl 14.26, Br 32.17.

Gef. » 14.35, » 31.92.

Bei der Hydrolyse dieses Anilids entsteht das 2-Chlor-4-brom-anilin, welches Fittig und Büchner¹⁾ durch Chloriren von *p*-Brom-anilin erhalten haben. Wir fanden den Schmp. 73° , während die genannten Autoren 69.5° angaben.

0.217 g Sbst.: 0.347 g AgCl + AgBr = 0.226 g Ag.

C_6H_5NClBr . Ber. Cl 17.17, Br 38.72.

Gef. » 17.05, » 38.71.

2-Brom-4-nitro-acetanilid, $C_6H_3Br(NO_2).NH.COCH_3$,

lässt sich darstellen durch Erhitzen von in Essigsäure gelöstem 2-Brom-4-nitro-anilin mit der berechneten Menge Acetylchlorid auf 130° . Es ist in allen organischen Solventien leicht löslich und wird am besten aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisiert, aus welcher es in gelben, vierseitigen Prismen anschiesst, die von Domen begrenzt werden, welche einen sehr spitzen Winkel bilden. Schmp. 129° .

0.2024 g Sbst.: 0.1468 g AgBr.

$C_6H_3O_2N_2Br$. Ber. Br 30.85. Gef. Br 30.86.

2,6-Dibrom-4-nitro-acetanilid, $C_6H_2Br_2(NO_2).NH.COCH_3$,

liess sich darstellen durch Erhitzen von 2,6-Dibrom-4-nitro-anilin mit der berechneten Menge Acetylchlorid in Essigsäure auf 130° . Es krystallisiert in schwach gelblichen, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 234° und ist in kalten Solventien sehr wenig löslich.

0.2157 g Sbst.: 0.2408 g AgBr.

$C_6H_2O_2N_2Br_2$. Ber. Br 47.31. Gef. Br 47.50.

¹⁾ Ann. d. Chem. 188, 14.

Nölting, Grandmougin und Michel¹⁾ beschrieben ein Monoacetylderivat des 2,6-Dibrom-4-nitro-anilins, welches bei 135° schmilzt und sehr lange, weisse Nadeln bildet. Wir fanden jedoch, dass diese Substanz ein Diacetyl- und nicht ein Monoacetyl-Product ist. Sie erhielten dieselbe durch Erhitzen des Anilins mit Essigsäureanhydrid und bestimmten den Stickstoffgehalt, welcher sich in beiden Acetylverbindungen jedoch nur um 0.86 pCt. unterscheidet.

Das

2,6-Dibrom-4-nitro-diacetanilid, $C_8H_5Br_2(NO_2).N(COCH_3)_2$, bereiteten wir durch mehrstündiges Erhitzen von 2,6-Dibrom-4-nitro-anilin mit Acetanhydrid. Es krystallisirte aus Alkohol in langen, weissen Nadeln oder Prismen vom Schmp. 135°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure, aber nur wenig löslich in kaltem Alkohol.

0.2302 g Sbst.: 0.2292 g AgBr.

$C_{10}H_5O_4N_2Br_2$. Ber. Br 42.08. Gef. Br 42.37.

2,6-Dichlor-4-nitro-diacetanilid, $C_8H_5Cl_2(NO_2).N(COCH_3)_2$, ist erhältlich durch mehrstündiges Erhitzen des Anilins mit Acetanhydrid. Leicht löslich in allen organischen Solventien, mit Ausnahme von kaltem Alkohol, aus welchem es in sehr langen, seiden-glänzenden Nadeln krystallisirt. Schmp. 140°.

0.2088 g Sbst.: 0.2004 g AgCl.

$C_{10}H_5O_4N_2Cl_2$. Ber. Cl 24.35. Gef. Cl 24.31.

3,5-Dibrom-*o*-acettoluid, $C_6H_3(CH_3)Br_2.NH.COCH_3$,

kann durch Erhitzen von *o*-Acetylbromamino-3-brom-toluol unter Wasser auf 100° oder mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr dargestellt werden²⁾. Die Verbindung ist ferner aus 3,5-Dibrom-toluidin und Acetylchlorid erhältlich; sie ist leicht löslich in allen organischen Solventien, mit Ausnahme des Ligroins, und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die bei 205° schmelzen.

0.2294 g Sbst.: 0.2812 g AgBr.

$C_9H_9ONBr_2$. Ber. Br 52.1. Gef. Br 52.16.

4-Brom-1-formnaphtalid, $C_{10}H_7Br.NH.CHO$,

bildete sich, als α -Formnaphtalid mit einer schwach alkalischen Lösung von Kaliumhypobromit bei 0° behandelt wurde. Das bromirte Product wurde aus Chloroform oder Benzol, in welchem es nicht sehr löslich ist, umkrystallisirt. Es schied sich dann in feinen, weissen

¹⁾ Diese Berichte 25, 3337.

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. 77 [1900], 794.

Nadeln ab, die bei 172° schmolzen; bei der Hydrolyse entstand 4-Brom-1-naphthylamin vom Schmp. 102°.

0.1763 g Sbst.: 0.1828 g AgBr.

$C_{10}H_8ONBr$. Ber. Br 31.97. Gef. Br 32.06.

Chem. Laboratorium, St. Bartholomew's Hospital, London.

386. C. Liebermann und C. N. Silber:

Ueber die Siede- und Sublimations-Punkte einiger Allosäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Mit den folgenden Versuchen wurde bezweckt, festzustellen, ob leicht stereomer sich umlagernde und zersetzende Allosäuren, wie es diejenigen der Allozimmtsäurereihe sind, im absoluten Vacuum des Krafft'schen¹⁾ Destillirapparats sich noch unverändert destilliren, bezw. sublimiren und ihre Siede- bezw. Sublimations-Punkte sich ermitteln liessen. Verwendet wurden die 3 Paare:

Zimmtsäure und Allozimmtsäure,
Cinnamylidenessigsäure und Allocinnamylidenessigsäure,
Furfuracrylsäure und Allofurfuracrylsäure,

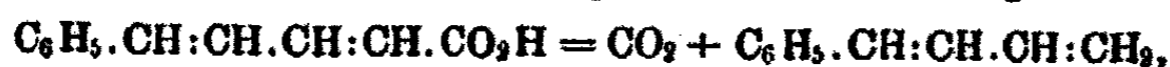
welche in reinem Zustande aus früheren Arbeiten des Einen von uns zur Verfügung standen²⁾ und von denen jedesmal ungefähr je 3 g zur Verwendung gelangten. Eine erste Versuchsreihe diente mehr zur Orientirung. Es zeigte sich, dass von diesen Säuren beim Erhitzen im absoluten Vacuum nur die Allozimmtsäure als Flüssigkeit überdestillirte, die Allocinnamylidenessigsäure zwar schmolz, aber dann sublimirte, während die übrigen Säuren vom festen Zustande aus ohne Verflüssigung sublimirten, wobei man im Destillirkölbchen das Leidenfrost'sche Phänomen, worauf schon Krafft¹⁾ aufmerksam gemacht hat, sehr schön beobachten kann. Die Siede-, namentlich aber die Sublimations-Temperaturen lassen sich nur bis auf einige Grade genau angeben, da, trotzdem das Thermometer constante Temperatur zeigt, bei der Langsamkeit der Sublimation — 3 g Substanz brauchten zur Sublimation ungefähr 20 Minuten — die Sublimationstemperatur doch von einigen Nebenumständen, namentlich auch von der Höhe der Tempe-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2588 und 29, 2240.

²⁾ Beiläufig bemerkt, hatten sich die sämtlichen Säuren, auch die 3 Allosäuren, während 5-jähriger Aufbewahrung unverändert erhalten.

ratur des Bades beeinflusst wird. Auch ist das Kathodenvacuum nicht immer das Gleiche, wenn man auch, wie es uns bei der zweiten Versuchsreihe gelang, überall das Kathodenlicht erhält, und der Druck am Manometer nicht mehr messbar war. Wie weit diese minimalen Druckschwankungen den Sublimationspunkt beeinflussen, ist nicht bekannt. Dagegen dürften die unter gleichen Bedingungen erhaltenen Zahlen unter sich durchaus vergleichbar sein.

Die sämtlichen 6 Säuren gingen übrigens, wie ihre Schmelzpunkte nach der Sublimation zeigten, unzersetzt über, wobei die sublimirenden ein schönes, schneeweisses, krystallisirtes Sublimat lieferten. Fast die ganze angewandte Substanzmenge wurde nach dem Versuch zurückgewonnen. Das ist aber nur dann der Fall, und namentlich die Allosäuren blieben dabei nur dann unzersetzt, wenn sie völlig rein und vom Lösungsmittel absolut befreit waren. Dies zeigte sich am schönsten an der Allocinnamylidenessigsäure (Schmp. 138°), von der beim ersten Versuch etwa 20 pCt. nach der Gleichung:



in Kohlensäure und Phenylbutadien zerfielen, während der Rest im Steigrohr des Destillirkölbchens ein schönes Sublimat bildete. Da derartige Zersetzungen das Vacuum naturgemäss aufheben, war hinter das Destillirkölbchen ein enges, auf -25° abgekühltes, U-förmiges Rohr eingeschaltet, in welchem sich das Phenylbutadien als farbloses, stark lichtbrechendes Oel sammelte¹⁾. Dieses Kühlrohr wurde dann auch bei unserer ganzen zweiten Versuchsreihe beibehalten.

Die Sublimation im absoluten Vacuum erwies sich übrigens in diesem und in anderen Fällen als die beste Reinigungsmethode. Als das so erhaltene Sublimat der Allocinnamylidenessigsäure von Neuem im absoluten Vacuum erhitzt wurde, sublimirte es, ohne das Kathodenlicht zu beeinträchtigen, völlig unzersetzt.

Als Vacuumapparat diente bei allen Versuchen der Apparat von Krafft. Das Erhitzen im Lothar-Meyer'schen Ofen hatte keinen Vortheil vor dem von Krafft benutzten Bad aus Wood'schem Metall.

Die Resultate unsrer zweiten, maassgebenden Versuchsreihe sind die folgenden:

¹⁾ Letzteres wurde später etwas weiter untersucht. In Schwefelkohlenstofflösung nahm es 2 Mol. Brom auf und ging in das

Phenylbutadiëntetrabromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CHBr.CH_2Br$, über, das, aus Alkohol umkrystallisirt, nicht ganz scharf bei 142° schmolz.
 $C_{10}H_{10}Br_4$. Ber. Br 71.11. Gef. Br 71.29.

| | Angewandte Menge | Sublimations-, bezw. Destillations- Dauer | Sublimations-, bezw. Destillations- Temperatur | Aussen- Temperatur des Bades |
|--|------------------|--|---|------------------------------------|
| Zimmtsäure . . . | 3 g | 30 Min. | 108° | 190° |
| Allozimmtsäure . | 3 » | 25 » | 95° | 200—220° |
| Cinnamyliden- essigsäure . . . | 3 » | 20 » | 145° | 225° |
| Allocinnamyliden- essigsäure ¹⁾ (resublimirt) | 1 » | 10 » | 130° | 190° |
| Furfuraerylsäure (resublimirt) | 4 » | 15 » | 112° | 195—200° |
| Allofurfuracryl- säure | 4 » | 15 » | 95° | 190° |

Es ergibt sich also, dass die Allosäuren, wie sie niedriger schmelzen, so im absoluten Vacuum sämmtlich auch niedriger siedend, bezw. sublimiren, als die zugehörige gleichnamige Säure. Wenn die Allosäuren unter diesen Bedingungen die Sublimation auch gut aushalten, so erweisen sie sich doch auch hier noch immer etwas labiler als ihre Stereoisomeren.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

387. Fr. Michel: Ueber Malonesterderivate des 2.3-Dichlor- α -naphthochinons.

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anschluss an die Arbeiten von Hrn. Professor Liebermann²⁾ und auf dessen Veranlassung habe ich die Abkömmlinge des 2.3-Dichlor- α -naphthochinons näher untersucht.

Bei der Darstellung der letzteren Verbindung aus Dinitronaphtholcalcium nach Graebe³⁾ wurde nebenbei auch das von Plagemann⁴⁾ kurz erwähnte, isomere Dichlornaphthochinon (Schmp. 153°) in kleiner Menge erhalten und einigen Versuchen unterworfen. Diese Verbindung bildet, im Gegensatz zu dem gelben Dichlornaphthochinon von Graebe, rothe Nadelchen, für welche gefunden wurde:

0.1883 g Subst.: 0.2387 g AgCl.

$C_{10}H_4Cl_2O_2$. Ber. Cl 31.25. Gef. Cl 31.35.

¹⁾ Kathodenlicht schwach. Der Vorrath an Substanz war durch die Versuche verringert worden.

²⁾ Diese Berichte 32, 264, 917, 918; 33, 578.

³⁾ Ann. d. Chem. 149, 3.

⁴⁾ Diese Berichte 15, 485.

Die Einwirkung von malonesterartigen Verbindungen auf Dichlor-naphtochinon geschah, wo nicht ausdrücklich anders bemerkt, in der Weise, dass 2 At.-Gew. Natrium in absolutem Alkohol gelöst, dazu 2 Mol.-Gew. des Malonesterderivats gesetzt und, wenn nöthig, soviel Alkohol zugefügt wurde, bis eine klare Lösung entstand. Diese wurde zu dem in absolutem Alkohol aufgeschwemmten Dichlor- α -naphtochinon (1 Mol.) gegossen. Nach wiederholtem Umschütteln wurde zur Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials möglichst schnell filtrirt, das Filtrat angesäuert und langsam mit Wasser verdünnt, wodurch der neugebildete Körper ausfällt. Nach dem Abfiltriren und Trocknen auf Thon wurde die Substanz umkrystallisirt, bis sie unter dem Mikroskop vollständig einheitlich erschien.

Chlornaphtochinonmalonsäurediäthylester,

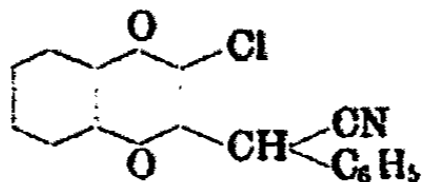


Mit Natriummalonester (2 Mol.) giebt das Dichlornaphtochinon vom Schmp. 153° (1 Mol.) eine ganz ähnliche Blaufärbung wie das Isomere¹⁾ vom Schmp. 192°. Der nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Wasserzusatz ausfallende, harzige Niederschlag wurde zur Reinigung in wenig absolutem Alkohol gelöst, die Lösung stark abgekühlt und tropfenweise mit Wasser versetzt. Die reine Verbindung bildet ein grobkörnig-krystallinisches, in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht lösliches, gelbes Pulver vom Schmp. 86°, das mit Natriumalkoholat intensive Blaufärbung giebt.

0.1666 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 0.0628 g AgCl.

C₁₇H₁₅O₆Cl. Ber. C 58.18, H 4.32, Cl 10.11.
Gef. » 58.08, » 4.54, » 10.18.

Chlor- α -naphtochinonbenzylcyanid,



Das alkoholische Reaktionsgemisch von 1 Mol.-Gew. 2.3-Dichlor- α -naphtochinon (Schmp. 192°) mit 2 Mol.-Gew. Natriumbenzylcyanid war blau gefärbt, mit einem Stich in's Grüne. Der nach Zusatz von Essigsäure und Wasser ausfallende, braunschwarze, verharzte, sich in rundlichen Körnern an der Gefässwand absetzende Niederschlag wurde wiederholt mit wenig Alkohol extrahirt, bis er eine gelbe Farbe angenommen hatte, und dieser Rückstand aus viel Alkohol, in welchem er

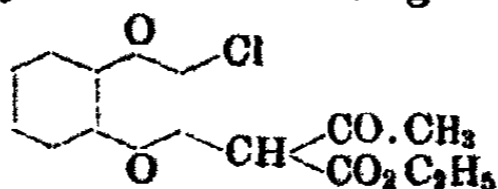
¹⁾ Vergl. diese Berichte 32, 264.

sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Gelbliche, kurze Säulchen vom Schmp. 184°.

0.1665 g Sbst.: 0.4294 g CO₂, 0.0521 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 0.0742 g AgCl. — 0.1869 g Sbst.: 7.0 cem N (20°, 764 mm).

C₁₉H₁₀O₂ClN. Ber. C 70.22, H 3.28, Cl 11.52, N 4.56.
Gef. » 70.33, » 3.51, » 11.36, » 4.31.

Chlor- α -naphthochinonacetessigsäureäthylester,



Um ein Verharzen des Rohproductes zu vermeiden, nimmt man zweckmässig auf 2 Mol. 2,3-Dichlor- α -naphthochinon nur 3 Mol. Natriumacetessigester. Aus der violetten Lösung fällt nach dem Ansäuern bei Wasserzusatz ein gelboranger, krystallinischer Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol rein gelbe, stark lichtbrechende Krystalle vom Schmp. 106—107° liefert. Ausbeute 72 pCt. der theoretischen. Die Substanz giebt mit Natriumalkoholat eine prachtvolle Violettfärbung, mit Kalilauge eine gelbgrüne Fluorescenz¹⁾.

0.2014 g Sbst.: 0.4406 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.2125 g Sbst.: 0.0963 g AgCl.

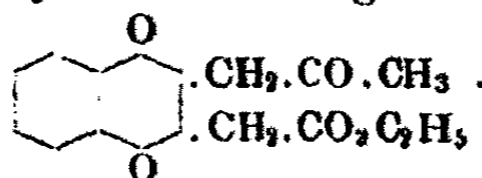
C₁₆H₁₃O₅Cl. Ber. C 59.89, H 4.10, Cl 11.06.
Gef. » 59.66, » 4.23, » 11.20.

Zwei Molekulargewichtsbestimmungen, nach Landsberger mit Benzol als Lösungsmittel, ergaben:

I. 305.8, II. 308.5, Ber. für C₁₆H₁₃O₅Cl. 320.6.

Die Baryumverbindung bildet dunkelviolette Nadelchen, welche schon durch Kohlensäure zerlegt werden.

Acetonyl- α -naphthochinonessigsäureäthylester²⁾,



Aus der bei der Reinigung des Chlor- α -naphthochinonacetessigesters erhaltenen rothen alkoholischen Mutterlauge liess sich ein wenig einer chlorfreien, in dunkelrothen Nadeln krystallisirenden Substanz isoliren. Da dieser Körper aus dem Dichlornaphthochinon durch Eintritt von 2 Mol. Acetessigester entstanden zu sein schien, so versuchte ich auf folgendem Wege eine bessere Ausbeute zu erzielen. 1 Mol.-Gew. Dichlornaphthochinon wurde mit 4—5 Mol.-Gew. Natriumacetatessigester

¹⁾ Diese Berichte 33, 574.

²⁾ Diese Berichte 33, 578.

in alkoholischer Lösung ca. 10 Minuten zum Sieden erhitzt, bis die anfangs violette Farbe in ein möglichst reines Roth übergegangen war. Das mit Essigsäure angesäuerte und mit viel Wasser verdünnte Gemisch ergab am nächsten Tage einen dunkelrothen Niederschlag, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen liess. Er bildet granatrothe Nadelchen mit grünem Oberflächenschimmer vom Schmp. 154–155°. Die rothe alkoholische Lösung ändert auf Zusatz von Natriumalkoholat oder Natriummalonester ihre Farbe nicht.

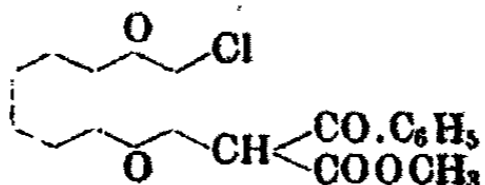
0.1877 g Sbst.: 0.4651 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1788 g Sbst.: 0.4440 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₅. Ber. C 67.96, H 5.88.
Gef. » 67.58, 67.91, » 5.43, 5.54.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, mit Benzol als Lösungsmittel nach Landsberger, ergab die Zahl 301. (Ber. Mol. C₁₇H₁₆O₅ = 300.)

Dieselbe Verbindung hat gleichzeitig Hr. Geheimrath Liebermann¹⁾ durch eintägige Einwirkung von 2 Mol. Acetessigester und 2 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. 2.3-Dibrom- α -naphthochinon bei gewöhnlicher Temperatur erhalten.

Chlor- α -naphthochinonbenzoylessigsäuremethylester,

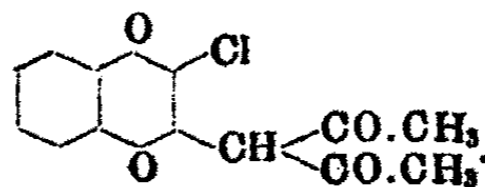


Diese aus Natriumbenzoylessigsäuremethylester in methylalkoholischer Lösung und 2.3-Dichlor- α -naphthochinon entstehende Verbindung wurde aus Methylalkohol, in welchem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt. Gelbes, bei 172–173° nicht ganz scharf schmelzendes Krystallpulver.

0.2003 g Sbst.: 0.4772 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.2073 g Sbst.: 0.0817 g AgCl.

C₂₀H₁₃O₅Cl. Ber. C 65.11, H 3.56, Cl 9.62.
Gef. » 64.98, » 3.65, » 9.74.

Chlor- α -naphthochinonacetylaceton,



Aus 2 Mol. Natriumacetylaceton in alkoholischer Lösung und 1 Mol. Dichlornaphthochinon. (Schmp. 192°.) Ausbeute 85 pCt. der

¹⁾ Diese Berichte 38, 578.

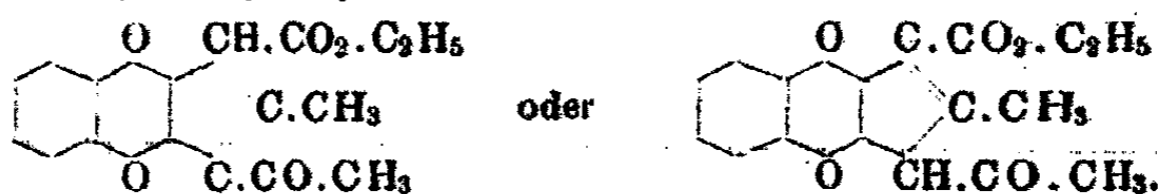
theoretischen. Durch Umkrystallisiren aus 70-procentigem Alkohol erhält man spiessige, gelbe Krystallblätter vom Schmp. 131 — 132°.

0.1999 g Sbst.: 0.4538 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1760 g Sbst.: 0.0884 g AgCl.

C₁₅H₁₁O₄Cl. Ber. C 61.95, H 3.83, Cl 12.20.
Gef. » 61.91, » 3.99, » 12.42.

Nach Landsberger mit Benzol als Lösungsmittel bestimmtes Molekulargewicht = 286 (ber. aus C₁₅H₁₁O₄Cl = 290.6).

Methylacetylnaphtindenchinoncarbonsäureäthylester,



Zu 1 Mol.-Gew. in Alkohol gelöstem Chlor- α -naphtochinonacetessigester (Schmp. 106 — 107°) wurden 2 Mol.-Gew. Natriumacetylaceton gefügt und das anfänglich schön violette Gemisch während 24 Stunden sich selbst überlassen¹⁾. Nach dieser Zeit hatten sich aus der röthlichen Flüssigkeit knollenähnliche Gebilde abgeschieden, die mit Wasser ausgewaschen, dann aus Alkohol unter Zusatz von wenig Eisessig umkrystallisirt wurden. Granatrothe, feine Krystallnadeln vom Schmp. 177°. Ausbeute = 50 pCt. der theoretischen. Die Substanz ist unlöslich in Kalilauge. Ihre rothe alkoholische Lösung giebt mit Natriumalkoholat keinen Farbenumschlag, ebenso wenig mit Natriummalonester.

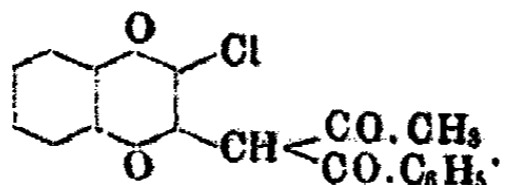
0.1932 g Sbst.: 0.4974 g CO₂, 0.0837 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₅. Ber. C 70.34, H 4.98.
Gef. » 70.21, » 4.86.

Zwei Molekulargewichtsbestimmungen, nach der Landsberger'schen Methode mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt, ergaben die Zahlen 324 und 326 (berechnet für C₁₉H₁₆O₅ = 324).

Von den für diese Verbindung aufgestellten Formeln sind die oben angeführten die wahrscheinlichsten. Sie lassen sich betrachten als hervorgegangen aus der Formel des ursprünglich gebildeten, aber unbeständigen Acetylaceton- α -naphtochinonacetessigsäureäthylesters durch Abspaltung von Essigsäure, wobei eine Ringbildung stattfindet.

¹⁾ Vergl. C. Liebermann, diese Berichte 33, 577—578.

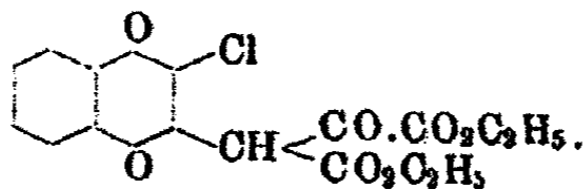
Chlor- α -naphtochinonbenzoylaceton,

Aus 2 Mol. Natriumbenzoylaceton und 1 Mol. 2.3-Dichlornaphtochinon, sonst wie früher. Die aus Alkohol krystallisirte gelbe Substanz vom Schmp. 82° erwies sich noch als ein Gemisch von Benzoylaceton mit dem gesuchten Condensationsproduct. Erst als ich einige Krystalle durch vielfaches Umkrystallisiren rein erhalten hatte, gelang es mir, durch Impfen einer gesättigten methylalkoholischen Lösung, welche sich in einem schwach evacuirten Schwefelsäureexsiccator befand, nach 24 Stunden die Hauptmenge rein als grosse, gelbe, dicke Tafeln vom Schmp. 109° zu erhalten.

Ihre alkoholische Lösung färbte sich auf Zusatz von Natriumalkoholat violet. Diese Färbung ging jedoch nach einigen Stunden in ein lebhaftes Roth über.

0.2005 g Sbst.: 0.5000 g CO_2 , 0.0680 g H_2O . — 0.1685 g Sbst.: 0.0689 g AgCl .

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ClO}_4$. Ber. C 68.07, H 3.72, Cl 10.05.
Gef. » 68.01, » 3.80, » 10.11.

Chlor- α -naphtochinonoxalessigsäurediäthylester,

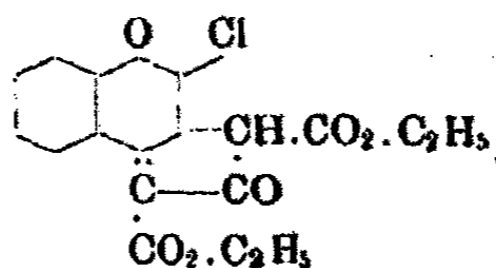
Aus 2 Mol. Natriumoxalessigester und 1 Mol. Dichlor- α -naphtochinon. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt nur schwache Braunfärbung auf. Erhitzt man jedoch wenige Minuten zum Sieden, so entsteht eine schöne, intensive Bordeauxfärbung. Der nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Zusatz von Wasser ausfallende gelbe Niederschlag lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol moosartig gruppirte, kurze Nadelchen, die trotz des constanten Schmelzpunktes von $111-112^{\circ}$ sich noch als ein Gemisch der neuen Substanz mit unverändertem Dichlornaphtochinon ergaben. Die Substanz wurde daher nochmals in alkoholischer Lösung mit Natriumoxalessigester kurze Zeit gekocht und wieder mit Salzsäure gefällt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol entstanden gelbe, durchsichtige, gut messbare Prismen vom Schmp. $117-118^{\circ}$. Die Substanz spaltet beim Erhitzen Kohlenoxyd ab. Mit Natriumalkoholat giebt sie eine fuchsinrothe Lösung. Gegen Alkalien überhaupt ist sie ausserordentlich empfindlich; ihre alkoholische Lösung färbt z. B. gewöhnliches Filtrirpapier

rosenroth; ebenso wird Charlottenburger Leitungswasser auf Zusatz weniger Tropfen der Lösung deutlich roth, destillirtes Wasser dagegen nicht. Wegen dieser Empfindlichkeit gegen Alkali empfiehlt es sich, diese, wie die meisten anderen der hier beschriebenen Substanzen, nie aus einem vollkommen neutralen, sondern stets aus äusserst schwach angesäuertem Lösungsmittel umkrystallisiren.

0.1988 g Sbst.: 0.4146 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1617 g Sbst.: 0.0625 g AgCl.

C₁₈H₁₅O₇Cl. Ber. C 57.05, H 4.00, Cl 9.36.
Gef. » 57.02, » 4.14, » 9.56.

Anhydro-Chlor- α -naphtochinonacetondicarbon-
säure-diäthylester,



Die beim Zusammenbringen von 1 Mol.-Gew. Dichlor- α -naphtochinon mit 1½ Mol.-Gew. Mononatriumacetondicarbonsäureester entstehende Färbung war ein grünstichiges Braun. Aus der nach höchstens 10 Minuten filtrirten Flüssigkeit fällt nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure durch Wasserzusatz ein verharzter Niederschlag aus. Der beim Uebergiessen mit wenig Alkohol ungelöst hinterbleibende Theil wird aus Alkohol umkrystallisirt: mattgelbes, lockeres, krystallinisches Pulver, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Schmp. 159—160°. Die alkoholische Lösung wird durch Natriumalkoholat hellblau gefärbt, diese Färbung geht jedoch sehr bald in Smaragdgrün, zuletzt in Gelb über. Mit Kalilauge entsteht keine Fluorescenz.

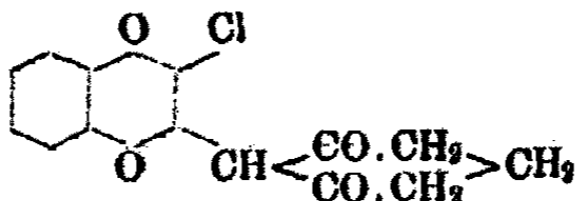
0.1954 g Sbst.: 0.4345 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.4260 g CO₂, 0.0749 g H₂O. — 0.1370 g Sbst.: 0.0526 g AgCl.

C₁₉H₁₅O₆Cl. Ber. C 60.86, H 4.04, Cl 9.46.
Gef. » 60.64, 60.57, » 4.25, 4.38, » 9.49.

Das Molekulargewicht wurde nach Landaberger mit Benzol als Lösungsmittel bestimmt.

C₁₉H₁₅O₆Cl. Ber. 374.6. Gef. 355.5.

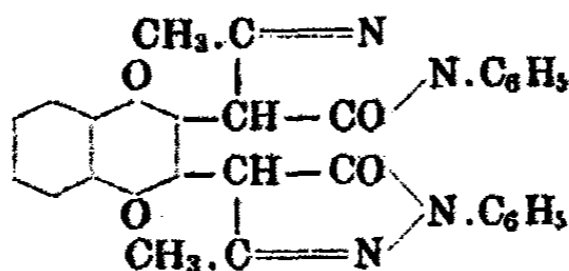
Der Acetondicarbonsäureester reagirt also analog dem Acetessigester, nur mit dem Unterschied, dass der Wasserstoff der zweiten Methylengruppe unter Entstehung eines Ringes mit dem einen Ketsauerstoffatom des Chinonkernes als Wasser austritt.

Chlor- α -naphtochinondihydroresorcin,

Fast ebenso träge wie der Oxalessigester, reagirt gegen Dichlor- α -naphtochinon das Dihydroresorcin¹⁾. Beim Zusammenbringen von $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Natriumdihydroresorcin in alkoholischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Dichlor- α -naphtochinon entstand bei gewöhnlicher Temperatur eine Braulfärbung, die erst nach längerem Stehen in Roth übergeht. Die Flüssigkeit wurde daher zur Beschleunigung der Reaction für ca. 5 Minuten zum Sieden erhitzt, abgekühlt, vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt, mit Salzsäure angesäuert und mit Wasser verdünnt. Da die hierbei sich abscheidende, gelbe bis gelbbraune Substanz jedoch noch etwas unverändertes Dichlor- α -naphtochinon enthielt, so wurde sie nochmals kurze Zeit in alkoholischer Lösung bei Siedetemperatur mit Natriumdihydroresorcin behandelt und wieder mit Salzsäure und Wasser ausgefällt. Der hellbraune Niederschlag lieferte nach dem Auswaschen mit Wasser beim Umkrystallisiren aus Alkohol ziemlich schwer lösliche, gelbliche, bei 258° schmelzende Krystallfitter. Ihre alkoholische Lösung wird durch Natriumäthylat fuchsinroth gefärbt.

0.1748 g Sbst.: 0.4083 g CO_2 , 0.0595 g H_2O . — 0.1822 g Sbst.: 0.0861 g AgCl.

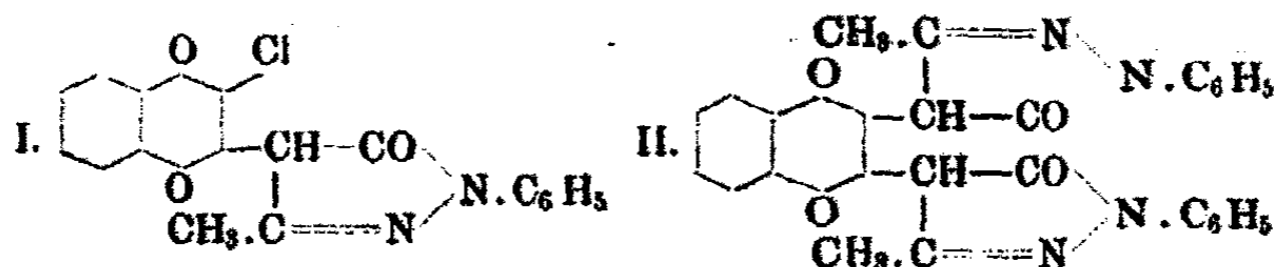
$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$. Ber. C 63.46, H 3.67, Cl 11.72.
Gef. „ 63.70, „ 3.81, „ 11.68.

 α -Naphtochinonbisphenylmethylpyrazolon,

Die bei der Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Natriumphenylmethylpyrazolon auf 1 Mol.-Gew. Dichlor- α -naphtochinon entstehende Färbung war anfangs rein blau, sie wurde jedoch sehr schnell indigofarbig, dann schwärzlich. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde durch Essigsäure und Wasser in sehr guter Ausbeute ein rother, pulveriger Niederschlag ausgefällt; der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus viel Aethylalkohol ein durchaus einheitlich aussehendes Product, aus

¹⁾ Dargestellt nach Merling, Ann. d. Chem. 278, 28.

blutrothen Flitterchen bestehend, lieferte. Dennoch ergab die Analyse Zahlen, welche auf ein Gemisch von 36.96 pCt. der Verbindung I und 63.04 pCt. der Verbindung II stimmten. Da wegen der ausserordent-



lichen Schwerlöslichkeit in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln eine Zerlegung in die Einzelbestandtheile auf Grund verschiedener Löslichkeit und Krystallisirbarkeit als sehr wenig aussichtsvoll erschien, so behandelte ich die Substanz, in Alkohol suspendirt, nochmals bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumphenylmethylpyrazolon, um so zu einer chlorfreien Verbindung zu gelangen. Nach dem Abfiltriren des ungelöst gebliebenen Theiles des rothen Gemisches wurde die indigoblaue Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser der chlorfreie Körper ausgefällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Thon wurde er aus der Papierhülse eines Soxhlet'schen Extractionsapparates durch die 100—150-fache Menge siedenden absoluten Alkohols heruntergelöst und dies Verfahren mit dem nach dem Erkalten ausgeschiedenen Theil unter Erneuerung des Alkohols wiederholt. So wurde die Substanz in leichten, hellblutrothen, glänzenden Flitterchen erhalten, die bei 291—293° unter starkem Aufschäumen schmolzen.

0.2130 g Sbst.: 0.5593 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.2007 g Sbst.: 19.15 ccm N (19°, 757 mm).

C₃₀H₂₇N₄O₄. Ber. C 71.66, H 4.42, N 11.18.

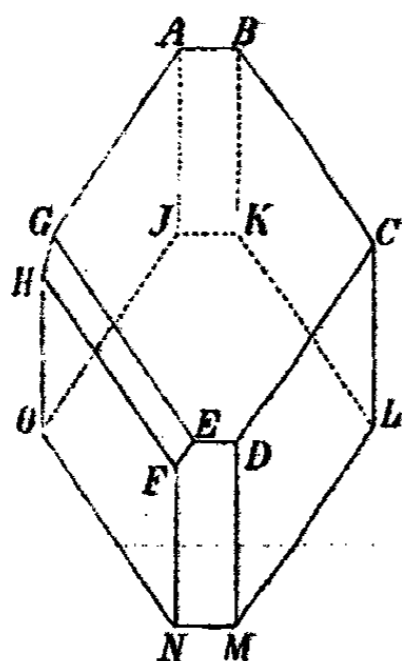
Gef. » 71.61, » 4.66, » 10.93.

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht ausgeführt werden.

Aus der Darstellung dieser Verbindungen geht hervor, dass im 2,3-Dichlor- α -naphthochinon nach Austausch des einen Chloratoms gegen einen Malonester-(etc.)-Rest die Leichtigkeit der Substituierbarkeit des anderen Chloratoms im Allgemeinen bedeutend abgenommen hat. Diese ist naturgemäss abhängig von der Natur der eintretenden Atomgruppe. Soviel aus dem bis jetzt vorliegenden Material zu ersehen ist, geht der Eintritt eines zweiten Moleküls des Malonesterderivats nur selten relativ leicht vor sich: er verläuft jedoch in solchen Fällen normal. Muss man dagegen das Reagens intensiver einwirken lassen, um auch das zweite Chloratom trotz seiner, in Folge Ersatzes des ersten, verminderten Beweglichkeit auszutauschen, so findet eine derartige, gegenseitige, räumliche Behinderung der substituierenden Gruppen statt, dass sich Stücke von ihnen abspalten, sofern die Eigenthümlichkeit der betreffenden Substituenten es zulässt.

Krystallmessungen.

Dieselben wurden von mir mittels eines Wollaston'schen, fernrohrlosen Reflexionsgoniometers¹⁾ ausgeführt.

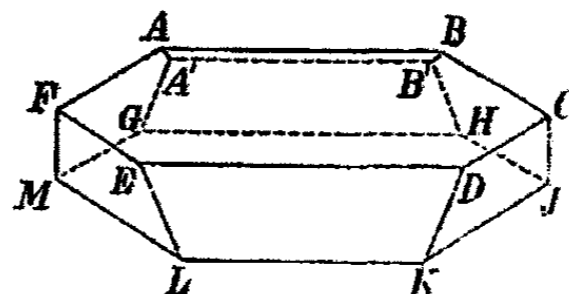
I. Chlor- α -naphthochinonacetessigsäureäthylester.

| | |
|------------------------------|------------------------------|
| $\angle CD = 100^{\circ}00'$ | $\angle GE = 136^{\circ}08'$ |
| $\angle LM = 79^{\circ}43'$ | $\angle HF = 144^{\circ}21'$ |
| $\angle JO = 100^{\circ}50'$ | $\angle ON = 79^{\circ}24'$ |
| $\angle AG = 79^{\circ}27'$ | $\angle KL = 100^{\circ}85'$ |
| | $\angle BC = 79^{\circ}82'$ |
| | $\angle HO = 111^{\circ}08'$ |
| | $\angle AJ = 124^{\circ}21'$ |
| | $\angle BK = 124^{\circ}58'$ |
| | $\angle CL = 110^{\circ}48'$ |
| | $\angle DM = 124^{\circ}55'$ |
| | $\angle FN = 124^{\circ}00'$ |

Die Flächen ABKJ, EDMNF und EFHG treten gewöhnlich hinter den übrigen stark, zuweilen ganz zurück.

II. Chlor- α -naphthochinonbenzoylaceton.

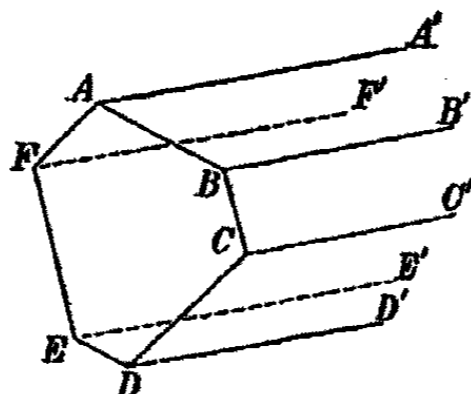
| |
|--------------------------------|
| $\angle ED = 122^{\circ}05'$ |
| $\angle LK = 57^{\circ}49'$ |
| $\angle A'B' = 100^{\circ}51'$ |
| $\angle AB = 136^{\circ}48'$ |



| | |
|-----------------------------|------------------------------|
| $\angle HJ = 82^{\circ}32'$ | $\angle AF = 98^{\circ}00'$ |
| $\angle BC = 97^{\circ}25'$ | $\angle CD = 82^{\circ}25'$ |
| $\angle EF = 82^{\circ}22'$ | $\angle FM = 105^{\circ}10'$ |
| $\angle LM = 79^{\circ}41'$ | $\angle CJ = 105^{\circ}54'$ |

III. Chlor- α -naphthochinonoxalessigsäurediäthylester.

| |
|-------------------------------|
| $\angle AA' = 118^{\circ}42'$ |
| $\angle BB' = 125^{\circ}02'$ |
| $\angle CC' = 121^{\circ}10'$ |
| $\angle DD' = 118^{\circ}43'$ |
| $\angle EE' = 124^{\circ}53'$ |
| $\angle FF' = 121^{\circ}30'$ |



| |
|-----------------------------|
| $\angle AB = 90^{\circ}20'$ |
| $\angle ED = 89^{\circ}40'$ |
| $\angle BC = 88^{\circ}06'$ |
| $\angle EF = 92^{\circ}10'$ |
| $\angle CD = 87^{\circ}55'$ |
| $\angle AF = 91^{\circ}59'$ |

Organisches Laboratorium d. Technischen Hochschule zu Berlin.

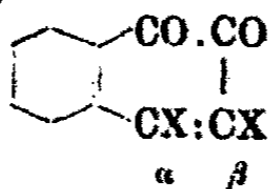
¹⁾ Für die bereitwillige Ueberlassung dieses Instruments fühle ich mich Hrn. Prof. Müller gegenüber zu Dank verpflichtet.

388. H. Hirsch: Ueber malonesterartige Derivate der halogenirten β -Naphtochinone.

(Eingegangen am 1. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann habe ich die Farb-reaction¹⁾, welche derselbe bei halogenirten Chinonen und Indonen gegen malonesterartige Derivate aufgefunden hat, am Dichlor- und Dibrom- β -Naphtochinon weiter verfolgt und eine grössere Reihe von Abkömmlingen der beiden letzteren Verbindungen dargestellt.

Alle von mir erhaltenen Substanzen sind so gebaut, dass das eine Halogenatom durch den malonesterartigen Rest ersetzt ist. Beide Halogene zum Austausch zu bringen, wie dies bei den α -Naphtochinon-derivaten häufig erreicht werden kann, gelang mir bei den β -Naphtochinonverbindungen bisher nicht. Diese Eigenthümlichkeit der Di-halogen- β -naphtochinone beruht wohl darauf, dass die beiden mit Halogen besetzten Stellungen



nicht gleichwerthig sind.

Es war demnach auch von Interesse zu erforschen, ob der malonesterartige Rest in die α - oder β -Stellung eintritt. Diese Frage dachte ich in der Weise zu lösen, dass ich die zuerst aus dem 3.4-Dichlor- und 3.4-Dibrom- β -Naphtochinon dargestellten Verbindungen nachher aus 4-Brom-3-chlor- und 4-Chlor-3-brom- β -Naphtochinon zu erhalten suchte und jedesmal die Art des in dem Reactionsproduct gebliebenen Halogens, sowie die Identität mit der früheren, gleich zusammengesetzten Verbindung feststellte. Diese Absicht musste im Laufe der Arbeit beschränkt werden auf das 4-Brom-3-chlor- β -naphtochinon, das beim Bromiren von 3-Chlor- β -naphtochinon, dessen Constitution Fröhlich²⁾ bewiesen hat, entsteht. Das 3-Brom- β -naphtochinon lieferte nämlich beim Chloriren nicht Chlorbrom- β -naphtochinon, sondern sogleich Dichlor- β -naphtochinon.

Die Versuche ergaben trotzdem ganz scharf, dass stets das in α -Stellung befindliche Halogenatom durch den malonesterartigen Rest ersetzt wird.



Zur Darstellung dieser bisher unbekanntten Verbindung wurden 5 g Monochlor- β -naphtochinon in 90 ccm Eisessig in gelinder Wärme

¹⁾ Diese Berichte 31, 2079, 2903; 32, 260, 916; 33, 566.

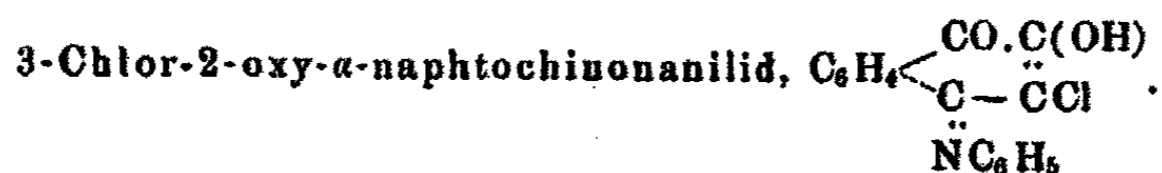
²⁾ Diese Berichte 19, 2493.

mit 4 g Brom versetzt. Die entstandene rothe Lösung wird sofort in 300 cem siedendes Wasser gegossen. Dabei scheidet sich die Verbindung quantitativ in rothbraunen Flocken aus, die, aus Eisessig umkrystallisirt, bronzefarbene, goldglänzende Blättchen vom Schmp. 181.5° bilden.

0.1967 g Sbst.: 0.3164 g CO₂, 0.0827 g H₂O. — 0.2091 g Sbst.: 0.2567 g AgCl + AgBr.

C₁₀H₆O₂BrCl. Ber. C 44.21, H 1.47, Cl + Br 42.52.
Gef. » 43.87, » 1.84, » 42.75.

Das α -Brom- β -chlor- β -naphtochinon giebt mit alkoholischer Anilinlösung das



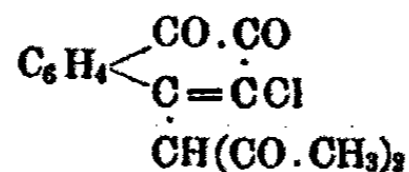
Aus Eisessig umkrystallisirt, tiefbraune, goldglänzende Nadelchen. Schmp. 250—252°.

0.2014 g Sbst.: 0.1012 g AgCl.

C₁₆H₁₀O₂NCl. Ber. Cl 12.49. Gef. Cl 12.42.

Diese Verbindung ist identisch mit dem von Fröhlich¹⁾ aus Monochlor- und Dichlor- β -Naphtochinon dargestellten Anilid, für das er die obige Formel bewiesen hat. Bei der Bromirung des Monochlor- β -naphtochinons ist also das Bromatom in die allein noch unbesetzte 4-Stellung des Chinokerns getreten.

Als das α -Brom- β -chlor- β -naphtochinon mit Acetylaceton unter Vermittelung von Natriumäthylat condensirt wurde, entstand neben Bromnatrium dasselbe Chlor- β -naphtochinonacetylaceton wie aus Dichlor- β -naphtochinon. Der Acetylacetonrest war also an Stelle des α -ständigen Bromatoms getreten und daher kommt auch dem Acetylacetonderivat des Dichlor- β -naphtochinons die Constitution



zu.

Durch noch eine Thatsache konnte dieses Resultat gestützt werden. 3-Chlor- und 3-Brom- β -Naphtochinon, unter Durchleiten von Luft der Reaction gegen Acetylaceton unterworfen, lieferten dieselben Acetylacetonderivate wie die entsprechenden Dihalogen- β -naphtochinone. Da auf Grund dieser Identität alle Stücke in demselben Kern stehen, kann der Acetylacetonrest nur die α -Stellung einnehmen.

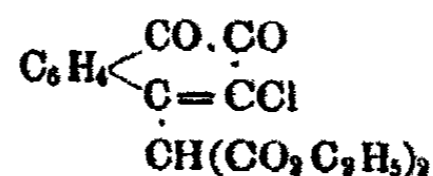
Hierdurch ist es wahrscheinlich, dass die Dihalogen- β -naphtochinone allgemein gegen natriummalonesterartige Körper unter Aus-

¹⁾ Diese Berichte 19, 2493.

tausch des α -Halogens reagiren. Dies Resultat ist insofern nicht uninteressant, als daraus folgt, dass der in p -Stellung befindliche Chinonsauerstoff eine grössere Lockerung des Halogenatoms bewirkt als der in Orthostellung befindliche Sauerstoff.

Da bei den folgenden Condensationen stets überschüssiges Alkali zugegen war, liess ich zur Orientirung über etwaige Nebenproducte zunächst Natriumäthylat auf Dichlor- β -naphtochinon¹⁾ einwirken. Der Versuch führte zum 3-Chlor-4-äthoxy- β -naphtochinon vom Schmp. 149°, das Zincke²⁾ früher aus Tetrachlorketonaphthalin darstellte.

3-Chlor- β -naphtochinon-4-malonester,



Je 2 g fein zerriebenes Dichlor- β -naphtochinon werden in 50 ccm Alkohol aufgeschlämmt und unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von 0.3 g Natrium in 12 ccm Alkohol, die mit 2.2 g Malonester versetzt ist, zugefügt. Sofort färbt sich die Mischung tiefblau. Man filtrirt nach einigen Minuten von dem durch die Reaction gebildeten Kochsalz und unangegriffenen Dichlorchinon ab, säuert das Filtrat an und verdünnt mit dem 5–10-fachen Volumen Eiswasser. Dabei scheidet sich das Reactionsproduct theils als Milch, theils als Oel aus, das aber in einer Kältemischung zu drusenförmigen Gebilden erstarrt. Aus Alkohol erhält man die Substanz in rothgelben, prismatischen Kryställchen. Schmp. 97°.

0.2120 g Sbst.: 0.4546 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.1906 g Sbst.: 0.4076 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.2072 g Sbst.: 0.0864 g AgCl.

C₁₇H₁₅O₅Cl. Ber. C 58.22, H 4.28, Cl 10.10.
Gef. » 58.48, 58.32, » 4.69, 4.58, » 10.30.

Die alkoholische Lösung des Chlor- β -naphtochinonmalonesters wird durch Natriumäthylat tiefblau gefärbt.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in absolutem Alkohol ergab:

0.3072 g Substanz, 12.58 g absoluten Alkohol, 0.08° Siedepunkterhöhung.
Mol.-Gew. C₁₇H₁₅O₅Cl. Ber. 350.4. Gef. 351.

Lässt man das bei der Darstellung verwandte Reactionsgemisch 24 Stdn. stehen, so scheidet sich das Natriumsalz in blauschwarzen, glänzenden Nadeln aus.

0.2122 g Sbst.: 0.0408 g N₂SO₄.

C₁₇H₁₄O₅NaCl. Ber. Na 6.18. Gef. Na 6.23.

¹⁾ Zincke, diese Berichte 19, 2493; Ann. d. Chem. 283, 347.

²⁾ Zincke, diese Berichte 21, 1043.

Aus der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes fällt Barythydrat das

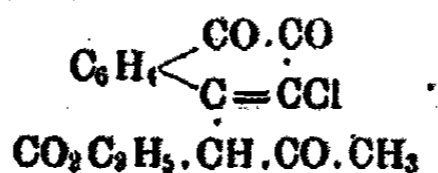
Baryumsalz als chocoladenbraunes Pulver.

0.2288 g Sbst.: 0.0634 g BaSO₄.

(C₁₇H₁₄O₅Cl)₂Ba. Ber. Ba 16.43. Gef. Ba 16.31.

Bei den folgenden Condensationen wurden auf 1 Mol. des Ausgangsmaterials 2 Mol. Natrium und 2–2½ Mol. des Methylderivats angewendet. Die Darstellung verlief im Allgemeinen wie bei der Malonesterverbindung und gestaltete sich nur insofern einfacher, als das Reactionsproduct sofort krystallinisch ausfiel.

3-Chlor-β-naphtochinon-4-acetessigester,



Rothe, glänzende Nadelchen aus Eisessig. Schmp. 175°. Alkalilösung grün.

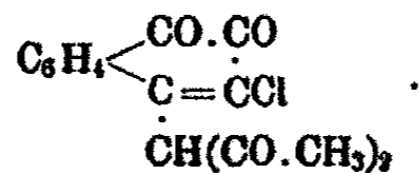
0.1910 g Sbst.: 0.4186 g CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.1988 g Sbst.: 0.0903 g AgCl.

C₁₆H₁₃O₅Cl. Ber. C 59.92, H 4.05, Cl 11.05.

Gef. » 59.77, » 4.38, » 11.29.

Bei nochmaliger Einwirkung von Natracetessigester auf diesen Körper konnte das noch vorhandene Chloratom nicht weiter ersetzt werden.

3-Chlor-β-naphtochinon-4-acetylaceton,



Wie aus den Darlegungen über die Constitution hervorgeht, wurde dieser Körper aus 3 verschiedenen halogenirten β-Naphtochinonen dargestellt.

1. Aus Dichlor-β-naphtochinon.

Rothe, glänzende Nadeln aus Eisessig. Schmp. 217°; mit Natriumäthylat färbt sich die alkoholische Lösung schön grün. Die Verbindung löst sich mit grüner Farbe in Natronlauge und Soda, carminroth in concentrirter Schwefelsäure.

0.2028 g Sbst.: 0.4606 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.2188 g Sbst.: 0.1092 g AgCl.

C₁₅H₁₁O₄Cl. Ber. C 61.98, H 3.79, Cl 12.19.

Gef. » 61.94, » 4.02, » 12.34.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Aceton nach Landsberger ergab:

0.3000 g Sbst., 10.05 g Aceton, 0.175° Siedepunktserhöhung.

Mol.-Gew. $C_{15}H_{11}O_4Cl$. Ber. 290.4. Gef. 285.

2. Aus α -Brom- β -chlor- β -naphthochinon.

Der Habitus der aus Eisessig erhaltenen Nadelchen, der Schmp. 217–218° und alle übrigen Eigenschaften lehren die Identität mit der eben beschriebenen Verbindung

0.2085 g Sbst.: 0.1031 g AgCl.

$C_{15}H_{11}O_4Cl$. Ber. Cl 12.19. Gef. Cl 12.22.

3. Aus Monochlor- β -naphthochinon.

Das Gemisch von Monochlor- β -naphthochinon, Acetylaceton und Natriumäthylat ist im ersten Moment braunroth, färbt sich aber an der Luft sofort grün. Der Vorgang wird befördert, indem man zehn Minuten einen kräftigen Luftstrom durch die Flüssigkeit saugt.

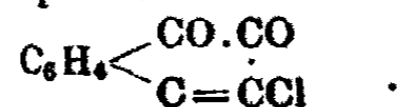
Prächtige, rothe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 218°.

0.2035 g Sbst.: 0.1018 g AgCl.

$C_{15}H_{11}O_4Cl$. Ber. Cl 12.19. Gef. Cl 12.36.

Die Darstellung verläuft hier unter Oxydation zweier Wasserstoffatome durch den Luftsauerstoff. Im Anfang erfolgt wahrscheinlich intermediäre Reduction des Chinons zum Hydrochinon.

3-Chlor- β -naphthochinon-4-benzoylaceton,



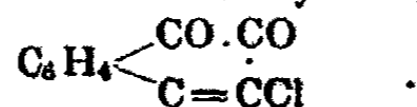
Dunkelrothe, glänzende Täfelchen aus Eisessig, Schmp. 195°. Dunkelgrüne Alkalilösung.

0.2014 g Sbst.: 0.5020 g CO_2 , 0.0742 g H_2O . — 0.2044 g Sbst.: 0.0790 g AgCl.

$C_{20}H_{13}O_4Cl$. Ber. C 68.10, H 3.69, Cl 10.04.

Gef. » 67.98, » 4.09, » 9.55.

3-Chlor- β -naphthochinon-4-benzoylessigsäuremethylester,

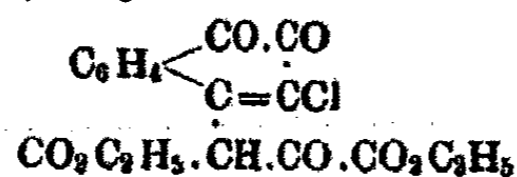


Ziegelrothes, feinkrystallinisches Pulver. Schmp. 173°. Löst sich in Alkali olivgrün.

0.2022 g Sbst.: 0.4830 g CO_2 , 0.0752 g H_2O . — 0.2125 g Sbst.: 0.5077 g CO_2 , 0.0730 g H_2O . — 0.1944 g Sbst.: 0.0782 g AgCl.

$C_{20}H_{13}O_5Cl$. Ber. C 65.14, H 3.53, Cl 9.61.

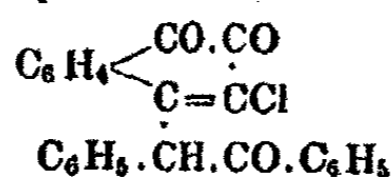
Gef. » 65.14, 65.16, » 4.13, 3.81, » 9.94.

3-Chlor- β -naphthochinon-4-oxalessigester,¹⁾

Orangerothe, glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmp. 127.5°. Natriumäthylat färbt die alkoholische Lösung rothbraun. Nur wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt die Substanz stürmisch Kohlenoxyd.

0.2232 g Subst.: 0.4624 g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.1900 g Subst.: 0.3958 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — 0.2010 g Subst.: 0.0748 g AgCl. — 0.1950 g Subst.: 0.0744 g AgCl.

C₁₈H₁₅O₇Cl. Ber. C 57.08, H 3.96, Cl 9.35.
Gef. » 56.50, 56.81, » 4.50, 4.19, » 9.20, 9.43.

3-Chlor- β -naphthochinon-4-desoxybenzoïn,

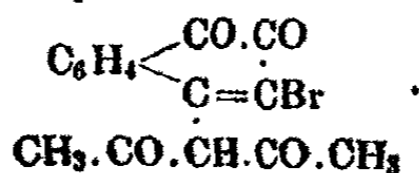
Es wurde bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet und die Reaktionsflüssigkeit erst nach 1/2 Stunde abfiltrirt. Beim Ansäuern ist jeder Säureüberschuss zu vermeiden, da sonst der Körper zum grossen Theil verharzt.

Glänzende, verfilzte Nadelchen von goldgelber Farbe. Schmp. 195.5°. Die Verbindung wird durch Natriumäthylat tiefroth gefärbt.

0.1940 g Subst.: 0.5286 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1931 g Subst.: 0.0738 g AgCl.

C₂₄H₁₅O₃Cl. Ber. C 74.53, H 3.88, Cl 9.16.
Gef. » 74.29, » 4.29, » 9.38.

Dieselbe chlorhaltige Substanz wurde auch bei einer Temperatur von 50°, in der Siedehitze und bei sehr langer Dauer der Reaction erhalten.

3-Brom- β -naphthochinon-4-acetylaceton,

Die Verbindung wurde aus Dibrom- und Monobrom- β -Naphthochinon¹⁾ dargestellt.

1. Aus Dibrom- β -naphthochinon gelang es nicht, den Körper in völlig reiner Form zu erhalten. Tiefrothe, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 211°.

¹⁾ Zincke, diese Berichte 19, 2493.

0.2167 g Sbst.: 0.4225 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.2112 g Sbst.: 0.1248 g AgBr.

C₁₅H₁₁O₄Br. Ber. C 53.73, H 3.28, Br 23.88.
Gef. » 53.17, » 3.44, » 25.14.

Die alkoholische Lösung wird durch Natriumäthylat olivgrün gefärbt. Natronlauge und Soda lösen unverändert mit braunrother Farbe, concentrirte Schwefelsäure carminroth.

Die Eigenschaften zeigen die völlige Identität mit dem

2. aus 3-Brom-β-naphtochinon unter Durchleiten von Luft erhaltenen Acetylacetonderivat.

Tiefrothe Nadeln vom Schmp. 212°.

0.2212 g Sbst.: 0.4376 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.2065 g Sbst.: 0.1168 g AgBr.

C₁₅H₁₁O₄Br. Ber. C 53.73, H 3.28, Br 23.88.
Gef. » 53.95, » 3.51, » 24.07.

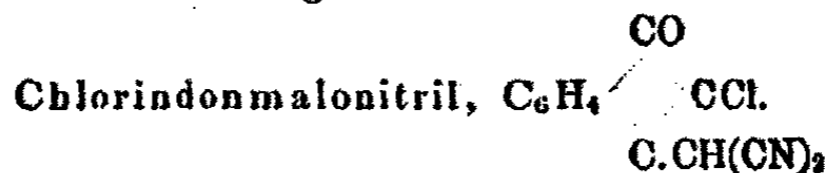
Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

399. Th. Lanser und F. Wiedermann: Ueber weitere malonesterartige Verbindungen mit halogenirten Indonen.

(Eingegangen am 1. August.)

Im Anschluss an die Veröffentlichungen von C. Liebermann¹⁾ über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand, worin Hr. Geh.-Rath Liebermann auch bereits einige unserer Resultate mitgetheilt hat, stellen wir im Folgenden den Rest unserer Versuche kurz zusammen.

Sofern nichts Anderes bemerkt ist, geschah die Darstellung der folgenden Verbindungen stets in der schon früher mitgetheilten Weise durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. Dichlor- oder Dibrom-Indon mit 1 Mol.-Gew. der betreffenden malonesterartigen Verbindung, Zufügen von 2 At.-Gew. Natrium in Alkohol, Ansäuern nach kurzem Stehen, Ausfällen und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig.

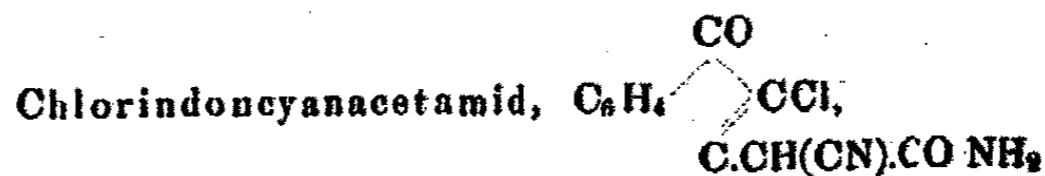


Röthlich-braune Nadelchen aus verdünntem Eisessig. Schmp. 159° unter Aufschäumen.

0.1823 g Sbst.: 18.9 ccm N (23°, 762 mm).

C₁₂H₅ClON₃. Ber. N 12.25. Gef. N 11.71.

¹⁾ Diese Berichte 32, 260, 916.

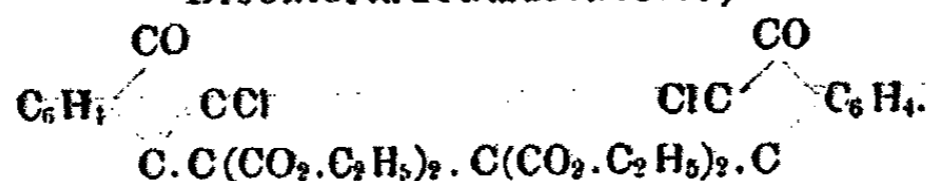


bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse (Analyse I), aus Eisessig gelbe Nadelchen (Analyse II), die aber nach Zusammensetzung und Eigenschaften identisch sind. Schmp. 208—209°. Löslich in Alkali mit rother Farbe.

I. 0.1251 g Sbst.: 0.0718 g AgCl. — II. 0.1792 g Sbst.: 0.0998 g AgCl. — 0.1796 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 758 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{ClO}_2$. Ber. Cl 14.40, N 11.36.
Gef. I. » 14.20, II. 14.17, » 10.97.

Bischlorindonmalonester,



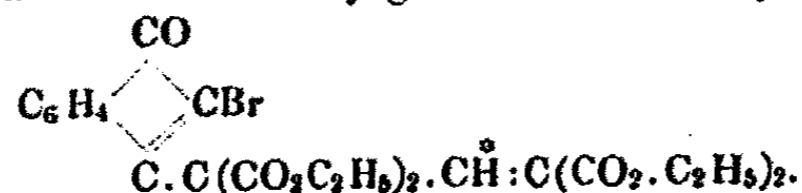
Bei dem Versuch, das in dem Chlorindonmalonester noch vorhandene Chloratom durch Kochen mit feuchtem Silberoxyd zu entfernen, wirkte das Silberoxyd oxydirend. Aus 2 Mol.-Gew. Chlorindonmalonester werden die durch Metall vertretbaren Wasserstoffatome fortoxydirt und die Reste gebunden. Die neue Verbindung, den Bischlorindonmalonester, erhält man, indem man eine alkoholische Lösung des Chlorindonmalonesters einige Minuten mit überschüssigem feuchtem Silberoxyd kocht und heiss filtrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten feine Nadelchen aus; der grössere Theil der neuen Verbindung wird durch Auskochen des Silberoxydschlammes mit heissem Chloroform gewonnen.

Der Bischlorindonmalonester bildet feine, weisse Nadelchen vom Schmp. 219—220°, die schwer in Alkohol, Benzol, Ligroin, leicht in heissem Chloroform und Eisessig löslich sind. Sie lösen sich nicht in wässrigem oder alkoholischem Alkali. Selbst mit heissem Natriumalkoholat giebt die Verbindung keine Färbung ein Zeichen, dass ihr der durch Alkali ersetzbare Wasserstoff fehlt.

0.1728 g Sbst.: 0.3753 g CO_2 , 0.0688 g H_2O . — 0.1909 g Sbst.: 0.0866 g AgCl.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{Cl}_2$. Ber. C 59.72, H 4.35, Cl 11.04.
Gef. » 59.23, » 4.42, » 11.16.

Bromindondicarboxylglutaconsäureäthylester,



2 Theile Dibromindon werden fein zerrieben, in ein Rohr eingefüllt und hierzu die alkoholische Lösung der äquivalenten Menge

(2.5 Th.) Natriumdicarboxylglutaconsäureester, $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{OH}$
 $\text{CNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gegeben. Man erhitzt ca. 1 Stunde auf 140° . Nach
dem Erkalten filtrirt man vom ausgeschiedenen Bromnatrium, versetzt
die alkoholische Lösung mit Eisessig und fällt die neue Verbindung
mit Eiswasser aus. Aus heissem Alkohol krystallisirt, erhält man
sie in gelben Nadelchen vom Schmp. 131° . In Alkohol, Eisessig,
Benzol ist sie leicht löslich, unlöslich in Ligroin. Die Ausbeute ist
quantitativ.

0.2104 g Sbst.: 0.4130 g CO_2 , 0.0912 g H_2O . — 0.1839 g Sbst.: 0.0645 g
AgBr.

$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{O}_9\text{Br}$. Ber. C 58.63, H 4.65, Br 14.99.
Gef. » 53.53, » 4.81, » 14.69.

In Alkali ist die Verbindung mit schöner blauer Farbe löslich.
Die Alkalilöslichkeit beruht hier offenbar auf dem in obiger Formel
mit einem Sternchen (*) bezeichneten, von Henrich¹⁾ als mit saurer
Natur begabt erkanntem Wasserstoffatom.

Chlorfreie Substanz aus Dichlorindon und Natriummalonester.

Die von Roser und Haselhoff aus Dichlorindon und Natrium-
malonester erhaltene chlorfreie Substanz, gelang es erst nach sehr
vielen vergeblichen Versuchen wieder zu finden. Man erhält sie am
besten, indem man 1 Mol.-Gew. Dichlorindon mit 2 Mol.-Gew. Malon-
ester und etwas mehr als 2 At.-Gew. Natrium in alkoholischer Lösung
 $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler kocht. Die zuerst schön rothe
Farbe wird bald schmutzig braun, und es scheidet sich eine braune
voluminöse Substanz ab, die abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol und
viel Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt wird. Die
gelben Nadelchen schmelzen bei $193-194^\circ$, entsprechend den Angaben
von Roser und Haselhoff. In Berührung mit Alkali nimmt die
Substanz eine braune Färbung an und löst sich dann in sehr ge-
ringer Menge in heissem Wasser. Anscheinend bildet sich ein
Natriumsalz, dessen Reindarstellung nicht gelang. Die Verbindung
wird stets, auch bei Anwendung von Dibromindon, in sehr geringer
Ausbeute (etwa 8 pCt.) erhalten.

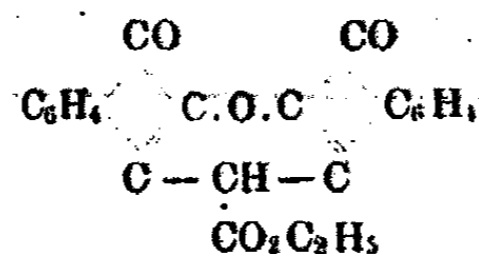
0.1967 g Sbst.: 0.5369 g CO_2 , 0.0675 g H_2O . — 0.1759 g Sbst.: 0.4804 g CO_2 ,
0.0627 g H_2O . — 0.1806 g Sbst.: 0.4929 g CO_2 , 0.0628 g H_2O .

Gef. C 74.44, 74.48; 74.43. H 3.81, 3.96, 3.66.

Diese Zahlen stimmen nicht mit denen von Roser und Hasel-
hoff (Gef. C 76.91, 75.47, H 4.20, 4.29) überein und auch nicht auf
ihre Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (Ber. C 76.14, H 3.55). Sie würden sich am
ehesten mit einer Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{O}_5$ vereinigen lassen, für welche sich

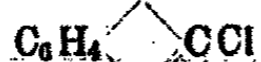
¹⁾ Ann. d. Chem. 274, 138.

C 73.74 und H 3.91 berechnen, und deren Constitution man sich folgendermaassen vorstellen könnte:



Da aber die geringe Ausbeute eine weitergehende Untersuchung verhindert, darf diese Formel vorläufig nicht als gesichert gelten¹⁾.

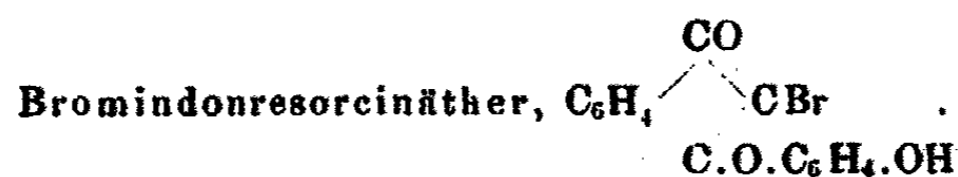
Phenylhydrazon des Chlorindonmalonesters,



Um zu zeigen, dass in den Indonmalonestern, wie die übrigen Einzelbestandtheile, so auch der Ketest intact sind, wurde die obige Verbindung durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Chlorindonmalonesters mit salzsaurem Phenylhydrazin dargestellt. Derbe, braune Nadeln; Schmp. 144–145°; in den üblichen Lösungsmitteln mässig leicht löslich; giebt mit Natriumalkoholat in der Kälte eosinrothe Färbung; löst sich beim Kochen vollständig auf.

0.1871 g Sbst.: 0.4384 g CO₂, 0.0891 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 11.3 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1840 g Sbst.: 0.0624 g AgCl.

C₂₂H₂₇N₂ClO₄. Ber. C 64.00, H 5.05, Cl 8.52, N 6.79.
Gef. » 63.90, » 5.29, » 8.39, » 7.15.



Gelbe Nadelchen, Schmp. 171°, löslich in Alkali mit blauer Farbe. Im Vacuumexsiccator getrocknet.

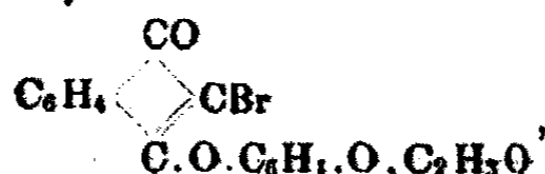
0.2084 g Sbst.: 0.4325 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.2250 g Sbst.: 0.1332 g AgBr.

C₁₅H₉BrO₃. Ber. C 53.78, H 2.87, Br 25.24.
Gef. » 53.59, » 3.05, » 24.18.

Dass der Resorcinrest der vorstehenden Formel entsprechend gebunden ist, zeigt die Bildung des

¹⁾ Siehe auch die folgende Abhandlung von S. Schlossberg.

Monoacetyl bromindonresorciniäthers,



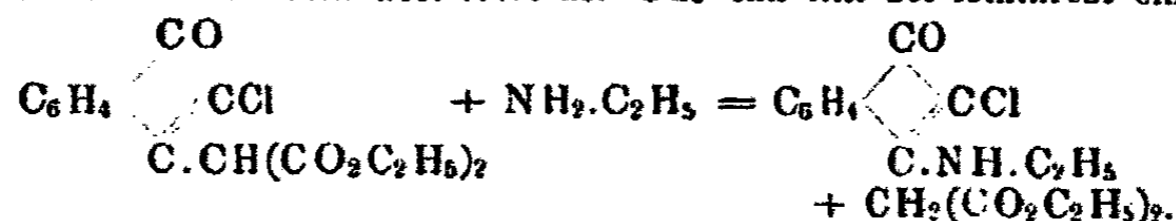
beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Aus 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt, bildet er gelbe Kryställchen vom Schmp. 105°.

0.1841 g Sbst.: 0.3857 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.2059 g Sbst.: 0.1070 g AgBr.

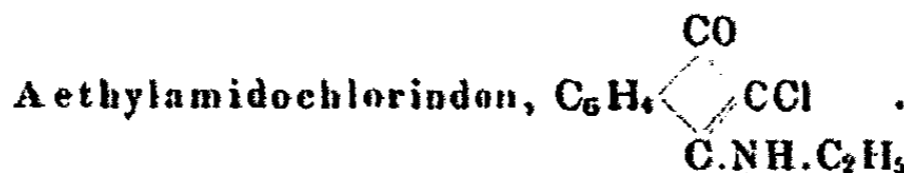
C₁₇H₁₁O₄Br. Ber. C 56.96, H 3.06, Br 22.29.
Gef. » 57.14, » 3.35, » 22.11.

Verhalten des Chlorindonmalonesters gegen Aminbasen.

Chlorindonmalonester, in alkoholischer Lösung mit Aethyl- oder Benzyl-Amin zusammengebracht, spaltet schon in der Kälte, schneller beim Erhitzen den Malonesterrest ab. Für ihn tritt der Aminrest ein:



Diese Reaction schien durch die Abspaltung des Malonesterrestes, d. h. der Sprengung der Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen, so auffallend, dass sie eingehend untersucht wurde, indem einerseits der Malonester als Spaltungsproduct nachgewiesen, andererseits die gleichen Amidverbindungen aus Dichlorindon und den entsprechenden Aminbasen direct hergestellt und verglichen wurden, wobei sie sich mit den durch Spaltung erhaltenen Producten als identisch erwiesen.



2 Gew.-Th. Chlorindonmalonester werden mit ihrem 12-fachen Gewicht Alkohol übergossen, mit 1 Gew.-Th. Aethylamin versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das in derben, rothen Nadeln auskrystallisirte Product wird mit wenig verdünntem Alkohol und viel Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Aethylamins ausgewaschen und dann aus heissem Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt. Zersetzungspunkt 188°. Unlöslich in wässrigem, leicht löslich in alkoholischem Alkali mit blauer Farbe.

0.1614 g Sbst.: 0.3750 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1989 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 764 mm). — 0.1719 g Sbst.: 0.1168 g AgCl.

C₁₁H₁₀ClNO. Ber. C 68.16, H 4.82, Cl 17.11, N 6.74.
Gef. » 63.36, » 5.04, » 16.81, » 6.45.

Zum Nachweis des abgespaltenen Malonesterrestes wurde die vom rohen Aethylamidochlorindon abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein bräunliches Oel, das auf Zusatz von alkoholischer Dichlorindon-Lösung mit Natriumalkoholat die charakteristische Rothfärbung gab, durch die der Malonester ausgezeichnet ist.

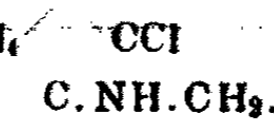
Das aus Dichlorindon mit Aethylamin direct dargestellte Aethylamidochlorindon erwies sich in allen Stücken mit dem Vorigen identisch und gab bei der Analyse ¹⁾:

0.1877 g Sbst.: 0.1253 g AgCl.

$C_{11}H_{10}OCIN$. Ber. Cl 17.11. Gef. Cl 16.51.

Die Spaltung des Chlorindonmalonesters durch Benzylamin erfolgt in derselben Weise, wie die durch Aethylamin. Das so erhaltene

CO

Benzylamidochlorindon, C_6H_5 , bildet rothe,

$C.NH.CH_2.C_6H_5$

säulenförmige Krystalle vom Zersetzungspunkt 182° und ist unlöslich in wässrigem, leicht löslich in alkoholischem Alkali mit gelber Farbe.

0.1806 g Sbst.: 0.4708 g CO_2 , 0.0759 g H_2O . — 0.1847 g Sbst.: 7.9 ccm N (20° , 754 mm). — 0.1852 g Sbst.: 0.0942 g AgCl.

$C_{16}H_{12}OCIN$. Ber. C 71.24, H 4.45, N 5.19, Cl 13.25.

Gef. » 71.19, » 4.67, » 4.85, » 12.58.

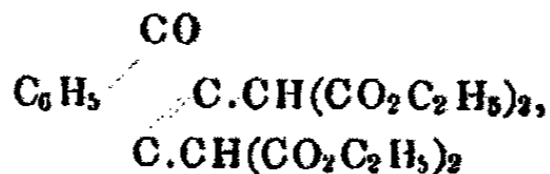
Das direct aus Dichlorindon mit Benzylamin erhaltene Benzylamidochlorindon erwies sich wieder als identisch mit dem Vorigen.

0.1972 g Sbst.: 0.1034 g AgCl.

$C_{16}H_{12}OCIN$. Ber. Cl 13.25. Gef. Cl 13.27.

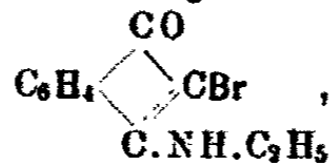
Tribenzoylenbenzol aus Dibromindon.

Bei dem Versuch, den Eintritt zweier Mol. Malonester in 1 Mol. Dibromindon durch verschärfte Reaction, durch Temperaturerhöhung, zu erzielen, wurde nicht der erwartete Indondimalonester,



sondern ein Condensationsproduct des Dibromindons erhalten.

¹⁾ Das aus dem Dibromindon hergestellte Aethylamidobromindon,



bildet rothe Nadeln, Zersetzungspunkt 151° .

0.2022 g Sbst.: 0.1500 g AgBr.

$C_{11}H_{10}OBrN$. Ber. Br 31.75. Gef. Br 31.57.

Erhitzt man nämlich 2 Gew.-Th. Dibromindon, 1.3 Th. Natriummalonester und 8 Th. Alkohol 2—3 Stunden im Rohr auf 170—180°, so ist nach dem Erkalten eine gelbe Verbindung abgeschieden, die abfiltrirt und mit heissem Alkohol gut ausgewaschen wird. Sie ist halogenfrei, unlöslich auch in kochendem Alkali, desgl. in Alkohol, Eisessig, Chloroform. Aus siedendem Benzol, Mesitylen oder Xylol, in denen sie sehr schwer löslich ist, krystallisirt sie in gelben Nadelchen, welche bei 360° noch nicht schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit braunrother Farbe.

\bar{M} 0.1029 g Sbst.: 0.3180 g CO₂, 0.0889 g H₂O.

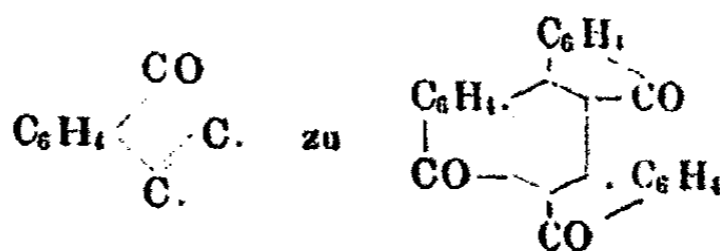
C₂₇H₁₉O₃. Ber. C 84.37, H 3.13.

Gef. » 84.28, » 3.66.

Alle Eigenschaften der Verbindung stimmen mit denen des Tribenzoylebenzols überein, welches von Gabriel und Michael entdeckt und später von Liebermann und Bergami bei der Oxydation von Truxen erhalten worden ist.

Ein Vergleich mit einer Probe der aus Truxen dargestellten Verbindung erwies deren vollständige Identität.

Bei dieser verstärkten Reaction werden also die beiden Bromatome ohne Ersatz aus dem Dibromindon herausgenommen, und drei der so entstandenen Reste



verkettet.

Dieselbe Verbindung entsteht auch in sehr kleiner Menge (etwa 4 pCt.), wenn man 2 Gew.-Th. Dibromindon mit 3 Th. Malonester und 3 Th. entwässertem Natriumacetat zusammenreibt und einige Stunden im Oelbade auf 180° erhitzt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

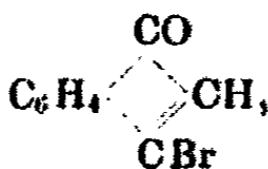
390. S. Schlossberg: Ueber das γ -Brom- α -Indon und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 1. August.)

C. Liebermann und ich¹⁾ haben vor Kurzem gezeigt, dass das von Meldola und Hughes²⁾ beschriebene Monobromindon kein solches, sondern Monobrom- α -Naphtochinon ist, und dass auch sämtliche, von Meldola und Hughes aus ihrem sogenannten Bromindon dargestellte Derivate nicht Indon-, sondern Naphtochinon-Derivate sind. Es blieb nun nur noch übrig, das bisher unbekannte Monobromindon und von diesem aus die den Meldola-Hughes'schen entsprechenden Derivate herzustellen, um so durch directen Vergleich die Verschiedenheit der wahren Indonderivate von den Meldola-Hughes'schen Verbindungen zu zeigen.

Die Herstellung des Monobromindons erwies sich anfangs als recht schwierig und gelang erst nach langen Mühen, wesentlich dadurch, dass eine von Hrn. Th. Lanser³⁾ im hiesigen Laboratorium für die Darstellung von Dibromindon aufgefundene Methode, welche auf der Destillation einer Mischung von Dibromzimmtsäure und Phosphorpentoxyd im Vacuum beruht, mit freundlicher Genehmigung des Hrn. Dr. Lanser auf die Monobromallozimmtsäure (Schmp. 159°) übertragen wurde. Auch hier bot anfangs die ungemene Zersetzlichkeit des Monobromindons grosse Schwierigkeiten, nach deren Ueberwindung sich dann leicht eine Anzahl der gewünschten Derivate, sowie weiter eine Serie von Condensationsproducten mit malonsäureesterartigen Verbindungen gewinnen liess. Hierbei wurde dann überall in vollem Maasse die vorausgesetzte Verschiedenheit der Indon- von den Naphtochinon-Derivaten constatirt.

Dass das auf angegebenem Wege gewonnene Monobromindon ein γ -Brom- α -Indon ist,



wie es Meldola und Hughes bei ihren Versuchen erhalten haben wollten, ergibt sich zwar schon aus der von Liebermann und Scholz⁴⁾, sowie Liebermann⁵⁾ für die Ausgangssäure festgestellten Constitution als β -Bromallozimmtsäure, einen neuen, unabhängigen

¹⁾ Liebermann, Schlossberg, diese Berichte 32, 546 und 2096.

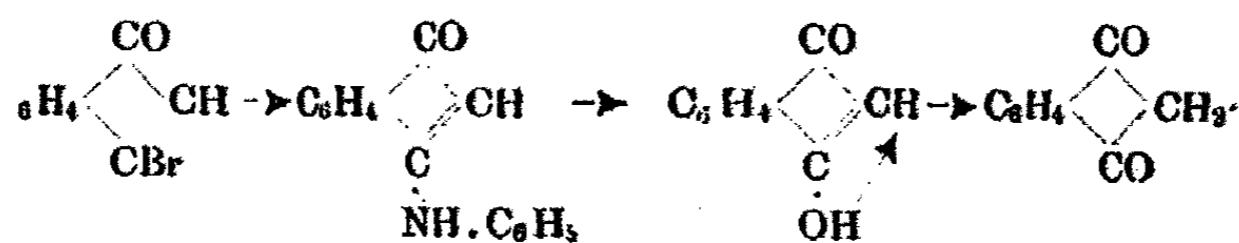
²⁾ Meldola, Hughes, Chem. Soc. Journ. N. S. 57, 393, 631 und 808.

³⁾ Lanser, diese Berichte 32, 2477.

⁴⁾ Liebermann, Scholz, diese Berichte 25, 950.

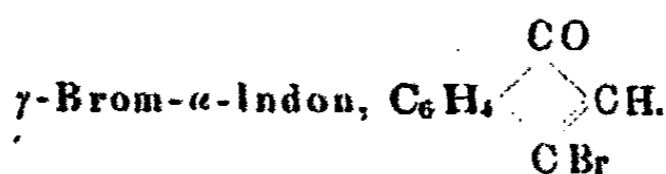
⁵⁾ Liebermann, diese Berichte 28, 136.

Beweis dafür habe ich aber noch vom Monobromindon aus führen können, indem ich dieses erst in sein Anilid und Letzteres durch Lösen in rauchender Salzsäure in Diketohydrinden verwandelte, wobei die Umwandlung im Sinne der folgenden Schemata, zuletzt unter Uebergang in die tautomere Form erfolgt:



An den Eigenschaften des jetzt von mir dargestellten γ -Brom- α -Indons lässt sich zeigen, dass dasselbe dem Meldola-Hughes'schen Monobromnaphthochinon nicht einmal beigemischt sein konnte; denn erstens geht Monobromindon beim Bromieren quantitativ in Dibromindon über, das sich wegen seiner charakteristischen Eigenschaften nicht wohl hätte übersehen lassen, dann aber ist es unter den Bedingungen, unter welchen Meldola und Hughes es erhalten haben wollten — Behandlung von Dibrom- α -Naphthol mit rauchender Salpetersäure — garnicht beständig, sondern geht, wie ich fand, in Diketohydrinden, bezw. Dibromdiketohydrinden über.

Monobromindon giebt mit malonsäureesterartigen Verbindungen und Natriumalkoholat die den Indonen charakteristische Rothfärbung. Jedoch gelang es mir nur in einem Falle (mit Cyanessigsäureester), die einfachste Verbindung zu fassen. Im Uebrigen geht die Condensation der malonsäureesterartigen Verbindungen gleich weiter, gegen ein zweites Molekül Monobromindon, wodurch sich als Endproduct die unten beschriebenen, complicirteren Verbindungen ergeben.



Je 4 g Phenylpropionsäurehydrobromid werden mit ca. 5 g Phosphorpentoxyd innig gemischt und in einem Anschütz'schen Vacuumdestillirkölbchen bei ca. 19 mm Druck destillirt. Die überdestillirenden orangegelben Dämpfe verdichten sich in der Vorlage zunächst zu einem orangefarbenen Oel, das bald zu kleinen, goldgelben Nadelchen erstarrt. Sie schmelzen bei 64° und sind äusserst leicht löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, Benzol und Aether, weniger in Ligroin. Das Monobromindon war sehr schwer zur Analyse zu bringen, weil es sich meist schon beim Stehen verändert und zu verharzen beginnt. Rein wurde es erhalten durch vorsichtiges Ausfällen aus seiner Eisessiglösung mit Wasser, wobei es in kleinen, eigelben Nadelchen erhalten wird, die abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und durch Aufstreichen

auf glattes, poröses Porzellan getrocknet werden. Die Verbindung wurde dann nach 6—8-stündigem Stehen im Exsiccator analysirt.

0.1766 g Sbst.: 0.3369 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.1928 g Sbst.: 0.1194 g AgBr. — 0.1207 g Sbst.: 0.1084 g AgBr.

C₉H₅BrO. Ber. C 51.67, H 2.39, Br 38.28.

Gef. » 52.02, » 2.81, » 38.25, 38.11.

Die Ausbeute beträgt 30 pCt. der theoretischen.

Beim Bromiren des Monobromindons in Eisessiglösung, erhält

man quantitativ Dibromindon, C₈H₄ $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CBr} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CBr} \end{array}$, welches durch seine

charakteristischen Eigenschaften und durch die Analyse identificirt wurde.

0.1413 g Sbst.: 0.1843 g AgBr.

C₈H₄Br₂O. Ber. Br 55.55. Gef. Br 55.49.

Beim Auflösen von Monobromindon in kalter, rauchender Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure entsteht Dibromdiketohy-

drinden, C₈H₄ $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CBr}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$. Kleine, farblose Blättchen vom Schmp. 175°.

Identisch mit dem von Kronfeld ¹⁾, Zincke und Gerland ²⁾, sowie Wislicenus ³⁾ erhaltenen Dibromdiketohydrinden.

0.1678 g Sbst.: 0.2197 g CO₂, 0.0244 g H₂O. — 0.1107 g Sbst.: 0.1357 g AgBr. — 0.1377 g Sbst.: 0.1703 g AgBr ⁴⁾.

C₈H₄Br₂O₂. Ber. C 35.52, H 1.31, Br 52.63.

Gef. » 35.70, » 1.61, » 52.16, 52.47.

γ -Anilidoindon, C₈H₄ $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C.NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$,

entsteht beim Zusatz von Anilin zu einer heissen, alkoholischen Lösung von Monobromindon. Metallglänzende, bronzefarbige Blättchen aus warmem Alkohol. Schmp. 204—205° unter Zersetzung, leicht löslich in warmen Eisessig, Aceton und Alkohol, weniger in Benzol, fast unlöslich in Aether und Ligroin.

0.1694 g Sbst.: 0.5044 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.1937 g Sbst.: 10.9 ccm N (19°, 759.4 mm).

C₁₅H₁₁NO. Ber. C 81.45, H 4.98, N 6.33.

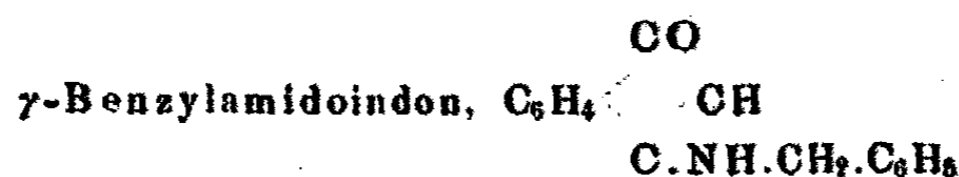
Gef. » 81.20, » 5.32, » 6.47.

¹⁾ Kronfeld, diese Berichte 17, 720.

²⁾ Zincke, Gerland, diese Berichte 20, 3216.

³⁾ Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 354.

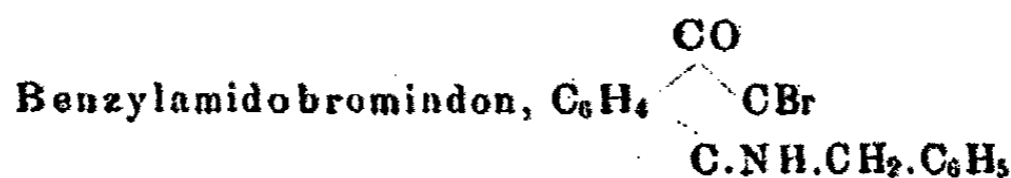
⁴⁾ Zu dieser Analyse wurde ein mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenes Präparat angewandt.



Aus Benzylamin und Monobromindon in alkoholischer Lösung. Kleine, goldbraune Prismen vom Schmp. 164°. Löslichkeit wie bei der vorstehenden Verbindung.

0.2059 g Sbst.: 0.6183 g CO₂, 0.1052 g H₂O. — 0.2096 g Sbst.: 10.9 ccm N (20°, 758.6 mm).

C₁₆H₁₃NO. Ber. C 81.70, H 5.53, N 5.95.
Gef. » 81.20, » 5.67, » 5.96.



entsteht bei analoger Behandlung von Dibromindon mit Benzylamin. Orangefarbige Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 153°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwierig in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroin.

0.2068 g Sbst.: 0.4651 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.1262 g Sbst.: 0.0694 g AgBr. — 0.1647 g Sbst.: 6.1 ccm N (23.5°, 761.5 mm).

C₁₆H₁₂BrNO. Ber. C 61.15, H 3.82, Br 25.47, N 4.46.
Gef. » 61.33, » 4.26, » 25.57, » 4.20.

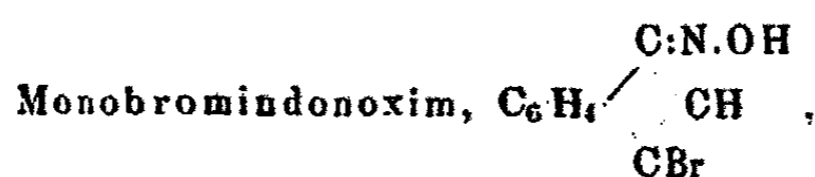
Beim Auflösen von Anilido- oder Benzylamido-Indon in rauchen-

der Salzsäure entsteht glatt Diketohydrinden, C₆H₄ $\begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$. Aus

der sauren Lösung wurde es mit Aether extrahirt. Aus Ligroin umkrystallisirt, wurde es in farblosen Nadelchen, die sich in Alkali mit gelber Farbe lösten und bei 130° schmolzen, erhalten. Zu seiner Identificirung wurde es noch in das charakteristische Anhydrobis-diketohydrinden übergeführt.

0.1756 g Sbst.: 0.4788 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₉H₆O₂. Ber. C 73.97, H 4.11.
Gef. » 73.58, » 4.17.

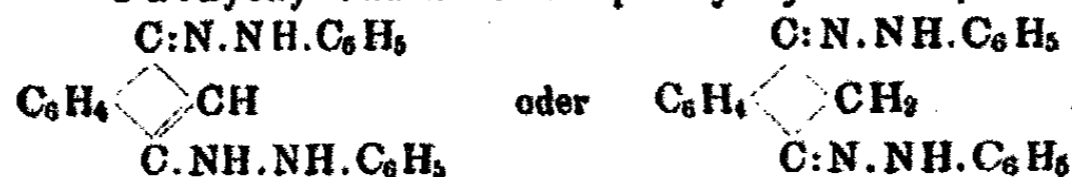


entsteht bei etwa viertelstündigem Kochen einer alkoholischen Monobromindonlösung mit salzsaurem Hydroxylamin. Kleine, lanzettförmige, blassgelbe Nadelchen aus verdünntem Alkohol. Außerst leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, schwieriger in Eisessig, wenig in heissem Wasser. Schmilzt bei 98°.

0.1780 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.0494 g H₂O. — 0.1989 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 764 mm). — 0.1459 g Sbst.: 0.1221 g AgBr.

C₉H₆BrNO. Ber. C 48.21, H 2.68, N 6.25, Br 35.71.
Gef. » 48.26, » 3.08, » 6.45, » 35.60.

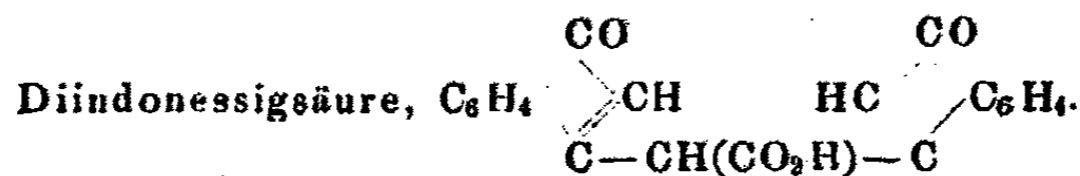
Phenylhydrazino-indonphenylhydrazon,



Beim Zusatz von Phenylhydrazin zu einer heissen, alkoholischen Lösung von Monobromindon. Kleine rothbraune Nadelchen, die bei 142° unter Zersetzung schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Aether. In alkoholischem Natron mit schön kornblumenblauer Farbe als Alkalisalz löslich; wird durch Wasser oder verdünnte Mineralsäuren wieder gefällt.

0.1729 g Sbst.: 0.4897 g CO₂, 0.0891 g H₂O. — 0.1745 g Sbst.: 27 ccm N (26.0°, 767 mm).

C₂₁H₁₈N₄. Ber. C 77.30, H 5.52, N 17.17.
Gef. » 77.24, » 5.72, » 17.36.



1 g γ -Brom- α -Indon wird in ca. 3 ccm Alkohol gelöst und mit 0.8 g Malonsäureester versetzt. Zu der Mischung wird eine kalte Lösung von 0.2 g Natrium in 6 ccm Alkohol hinzugesetzt. Die Lösung färbt sich sofort prächtig roth, und nach einigen Minuten erstarrt die ganze Reactionsmasse. Beim Einschütten derselben in Wasser fällt ein voluminöser, orangefarbiger Niederschlag zu Boden, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und auf Porzellan gestrichen wird. Die so erhaltene Substanz ist das Natriumsalz der Diindonessigsäure. Dasselbe wird in Eisessig gelöst und die so freigemachte Säure durch Wasser gefällt. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, hellgelben Nadelchen, die bei 192° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und siedendem Alkohol. Giebt mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung keine Rothfärbung, sondern einen orangefarbenen, voluminösen Niederschlag des Natriumsalzes.

0.1774 g Sbst.: 0.4883 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1978 g Sbst.: 0.5432 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1995 g Sbst.: 0.5535 g CO₂, 0.0769 g H₂O.

C₂₀H₁₂O₄. Ber. C 75.95, H 3.79.
Gef. » 75.07, 74.94, 75.66, » 3.96, 3.94, 4.24 ¹⁾.

0.3732 g Sbst. gaben in 15.36 g Benzol 0.19° Siedepunktserhöhung.

C₂₀H₁₂O₄. Ber. Mol.-Gew. 316. Gef. Mol.-Gew. 349.

¹⁾ Mit Bleichromat verbrannt.

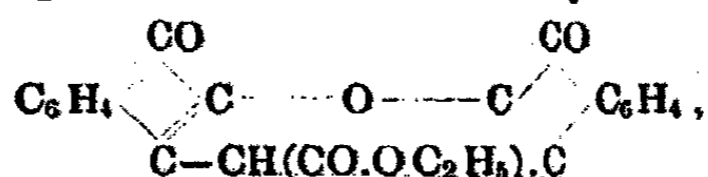
Diindonessigsäures Natrium, $(C_6H_5O)_2CH.CO_2Na$.

Orangefarbiger Niederschlag, äusserst schwer löslich in Wasser und Alkohol.

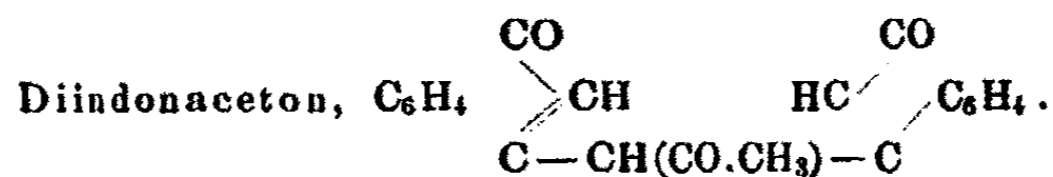
0.2520 g Sbst.: 0.0537 g Na_2SO_4 .

$C_{20}H_{11}O_4Na$. Ber. Na 6.80. Gef. Na 6.90.

Die Diindonessigsäure scheint mir mit einer Verbindung identisch zu sein, welche Hr. Dr. Wiedermann¹⁾ im hiesigen Laboratorium bei seinen sehr sorgfältigen Untersuchungen über die farbigen Derivate des Dichlorindons, als Endproduct der Einwirkung von Dichlor- oder Dibrom-Indon auf Natriummalonsäureester erhalten hat. Er giebt seiner Verbindung zwar die Formel eines Oxydiindonessigesters,



die mit seinen Analysen und der von ihm benutzten Bildungswiese sich besser als meine Formel vereinbaren lässt; doch bin ich nach einem directen Vergleich, den mir das liebenswürdige Entgegenkommen des Hrn. Dr. Wiedermann gestattet, der Ansicht, dass beide Verbindungen identisch sind, und dass sich die ziemlich geringfügigen Analysenunterschiede durch die ungemaine Schwerverbrennlichkeit des Körpers erklären lassen. Seine Bildung aus Dichlor- bzw. Dibrom-Indon, die nach den Angaben von Wiedermann nur eine minimale ist, gegenüber den sonst so guten Ausbeuten bei den meisten Umsetzungen der halogenirten Indone, kann dahin gedeutet werden, dass die Verbindung bei der Reaction der Dihalogenindone vielleicht durch eine mit Reduction verknüpfte Nebenwirkung entsteht. Es würde sich dadurch auch erklären, warum die Verbindung im Gegensatz zu den mangelhaften Ausbeuten aus den dihalogenirten Indonen, aus dem Monobromindon mit quantitativer Ausbeute erhalten wird. Die Verbindung ist übrigens dieselbe, die Roser und Haselhoff²⁾ aus dem Dichlorindon mit Natriummalonsäureester erhielten und für die sie die Formel $C_{25}H_{14}O_5$ aufgestellt haben.



Bei der Condensation von Monobromindon mit Natriumacetessigeste r entsteht gleichfalls eine prachtvoll rothe Lösung. Wenige Minuten darauf scheidet diese eine Menge kleiner, gelber Nadelchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, mattgelbe Nadelchen bilden,

¹⁾ Wiedermann, Dissertation. Berlin 1900.

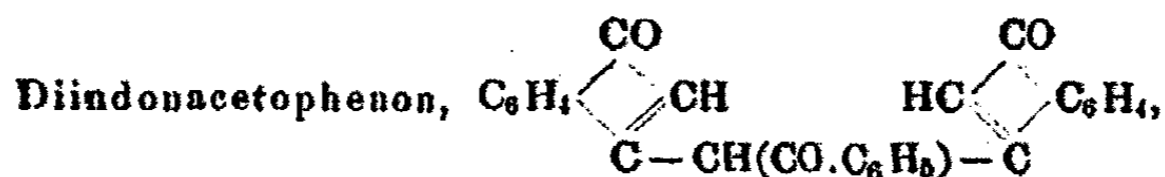
²⁾ Roser und Haseloff, Ann. d. Chem. 247, 151.

welche in Benzol, Eisessig und Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 212°. Die Verbindung ist unlöslich in Alkali und bildet damit keine Salze mehr.

0.1804 g Sbst.: 0.5285 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₃₁H₁₄O₃. Ber. C 80.25, H 4.46.

Gef. » 79.89, » 4.67.



entsteht, ganz analog dem Diindonaceton, bei der Condensation von Monobromindon mit Natriumbenzoylessigester. Kleine, glänzende, gelbe Nadelchen aus Alkohol vom Schmp. 246°.

0.1778 g Sbst.: 0.5335 g CO₂, 0.0689 g H₂O.

C₂₉H₁₆O₃. Ber. C 82.98, H 4.25.

Gef. » 82.35, » 4.35.

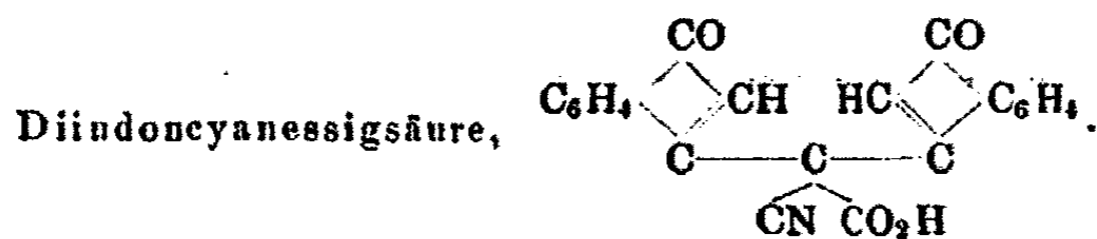


entsteht beim Zusatz von 0.2 g Natrium in 6 cem Alkohol zu einer stark gekühlten alkoholischen Lösung von 1 g Monobromindon und 0.6 g Cyanessigsäureester. Die rothe, kalte Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegossen. Dabei fällt ein hellbrauner Niederschlag zu Boden; krytallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, hellbraunen Nadelchen vom Schmp. 124°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether, sehr schwer in Ligroin. Giebt mit Natriumalkoholat eine prachtvoll rothe Lösung.

0.1989 g Sbst.: 0.5084 g CO₂, 0.0358 g H₂O. — 0.2183 g Sbst.: 12.1 cem N (26°, 761.7 mm).

C₁₄H₁₁NO₃. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.

Gef. » 69.71, » 4.79, » 6.20.



Beim Zusatz von Natriumalkoholat zu einer warmen Lösung von Monobromindon und Cyanessigsäureester in Alkohol entsteht das Natriumsalz der Diindoncyanessigsäure, aus welcher durch

Zerlegen mit Eisessig die Säure selbst erhalten wird. Kleine, glänzende, tiefgelbe Nadelchen aus Alkohol, die bei 285° unter Zersetzung schmelzen.

0.1649 g Sbst.: 0.4498 g CO₂, 0.05422 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 6.9 ccm N (23.0°, 753.4 mm).

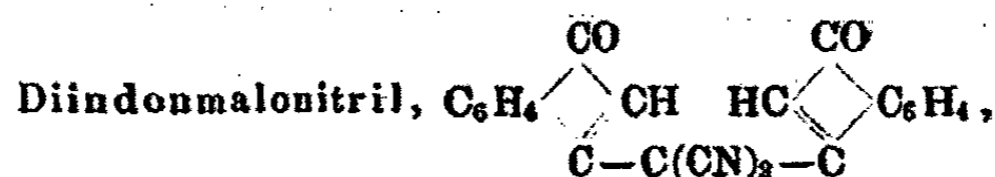
C₂₁H₁₁NO₄. Ber. C 73.90, H 3.21, N 4.10.
Gef. » 74.33, » 3.65, » 4.25.

Diindoncyaneessigsäures Natrium.

Orangerother Niederschlag, durch Fällen der alkoholischen Lösung der Diindoncyaneessigsäure mittels Natriumalkoholat. Schwer löslich in Wasser.

0.2625 g Sbst.: 0.0509 g Na₂SO₄.

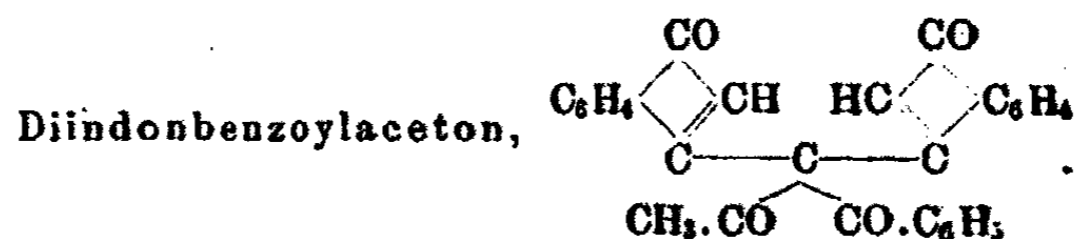
C₂₁H₁₀NO₄Na. Ber. Na 6.33. Gef. Na 6.28.



entsteht bei Zusatz von Natriumalkoholat zu einer alkoholischen Lösung von Monobromindon und Malonitril. Kleine, rothbraune Nadeln aus Eisessig, die bei 310° unter Zersetzung schmelzen.

0.1674 g Sbst.: 0.4803 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.1688 g Sbst.: 12.8 ccm N (21.5°, 756 mm).

C₂₁H₁₀O₃N₂. Ber. C 78.26, H 3.10, N 8.69.
Gef. » 78.24, » 3.77, » 8.63.



Darstellung wie vorstehend unter Benutzung von Benzoylacetonessigsäureester. Aus Alkohol kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 258°.

0.1760 g Sbst.: 0.5156 g CO₂, 0.0638 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₄. Ber. C 80.38, H 4.30.
Gef. » 79.89, » 4.34.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

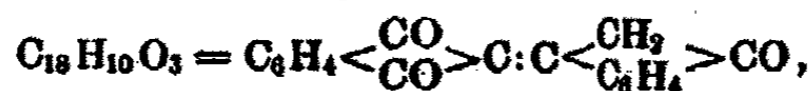
391. **O. Liebermann und L. Flatow: Ueber die Einwirkung von Jod auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Liebermann.)

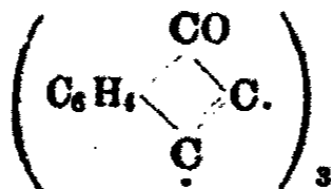
Wegen des möglichen Zusammenhanges der Carminsäure mit der Ketohydrindengruppe, namentlich mit deren mehrmolekularen Condensationsproducten, besitzen diese z. Z. ein grösseres Interesse. Eine Vermehrung dieser Verbindungen schien uns daher nicht unangebracht, zumal mehrere Indonkerne sich unter einander in recht verschiedener Weise verkettet denken lassen.

Namentlich wünschten wir diese Verbindungen bei dem einfachsten Material, d. h. solchem kennen zu lernen, bei dem die Benzolkerne nicht weiter — durch Carboxyle, Hydroxyle, Methylene u. dgl. — substituiert sind, um mit dieser Kenntniss später zu complicirteren Ausgangsmaterialien übergehen zu können¹⁾. Von solchem einfachsten Material sind bekannt:

1. Das Anhydrobisdiketohydrinden (Biindon),



von W. Wislicenus und Kötze²⁾, nebst einem weiteren rothen³⁾ und einem gelben⁴⁾ Anhydroproduct $(C_9H_4O)_2$, welches Letzteres nach v. Kostanecki und Laszkowski⁵⁾ mit dem Tribenzoylbenzol



identisch ist.

2. Das Bisdiketohydrinden von Nathanson⁶⁾, $C_{18}H_{10}O_4$, dessen Constitutionsformel:



Gabriel und Leupold⁷⁾ neuerdings aufrecht erhalten und eingehend bewiesen haben gegenüber der gleichen Formulierung, welche

¹⁾ Diese Arbeit gehört zu den Vorstudien für die gleichen Versuche mit Hydrindenverbindungen, welche an Stelle der Phtalsäure die von mir und Voswinkel entdeckte Cochenillesäure als Ausgangspunkt haben. Hydrindenverbindungen der Cochenillesäure hat auf meine Veranlassung Hr. Jos. Landau bereits dargestellt und untersucht, worüber derselbe weiter unten berichtet.

Liebermann.

²⁾ Ann. d. Chem. 252, 72.

³⁾ Ann. d. Chem. 277, 372.

⁴⁾ F. Reitzenstein, Diss. Würzburg 1892.

⁵⁾ Diese Berichte 30, 2143.

⁶⁾ Diese Berichte 26, 2582.

⁷⁾ Diese Berichte 31, 1159.

Kaufmann¹⁾ einer wesentlich verschiedenen, von ihm als Diphtalyläthan bezeichneten Verbindung zuschreibt, deren eigentlicher Bau daher noch unbekannt ist.

3. Das Isoäthindiphtalid, welchem nach Gabriel und Leupold²⁾ auch die Formel $C_{18}H_{10}O_4$ zukommt, das sie aber als ein Dioxy-naphtacenchinon erkannt haben und das sie für identisch mit Kaufmann's³⁾ Diphtalyläthen oder Indenigo ansehen.

4. Das Truxon⁴⁾ $\left(\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH.} \\ \text{CH.} \end{array} \right)_3$ aus Truxen.

Aus obigen Gründen versuchten wir die Zusammenkettung mehrerer Kerne, indem wir von der leichtest zugänglichen Indonverbindung, dem Natriumdiketohydrindencarbonsäureester,



ausgingen und auf diesen Jod einwirken liessen, wobei wir erfolgreicher als Kaufmann waren, welcher denselben Versuch vom Diketohydrindennatrium aus vergeblich angestellt hatte. Je nach der Art des Verfahrens konnten wir hierbei verschiedene, schliesslich eine ganze Reihe neuer Producte erhalten.

Dijoddiketohydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{---} \\ \text{CO} \end{array} \text{CJ}_2$.

Diese Verbindung gewinnt man am besten und glatt, wenn man zu 10 g Natriumdiketohydrindencarbonsäureester (1 Mol.), die in 600 g siedenden Wassers gelöst sind, 18 g (etwas mehr als 3 At.) Jod in concentrirter Jodkaliumlösung heiss hinzugiebt und lediglich unter zeitweisem Umschwenken zum langsamen Erkalten hinstellt. Die Lösung entfärbt sich dabei schnell unter Bildung eines gelblichen Niederschlags der neuen Verbindung. Aus heissem Eisessig umkrystallisirt, bildet sie kleine, flächenreiche, gelbe Prismen vom Schmp. 199° (u. Z.).

0.1765 g Sbst.: 0.1754 g CO_2 , 0.0190 g H_2O . — 0.1220 g Sbst.: 0.1420 g AgJ. — 0.1845 g Sbst.: 0.2169 g AgJ.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{J}_2$. Ber. C 27.15, H 0.98, J 63.71.

Gef. » 27.01, » 1.20, » 62.81, 63.52.

Die Verbindung besitzt ganz analoge Eigenschaften, wie das von Zincke und Gerland⁵⁾ von Naphtalinderivaten aus entdeckte Dibromdiketohydrinden, namentlich spaltet sie beim Erwärmen mit Alkalien Jodoform ab. Vom gleich zusammengesetzten Dijodcumarin⁶⁾ ist sie verschieden.

¹⁾ Diese Berichte 30, 382.

²⁾ Diese Berichte 31, 1272.

³⁾ Diese Berichte 30, 382.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 784.

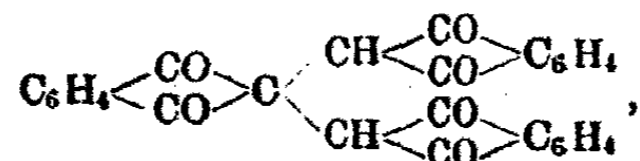
⁵⁾ Diese Berichts 20, 3225.

⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 57, 496.

Ganz andere Reactionsproducte erhält man bei etwas anderen Versuchsbedingungen und bei Veränderung der Jodmenge. Zu 10 g Natriumdiketohydrindencarbonsäureester in 1 L heissen Wassers giebt man auf einmal 6 g (1 At.) fein gepulvertes Jod, und führt die Reaction unter dauerndem Umschütteln und zeitweisem Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Ursprünglich geht auch hierbei ein Theil der Substanz in Joddiketohydrinden über, welches aber gleich darauf weiter auf noch unangegriffenes Ausgangsmaterial reagirt. Der erst gelbe Niederschlag geht dabei in einen tief dunkelgrauen über, dessen Abscheidung nach mehrstündigem Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade beendet ist. Er wird nun abfiltrirt und auf Thon getrocknet. Zur Reinigung schlämmt man ihn zuerst mit wenig heissem Eisessig an, saugt ab und wäscht gut mit Alkohol und Aether nach. Die rückständige, trockne Masse besteht jetzt noch aus 2 Verbindungen, die sich durch warmes Chloroform leicht trennen lassen. Un- gelöst bleibt die in grosser Menge vorhandene weisse Substanz, während die grüne in Lösung geht und, wie weiter unten beschrieben, gewonnen wird. 70 g des ursprünglichen Natriumesters gaben, neben 12 g weisser, 5 g grüne Verbindung. Beide Verbindungen sind jodfrei.

Die weisse Verbindung, welche in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich ist, wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol gereinigt, aus welchem sie in kleinen, vierseitigen Prismen krystallisirt, die übrigens das Nitrobenzol äusserst hartnäckig zurückhalten und von demselben nur durch vielstündiges Auskochen mit Alkohol völlig befreit werden können.

Diese Verbindung, welche wir als Trisdiketohydrinden,



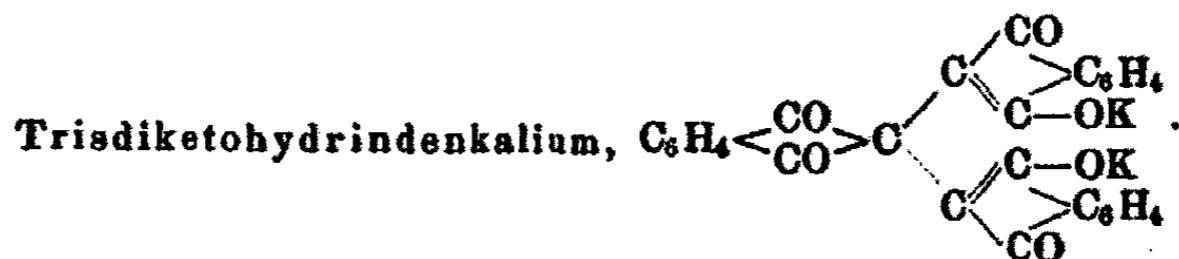
bezeichnen, weil wir ihr die beigesetzte Formel als wahrscheinlich zuschreiben, bildet schneeweisse Prismen, welche bei 266° (u. Z.) schmelzen. Sie ist ungemein schwer löslich; kleine Mengen lassen sich auch aus kochendem Essigsäureanhydrid umkrystallisiren, obwohl sich die Lösung dabei schon schwach gelblich färbt (s. u.). Sie hat dieselbe Rohzusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4$, wie einige der oben angeführten Substanzen. Sie ist aber mit keiner einzigen derselben identisch, wie wir uns durch eingehenden, directen Vergleich mit den zu dem Zweck von uns dargestellten Verbindungen überzeugten. An eine Molekulargewichtsbestimmung ist wegen der zu geringen Löslichkeit unserer Substanz nicht zu denken. Die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{O}_6$ haben wir ihr wegen der Zusammensetzung zweier ihrer unten beschriebenen Salze und ihres Anhydrids beigelegt.

Bei der Analyse ergab das Trisdiketohydrinden Folgendes:
 0.1822 g Sbst.: 0.4974 g CO₂, 0.0541 g H₂O. — 0.2048 g Sbst.: 0.5660 g
 CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.1886 g Sbst.: 0.5035 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₂₇H₁₄O₆. Ber. C 74.65, H 3.23.

Gef. » 74.45, 75.00, 74.79, » 3.30, 3.50, 3.49.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe. In kalten, verdünnten, wässrigen Alkalien und in Ammoniak löst sie sich mit gelber Farbe, Zusatz von Mineralsäure scheidet jetzt noch unverändertes Trisdiketohydrinden ab. Kocht man aber Trisdiketohydrinden kurze Zeit mit etwas stärkerem Alkali (5 Vol. Wasser, 1 Vol. analytische Kalilauge), so fällt aus der orangefarbenen Lösung beim Erkalten, namentlich bei weiterem Kalizusatz, ein prachtvoll goldglänzendes, rothes Kaliumsalz und beim Uebersättigen mit Mineralsäure ein meist schön cochenillerothener Niederschlag von gänzlich anderen Eigenschaften als Trisdiketohydrinden aus. Kocht man Trisdiketohydrinden längere Zeit mit starkem, wässrigem Ammoniak, so trübt sich die Lösung unter Abscheidung einer Verbindung, welche zwar noch schwach stickstoffhaltig war, aber dem Isoäthindiphtalid sehr ähnlich ist. Eigenthümlich verhält sich Trisdiketohydrinden auch bei hohem, trockenem Erhitzen, dessen Producte man am besten erhält, wenn man im Riiber'schen Vacuumsublimirapparat¹⁾ arbeitet. Unter theilweiser Verkohlung liefert es so im oberen Theil des Sublimationsgefäßes ein beträchtliches farbloses Sublimat von Phtalsäure und darunter in nicht unbeträchtlicher Menge schöne, braune und rothe Nadeln, welche ihren Reactionen nach — violette Lösung mit Alkali, eosinrothe, fluorescirende, mit concentrirter Schwefelsäure — Isoäthindiphtalid zu sein scheinen.



Während das in der Kälte entstehende gelbe, noch Trisdiketohydrinden regenerirende Kaliumsalz noch nicht in fester Form dargestellt wurde, lässt sich das mit heissem, stark überschüssigem Kali entstehende Salz leicht gewinnen. Indem man die Lösung über Nacht stehen lässt, scheidet es sich als rothes, flockiges Pulver aus, das abfiltrirt und auf Porzellan abgesaugt den herrlichsten Goldglanz und zugleich kantharidengrüne Färbung zeigt. In Wasser löst es sich wieder spielend²⁾ mit orangerother Farbe. Durch Verdunsten

¹⁾ Diese Berichte 33, 1655.

²⁾ Bisweilen bleibt hierbei eine sehr kleine Menge einer grünen Verbindung ungelöst, die durch Eisessig gelb wird, ohne sich zu lösen. Vielleicht ist dies Kaufmann's »Diphtalyläthan«.

erhält man es in mikrokristallinischen Wäzchen. Durch Umlösen mit wenigen Tropfen heissen Wassers kann man einen kleinen Theil für die Analyse leicht alkalifrei erhalten. Das exsiccatorrockne Salz ist wasserhaltig; bei 125° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet verlor es 6.5—8.9 pCt. Wasser und stellte ein dunkelrothes, grünmetallglänzendes Pulver dar.

0.2745 g Sbst. (entwässert): 0.0893 g K_2SO_4 . — 0.1697 g Sbst. (entwässert): 0.0556 g K_2SO_4 . — 0.1612 g Sbst. (entwässert): 0.0518 g K_2SO_4 .

$C_{27}H_{12}K_2O_4$. Ber. K 15.34. Gef. K 14.69, 14.64, 14.41.

Wolle färbt die wässrige Lösung des Salzes schön orange; Beizen färbt sie nicht.

Das nur in Lösung erhaltene, erste, gelbe Kaliumsalz entspricht vielleicht der Formel des Trisdiketohydrindens, in der die beiden am Kohlenstoff haftenden Wasserstoffe durch Metall ersetzt sind, während für das goldglänzende Kaliumsalz vielleicht die in der Ueberschrift benutzte, tautomere Formel gilt, bei der die Metallatome Hydroxylwasserstoffe ersetzen.

Die wässrige Lösung des analysirten Kaliumsalzes fällt orangerothe Niederschläge aus Blei-, Baryum- und Silber-Lösungen.

Das Baryumsalz, das in reinem Wasser stark löslich ist, wird bei 110° unter Wasserverlust carminroth. Es hat die Formel $C_{27}H_{12}BaO_4$.

0.1779 g Sbst.: 0.0728 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{12}BaO_4$. Ber. Ba 24.08. Gef. Ba 24.06.

Das goldig schillernde Kaliumsalz gehört nicht mehr dem weissen Trisdiketohydrinden an. Versetzt man seine Lösung mit Mineralsäure, so fällt langsam ein schöner, rother Niederschlag aus, welcher abfiltrirt Goldglanz zeigt, beim Auswaschen mit reinem Wasser aber allmählich mit oranger Farbe vollständig in Lösung geht. Wegen dieses Verhaltens wurde der Niederschlag anfangs für ein saures Kaliumsalz angesehen. Doch erwies sich diese Ansicht als unhaltbar, zunächst dadurch, dass auch ein sehr grosser Ueberschuss an Mineralsäure an dem Verhalten nichts änderte, dann entscheidend durch die Bestimmung des Kaliumgehalts, der in mehreren Proben zu 0.2—0.3 pCt. Kalium festgestellt wurde und also nur einer geringen Verunreinigung entspringt.

Es liegt hier also eine rothe, in reinem Wasser lösliche Säure vor. In kochendem Wasser löst sie sich leicht und vollständig, spielend auch in kaltem Alkohol mit oranger Farbe. Beim Verdunsten hinterbleibt sie als dunkelfarbiges Harz, das mit Alkali wieder das schöne Kaliumsalz liefert. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz, nicht eosinroth auf; Wasser fällt die unveränderte rothe Säure.

Die Formel dieser Säure haben wir noch nicht genügend festgelegt, da die Analysen noch schwankende Zahlen (71.7—72.9 pCt. C und 3.7 pCt. H) ergaben, welche vielleicht auf ein Hydrat der Ausgangssubstanz hindeuten. Auch zeigte sich, dass die rothe Säure beim Umkrystallisiren aus nichtwässrigen Lösungsmitteln (wenig Eisessig, Benzol-Ligroin-Mischung) hellgelb und schliesslich ganz farblos erhalten wird, wobei sie aber bisher nicht in das weisse Trisdiketohydrinden zurückzugehen scheint.

Diese Säure beabsichtigen wir nach den Ferien auf's Gründlichste weiter zu untersuchen, da sie für das Problem der Carminsäureconstitution von grösster Wichtigkeit erscheint, insofern wir hier in unserer Gruppe zum ersten Mal auch bei nichthydroxyliertem oder carboxyliertem Benzolkern einer rothen, wasserlöslichen Verbindung — hervorstechenden Eigenschaften der Carminsäure — begegnen.

Anhydrotrisdiketohydrinden, $C_{27}H_{19}O_5$.

Kocht man das weisse Trisdiketohydrinden mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf, und trägt die erkaltete Masse in Alkohol ein, so scheidet sich die neue Verbindung in goldgelben Blättchen unlöslich aus¹⁾. Sie ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich, nur Nitrobenzol, Pyridin, Essigsäureanhydrid und Aehnliches löst sie in kleinen Mengen auf. Sie schmilzt noch nicht bei 320°. Verdünntes Alkali greift sie nicht an, heisses, alkoholisches Kali langsam unter Orangefärbung der Lösung. Ein grünes Alkalisalz bildet sie nicht (Gegensatz zu Kaufmann's Diphthalyläthan). Für die Analyse wurde die Verbindung aus reinen, staubfreien Materialien ohne Umkrystallisiren dargestellt.

0.1805 g Sbst.: 0.5105 g CO_2 , 0.0528 g H_2O .

$C_{27}H_{19}O_5$. Ber. C 77.88, H 2.89.

Gef. » 77.13, » 3.24.

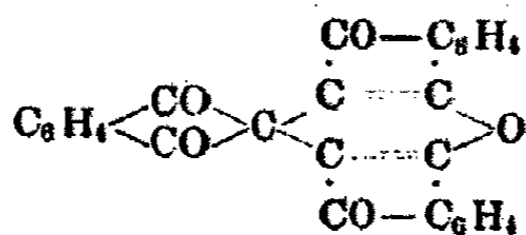
Dass diese Verbindung keine Acetylverbindung ist, ergibt sich daraus, dass sie aus Trisdiketohydrinden auch beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid entsteht.

0.1800 g Sbst.: 0.5137 g CO_2 , 0.0500 g H_2O .

Gef. C 77.84, H 3.08.

¹⁾ Wegen der spurenweisen Bildung dieser Verbindung ist die Lösung von Trisdiketohydrinden in siedendem Essigsäureanhydrid schwach gelblich gefärbt. Fügt man zu einer solchen Lösung gepulvertes Natriumacetat hinzu, so wird die Lösung sofort durch vollständige Verwandlung in das Anhydrid tief braungelb.

Ihrer Zusammensetzung nach erscheint sie als das Anhydrid des Trisdiketohydrindens. Da alle Hydroxyle fehlen, wird man sie von der Hydroxylform des Trisdiketohydrindens durch Wasserabspaltung aus den beiden Hydroxylen ableiten können, wonach sie die Formel:



eines Phthalyldibenzoylenpyrons erhalten würde, die aber bei der Complicirtheit der vorliegenden Verhältnisse nur mit aller Reserve gegeben werden kann.

Oben war von einer grünen Verbindung die Rede, welche bei der Darstellung des weissen Trisdiketohydrindens zugleich mit diesem entsteht, und beim Ausziehen der Mischung mit Chloroform in dieses übergeht. Wird die Chloroformlösung mit ihrem mehrfachen Volum Alkohol vermischt und durch Sieden eingeengt, wobei zuerst das Chloroform entweicht, so wird die Verbindung beim Erkalten in glänzenden, grünen Nadeln erhalten. Sie sind in Benzol und Chloroform ziemlich leicht, sehr wenig in Alkohol löslich. Concentrirte Schwefelsäure, sowie Alkalien zeigen nichts Charakteristisches. Suspendirt man die Substanz in Alkohol und setzt eine Spur Natriumalkoholat hinzu, so erhält man eine sehr charakteristische, blauviolette Farbe, mittels deren man auch auf Reinheit prüfen kann, da bei unreiner Substanz die Färbung nach Roth hinüberzieht.

0.1678 g Sbst.: 0.4850 g CO_2 , 0.0612 g H_2O . — 0.1423 g Sbst.: 0.4129 g CO_2 , 0.0510 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 78.83, H 3.65.
Gef. » 78.83, 79.13, » 4.05, 3.98.

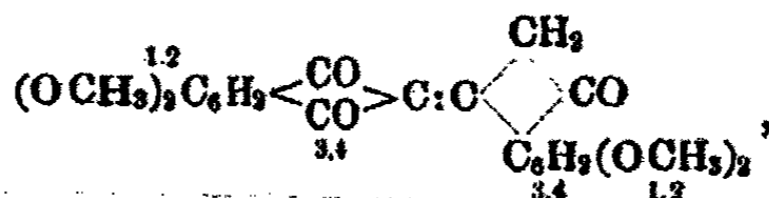
Ob die hier gewählte Molekulargrösse C_{18} die richtige ist, soll demnächst entschieden werden; die Verbindung wäre dann mit Anhydrobisdiketohydrinden isomer.

Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule zu Berlin.

392. Josef Landau: Ueber Tridloxybenzoylenbenzol.

(Eingegangen am 3. August.)

Vor einiger Zeit habe ich auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath C. Liebermann den Phtalsäureester in der Wislicenus'schen Diketohydrindensynthese¹⁾ durch den Hemipinsäureester ersetzt, in der Absicht, zu hydroxylierten Diketohydrindenen zu gelangen. Bei dieser Untersuchung²⁾ war ich auch durch Entmethylieren des Anhydrobisdimethoxydiketohydrindens:



mit rauchender Salzsäure zu einem Beizenfarbstoff gelangt, über den ich jetzt berichten möchte.

Derselbe bildet sich bequemer als auf die erst angegebene Weise, wenn man das leichter zugängliche Natriumsalz des Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureesters, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CNa} \cdot \text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ mit rauchender Salzsäure erhitzt, wobei das Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden intermediär entsteht. Die günstigste Temperatur hierzu liegt bei 150°; unterhalb derselben geht die Bildung der Substanz ungenügend vor sich, während sie sich oberhalb derselben langsam wieder zersetzt. Durch dreistündiges Erhitzen von 5 g des eben erwähnten Natriumsalzes mit 10 ccm rauchender Salzsäure auf 150° wurden 2.1 bis 2.3 g der neuen Verbindung, also über 80 pCt. der theoretischen Menge, als ein in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches, schwarzes, körniges Pulver erhalten, das sich in verdünntem Alkali mit rother Farbe löst, durch Säuren als ockerfarbener Niederschlag gefällt wird und die Beizen catechubraun färbt.

Zur Reinigung wurde das sehr fein zerriebene Rohproduct mehrere Mal mit Alkohol und Eisessig nach einander ausgekocht, dann in Pyridin, das es leicht mit grüner Farbe aufnimmt, gelöst und aus dieser Lösung durch Säurezusatz unter Eiskühlung gefällt.

Das Trocknen geschah bei 125°.

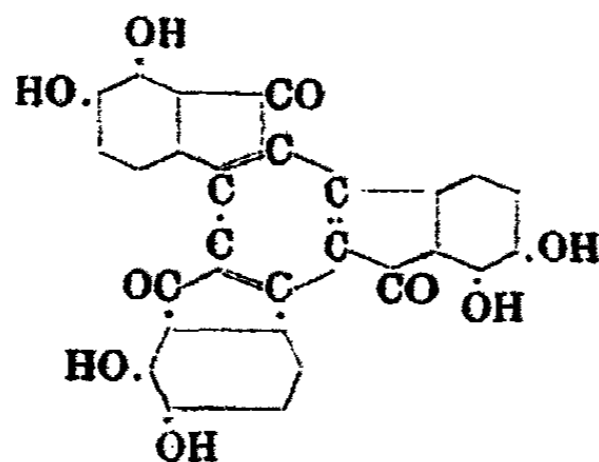
0.2282 g Sbst.: 0.5545 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1802 g Sbst.: 0.3227 g CO₂, 0.0357 g H₂O.

[C₉H₄O₅]_x. Ber. C 67.5, H 2.5.
Gef. » 67.75, 76.6, » 2.7, 3.0.

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 347. ²⁾ Diese Berichte 31, 2090.

Wie die Analysen zeigen, hat die rauchende Salzsäure aus dem Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden nicht nur die Methylgruppen entfernt, sondern gleichzeitig noch Wasser abgespalten. Diese Wasserabspaltung ist ganz ähnlich derjenigen, welche das Anhydrobisdiketohydrinden nach den Untersuchungen von Wislicenus und Reitzenstein¹⁾, Kostanecki und Lazkowski²⁾, sowie Ephraim³⁾ erleidet.

Um daher die Grundlage meines Farbstoffs aufzufinden, habe ich das Anhydrobisdiketohydrinden selbst der gleichen Einwirkung von rauchender Salzsäure [1.19] bei 150° unterworfen. Dabei ergab sich, dass Letzteres unter diesen Bedingungen in sein »gelbes« Condensationsproduct übergeht, welches nach Kostanecki und Lazkowski mit Tribenzoylenbenzol⁴⁾ identisch ist. Daher darf man wohl auch den von mir erhaltenen Farbstoff als einen Tribenzoylenbenzol-abkömmling betrachten, wouach ihm dann in Uebereinstimmung mit den Analysen die Formel



zukommen würde.

Die Benzoylverbindung dieser Substanz wurde durch 5—6-stündiges Erhitzen derselben mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 150° erhalten. Die entstandene dunkle Lösung liefert beim Eingiessen in verdünnte Soda und mehrstündigem Stehen einen dunkelgrünen amorphen Körper. Letzterer ist in Chloroform und Benzol spielend, dagegen sehr schwer in den anderen Lösungsmitteln löslich.

Behufs Reinigung wird das Rohproduct mit Alkohol, zur Trennung von anhaftender Benzoesäure, ausgekocht, in Benzol gelöst und in viel Ligroin eiugetropft. Diese Operation des Lösens und Fällens wurde drei Mal wiederholt. Der Körper scheidet sich hierbei in

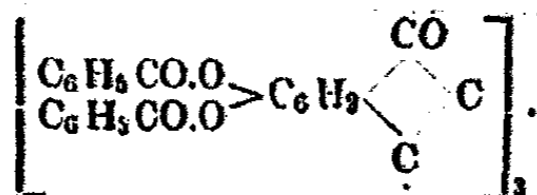
¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 362. Reitzenstein, Dissertation, Würzburg (1892).

²⁾ Diese Berichte 30, 2183. Lazkowski, Dissertation, Freiberg (Schweiz) (1898).

³⁾ Dissertation, Berlin 1899.

⁴⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte 10, 1557. Liebermann und Bergami, diese Berichte 29, 318.

grünen Flocken aus, die nach dem Trocknen ein zartes elektrisches Pulver bilden. Wie die Analyse zeigt, ist diese Substanz die vollständig benzoylirte Vorige: das Tridibenzoyldioxybenzoylenbenzol,



0.1111 g Subst.: 0.3062 g CO_2 , 0.0361 g H_2O .

$\text{C}_{72}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 75.0, H 3.3.

Gef. » 74.3, » 3.6.

Bei längerem Stehen mit verdünnten, kaustischen Alkalien wird das Benzoylderivat unter Bildung von Tridioxybenzoylenbenzol verseift; daher färben sich auch Alkalien beim Stehen mit diesem Körper intensiv roth.

Die obigen Versuche zeigen, dass die orthoständigen Hydroxyle hinreichen, selbst einen so grossen Atomcomplex, wie es das Tribenzoylenbenzol ist, zu einem Beizenfarbstoff zu machen.

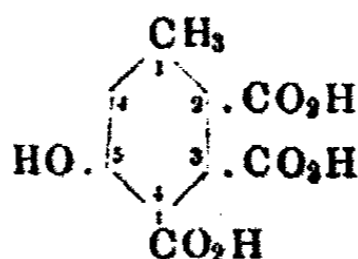
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

393. Josef Landau: Ueber gemischte Ester der Cochenillesäure.

(Eingegangen am 3. August.)

Für die von C. Liebermann und H. Voswinckel¹⁾ angeordnete Absicht, von der Cochenillesäure ausgehend mittelst der Wislicenus'schen Diketohydrindensynthese²⁾ Versuche zur Annäherung an den Cochenillefarbstoff anzustellen, war eine genauere Kenntniss der Cochenillesäureester höchst erwünscht.

Liebermann und Voswinckel hatten bisher nur festgestellt, dass Cochenillesäure in Folge ihrer Constitution

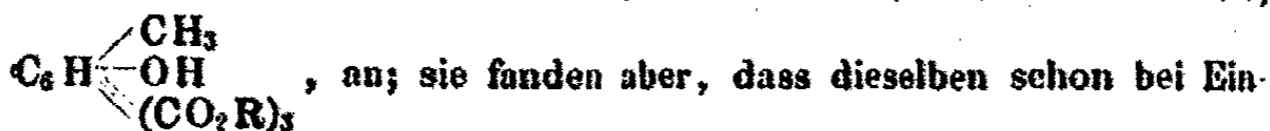


der V. Meyer'schen Regel entsprechend, nicht direct esterificirbar ist, dass man sie aber mittelst ihres Silbersalzes in Cochenillesäurealkylester überführen kann. Wegen der aus der Salzbildung von ihnen nachgewiesenen Tribasicität der Cochenillesäure sahen Liebermann

¹⁾ Diese Berichte 30, 1740.

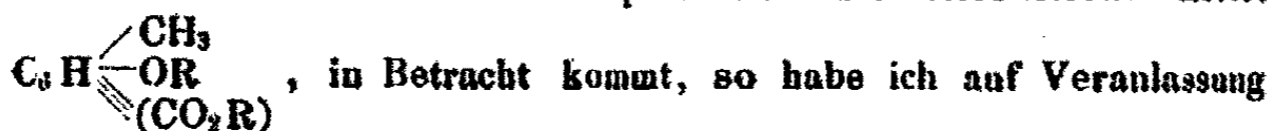
²⁾ Ann. d. Chem. 246, 347.

und Voswinckel diese Ester als die normalen, dreibasischen Ester,



wirkung kalten Alkalis in eine entsprechende Diestersäure übergehen, wobei die Carboxylgruppe 2 oder 3 als entestert angenommen wurde.

Da für die obige Synthese von den verschiedenen möglichen Estern der Cochenillesäure hauptsächlich der vierbasische Ester,



von Hrn. Geheimrath C. Liebermann Versuche zu seiner Darstellung unternommen.

Die für diese Versuche nöthige Cochenillesäure wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Liebermann und Voswinckel¹⁾, theils aus Kahlbaum'scher Carminsäure, theils aus Cochenillecarmin (»Nakkarat«) dargestellt. Die Benutzung des Letzteren stellte sich wegen seines beträchtlich niedrigeren Preises²⁾ wesentlich billiger, obwohl die Ausbeute entsprechend dem geringeren Gehalt des Cochenillecarmins an Cochenillefarbstoff hier etwas geringer (8 pCt. gegen 10–12 pCt. aus der Carminsäure) ist.

Die Oxydation wurde mit Kaliumpersulfat in der von C. Liebermann und H. Voswinckel angegebenen Weise mit je 50 g Carmin oder 20 g Carminsäure ausgeführt. Die oxydirte alkalische Lösung wird nach dem Ansäuern auf etwa 100 ccm eingedampft, nach völligem Erkalten vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abgesaugt und mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt. Das sich hierbei noch ausscheidende feinkrystallinische Kaliumsulfat wird abermals abgesaugt und die so erhaltene Lösung mit Aether erschöpft. Der Alkoholgehalt der Lösung ist so bemessen, dass er die Trennung der wässrigen und ätherischen Schicht nicht behindert, wohl aber die Aufnahme der Cochenillesäure durch den Aether wesentlich erleichtert.

Statt des lästigen Ausschüttelns mit der Hand, das wegen des schwierigen Ueberganges der Cochenillesäure in den Aether sehr zeitraubend ist, wurde für das Ausäthern der cochenillesäurehaltigen Lösung der Hagemann'sche Extractionsapparat³⁾ benutzt, der sich vortrefflich bewährt hat, insofern man den Process bis zur völligen Erschöpfung (Dauer 6–8 Stunden) ohne besondere Aufsicht in kontinuierlichem Gang erhalten kann. Der schliesslich resultirende Auszug hinterlässt beim Abdestilliren einen dunklen, festen Rückstand, der in wenig Wasser gelöst, mit Blutkohle bis zur Entfärbung gekocht, filtrirt

¹⁾ Diese Berichte 30, 688.

²⁾ 1 kg Carmin-Nakkarat kostet 25 M., 1 kg Carminsäure ungefähr 230 M.

³⁾ Diese Berichte 26, 1975.

und zur Krystallisation eingedampft wird. Die Cochenillesäure wird hierbei in schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Krusten vom richtigen Schmp. 222—224° erhalten. Nach diesem Verfahren wurden für die folgenden Versuche insgesamt 60 g Cochenillesäure dargestellt.

Zur Gewinnung eines neutralen vierbasischen Cochenillesäureesters schien es wichtig, von einem vierbasischen Salz der Cochenillesäure auszugehen. Trotz vielfacher Abänderungen konnte ich aber kein silberreicheres Silbersalz als das von C. Liebermann und H. Voswinkel angegebene, wasserhaltige, dreibasische Salz $C_{10}H_3O_7Ag_3 + H_2O$ erhalten. Dagegen ergab die Fällung einer ammoniakalischen Lösung der Cochenillesäure mit Bleiacetat das vierbasische Salz $C_{10}H_4O_7Pb_2$.

0.1537 g Sbst. (bei 180° getrocknet): 0.1435 g $PbSO_4$.

$C_{10}H_4O_7Pb_2$. Ber. Pb 63.7. Gef. Pb 63.8,

Gegen Jodmethyl verhielt sich dieses Salz jedoch nicht anders als das Silbersalz, mit welchem dann die weiteren Esterificierungsversuche ausgeführt wurden.

Das durch gutes Auswaschen mit Alkohol und Aether trocken erhaltene Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodmethyl 5 Stunden im Einschlussrohre auf 100° erhitzt. Hierauf wurde mit Aether aufgenommen und dieser Auszug mit 10-proc. Sodalösung geschüttelt, bis Letztere nichts mehr aufnahm. Beim Verdampfen des Aethers bleibt dann ein sofort schön krystallinisch erstarrendes Oel, das den gewünschten neutralen Ester darstellt. Der nebenbei entstehende saure Ester wird durch Ansäuern der Ausschüttelungsoda gewonnen, wobei er in feinen Oeltröpfchen ausfällt, die über Nacht schön krystallinisch erstarren.

Cochenillesäuretetramethylester, $C_8H \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown OCH_3 \\ \diagup (CO_2CH_3)_2 \end{array}$.

Aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisirt, bildet derselbe farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 111—113° (uncorr.), die in verdünntem caustischem Alkali selbst bei längerem Stehen sich nicht lösen. Dieses Verhalten, sowie die fehlende Eisenchloridreaction beweisen, dass in dieser Verbindung sowohl Hydroxyl wie Carboxyl verestert sind, was auch die Analyse bestätigt. Bei 75° getrocknet.

0.1783 g Sbst.: 0.3700 g CO_2 , 0.0830 g H_2O . — 0.1843 g Sbst.: 0.3971 g CO_2 , 0.0935 g H_2O .

$C_{14}H_{16}O_7$. Ber. C 56.76, H 5.41.
Gef. » 56.60, 57.12, » 5.17, 5.62.



Der aus der Sodalösung erhaltene saure Ester krystallisirt aus Methylalkohol-Wasser in Nadeln, die, frisch umkrystallisirt und lufttrocken, bei 58—62° schmelzen. Beim Trocknen im Vacuum-exsiccator verwittern sie vollständig und schmelzen dann, nach vorherigem Erweichen bei 80°, bei 85—87°. Die folgende Analyse lässt den vorliegenden Körper als einen Cochenillesäuretrimethylester erkennen.

0.1965 g vacuumtrockner Subst.: 0.3983 g CO₂, 0.0879 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₇. Ber. C 55.32, H 4.96.

Gef. » 55.28, » 4.97.

Da die auch hier fehlende Eisenchloridreaction zeigt, dass in diesem Cochenillesäuretrimethylester das Phenolhydroxyl verestert ist, so muss er eine freie Carboxylgruppe besitzen, die sich auch in der That durch seine spielend leichte Löslichkeit in kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung kundgibt; die Stellung des freien Carboxyls konnte ich aber nicht ermitteln.

Die Ausbeute an den Estern ist übrigens wenig befriedigend; 6 g Cochenillesäure gaben nur 1.0 g Tetramethyl- und 3.5 g Trimethyl-Cochenillesäureester. Die Ursache hiervon liegt wohl in dem nicht entfernbaren Wassergehalt des Silbersalzes und in dem hierdurch und durch die Complicirtheit des Vorganges bedingten Auftreten von freiem Jodwasserstoff. Diesem Uebelstand kann man dadurch wirksam begegnen, dass man das dreibasische Silbersalz mit etwas Silberoxyd mischt. Eine gute derartige Mischung erhält man durch Fällen einer mit 4 Mol.-Gew. Kalilauge versetzten, wässrigen Cochenillesäurelösung mit Silbernitrat. So wurden bei 8-stündigem Erhitzen mit Jodmethyl 40 pCt. Ausbeute an Tetramethylester und 50—55 pCt. an Trimethylester erhalten.

Ueberführung des Cochenillesäuretrimethylesters in den Cochenillesäuretetramethylester.

Da, wie erwähnt, sich nur der Cochenillesäuretetramethylester für die beabsichtigten Versuche brauchbar erwies, so entstand die Aufgabe, den in überwiegender Menge entstehenden Trimethylester in den Ersteren überzuführen.

Trotzdem im Cochenillesäuretrimethylester eine freie Carboxylgruppe vorhanden ist, lassen sich von ihm keine fällbaren Metallsalze gewinnen; daher war es unmöglich, die Veresterung in der üblichen Weise durch das Silber- oder Blei-Salz vorzunehmen. Das Ziel wurde aber schliesslich dadurch erreicht, dass der Tri-

methylester mit 1 Mol.-Gew. Kaliummethylat (in Methylalkohol gelöst) und Jodmethyl im Rohr 5 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt wurde. Noch bequemer erhitzt man ein inniges Gemisch von trockenem Trimethylester und überschüssigem Silberoxyd mit Jodmethyl unter denselben Bedingungen.

Die Umwandlung ist fast quantitativ. Unter Anwendung derselben gelingt es, bis zu 90 pCt. der Cochenillesäure in ihren Tetramethylester überzuführen.

Verhalten der Cochenillesäureester gegen verseifende Mittel.

Wie aus der Bildung des Cochenillesäuretetramethylesters aus dem dreibasischen Silbersalz ersichtlich, zeigt die Hydroxylgruppe der Cochenillesäure in Betreff ihrer eminent leichten Esterificirbarkeit ein bemerkenswerthes anomales Verhalten. Dasselbe kommt andererseits auch darin zum Ausdruck, dass der gebildete Phenoläther besonders leicht verseifbar ist. Wird daher einer der erwähnten Cochenillesäureester mit Alkalien behandelt (als solches wurde 5-proc. wässriges Baryhydrat und 25-proc. wässriges Kali angewendet), so entsteht, entgegen den Erfahrungen über die Nichtverseifbarkeit von Phenoläthern unter solchen Bedingungen, nicht die zu erwartende Methylcochenillesäure, $C_9H_7 \begin{matrix} /CH_3 \\ -OCH_3 \\ \backslash(CO_2H)_3 \end{matrix}$, sondern sogleich die Cochenillesäure.

Der Grund für dieses sonderbare Verhalten des Phenolhydroxyls dürfte wohl in dessen Beeinflussung durch die Carboxylgruppen, namentlich durch die para-ständige, liegen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

394. Josef Landau: Ueber Diketohydrindenabkömmlinge der Cochenillesäure.

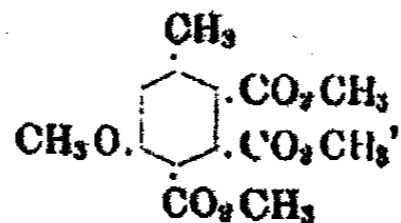
(Eingegangen am 8. August.)

Der vorbeschriebene Cochenillesäuretetramethylester hat als Ausgangsmaterial zur Verfolgung der von Hrn. Geheimrath Liebermann bereits¹⁾ vorgesehenen und mir übertragenen Aufgabe: die Wislicenus'sche Diketohydrindensynthese von der Phtalsäure auf die Cochenillesäure zu übertragen, gedient. Zu dieser Reaction erwies sich der Tetramethylester brauchbar, im Gegensatz zum Tri-

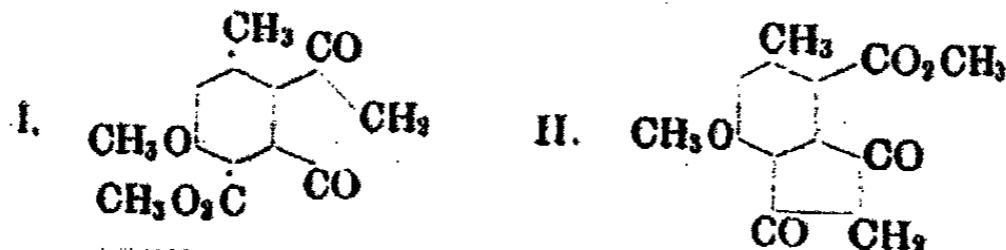
¹⁾ Diese Berichte 30, 1740.

methylester (s. vorsteh. Abh.), bei dem die nicht veresterte Carboxylgruppe die Reaction verhindert.

Von dem Cochenillesäuretetramethylester,



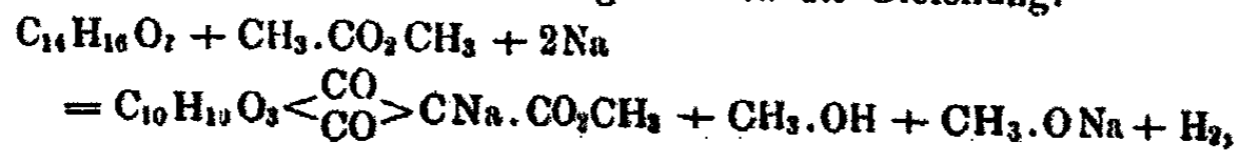
lassen sich aber verschiedene Diketohydrinderivate ableiten,



je nach den beiden Carboxylgruppen, welche zum Aufbau des Hydrinringes dienen. Da es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln zu treffen, und mir vorläufig aus sterischen Gründen Formel I wahrscheinlicher erscheint, so werde ich der Kürze halber im Folgenden diese allein benutzen.

Condensation des Cochenillesäuretetramethylesters mit Essigsäuremethylester.

Diese Condensation verläuft glatt nach der Gleichung:



also in völliger Analogie mit den Phtal-¹⁾, Hemimellith-²⁾ und Hemipin-Säureestern³⁾.

Zu 5 g Cochenillesäuretetramethylester (1 Mol.) und 0.8 g Natriumdraht (2 At.), welche im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt werden, giebt man durch Letzteren allmählich in kleinen Mengen 6 g Essigsäuremethylester (das Dreifache der Theorie) und fährt mit dem Erhitzen bis zur vollständigen Lösung des Natriums fort, was 5–6 Stunden beansprucht. Der Kolbeninhalt erstarrt hierauf zu einer gelben, breiigen Masse, die unter Aether fein zerrieben und abgesaugt und auf dem Saugfilter mit Aether gründlich ausgewaschen wird. Das Reactionsproduct bildet so ein gelbliches Pulver, das man aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt

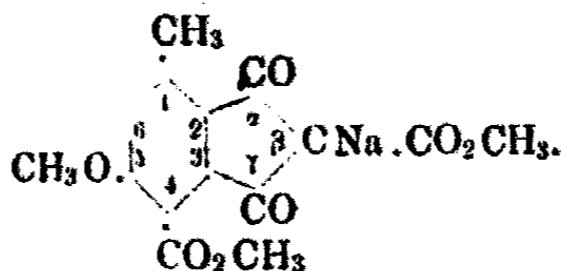
¹⁾ W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 347.

²⁾ F. Ephraim, diese Berichte 31, 2084.

³⁾ J. Landau, diese Berichte 31, 2090.

4.0–4.5 g (70–75 pCt. der Theorie). Diese Verbindung, welche der Kürze wegen weiterhin als »gelbes Natriumsalz« bezeichnet werden wird, ist das

Natriumsalz des Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäureesters,



Es bildet, aus Wasser krystallisirt, intensiv gelb gefärbte, gut ausgebildete Nadelchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das zum Theil schon im Vacuumexsiccator, vollständig bei 125° fortgeht.

0.2362 g Sbst. bei 125°: 0.0125 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₇Na + H₂O. Ber. H₂O 5.2. Gef. H₂O 5.29.

Die getrocknete Substanz ergab:

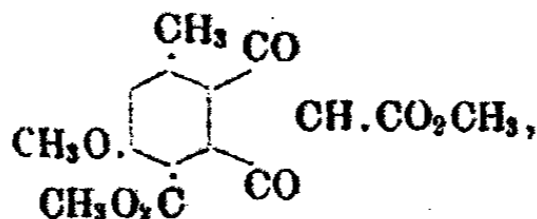
0.1752 g Sbst.: 0.3528 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 0.0327 g Na₂SO₄. — 0.2237 g Sbst.: 0.0470 g Na₂SO₄.

C₁₅H₁₃O₇Na. Ber. C 54.87, H 3.96, Na 7.01.

Gef. » 54.91, » 4.35, » 6.85, 6.81.

In Alkohol ist das Natriumsalz schwer, in Aether unlöslich. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt der

Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäureester,



als gelblicher, meist gelatinöser Niederschlag aus. Um die Verbindung rein zu erhalten, verfährt man so, dass man das fein geriebene, gelbe Natriumsalz, mit rauchender Salzsäure (1.19) übergossen, in einem verschlossenen Gefäß über Nacht stehen lässt, wobei die Substanz, ohne in Lösung zu gehen, ziegelroth wird. Beim hierauf folgenden Verdünnen mit Wasser verliert sie diese Farbe wieder und bildet nach Abfiltriren und Auswaschen mit kaltem Wasser ein orangegelbes Pulver, das bei 98–100° unter Zersetzung schmilzt und die oben formulierte Verbindung darstellt. Wegen ihrer Unbeständigkeit wurde sie zur Analyse nicht umkrystallisirt, sondern aus reinem Natriumsalz staubfrei dargestellt und im Vacuum getrocknet.

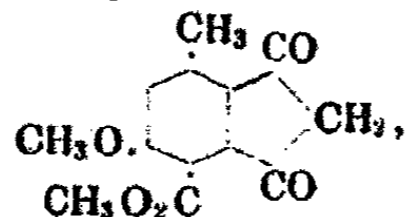
0.1745 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₇. Ber. C 58.82, H 4.57.

Gef. » 58.44, » 4.95.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Aceton leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Kohlensäure und kaustische Alkalien lösen sie mit gelber Farbe leicht auf, unter Rückbildung des entsprechenden Alkalisalzes. In der alkoholischen Lösung der Verbindung bringt Eisenchlorid eine rothbraune Färbung hervor, die auf die Enolform schliessen lässt. Durch verseifende Mittel wird, ähnlich wie bei der correspondirenden Verbindung aus Phtalsäure¹⁾, die im Hydrindenkern stehende Carboxylgruppe abgespalten, wodurch man den

Methyl-Methoxy-Diketohydrindencarbonsäuremethylester,



erhält. Hierfür wird zweckmässig so verfahren:

Das in Wasser gelöste Natriumsalz wird mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und der hierbei ausfallende Niederschlag mit Aether aufgenommen. Letzteres gelingt indess erst nach einigem Schütteln und Stehenlassen, da der sich gelatinös ausscheidende Diester gern etwas zusammenballt. Die schliesslich entstandene, klare, gelbe, ätherische Lösung zersetzt sich alsdann bei 8—12-stündigem Stehen über der wässrigen, sauren Flüssigkeit unter nachweisbarer Kohlensäureentwicklung, wobei sich zugleich farblose, gut ausgebildete Nadeln der neuen Verbindung ausscheiden, deren Menge sich beim Verdunsten der abgehobenen ätherischen Lösung noch vermehrt. Man erhält etwa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Aus siedendem Methylalkohol umkrystallisirt, bildet der Methyl-Methoxy-Diketohydrindencarbonsäuremethylester farblose, glänzend schimmernde Blättchen, die bei 160—161° unter Zersetzung schmelzen, aber bei längerem Erhitzen auf 100° sich bereits bräunen, weshalb im Vacuumexsiccator getrocknet wurde.

0.1942 g Subst.: 0.4430 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₅. Ber. C 67.90, H 4.80.

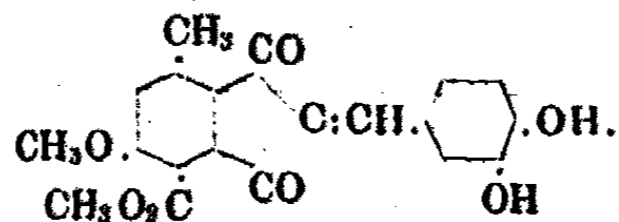
Gef. » 63.05, » 5.05.

Die Substanz ist in Methylalkohol und Aceton leicht, weniger in Ligroin oder in siedendem Wasser löslich, in kaltem Wasser unlöslich. Verdünnte kaustische und kohlensaure Alkalien lösen sie in der Kälte mit gelber Farbe auf, unter Bildung eines Alkalisalzes.

Da diese Verbindung nach C. Liebermann und H. Voswinckel möglicherweise einen Bestandtheil des Carminsäuremoleküls ausmacht, so wurde auf folgendem Wege versucht, zu einer färbenden Verbindung zu gelangen, welche dieses Theilstück enthält.

¹⁾ Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 347.

3.4-Dioxybenzal-Methyl-Methoxy-Diketohydrinden-
carbonsäuremethylester,



Molekulare Mengen der vorigen Verbindung und von Protocatechualdehyd wurden $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde im Oelbade auf 150° erhitzt. Das Gemisch erstarrt unter sichtbarer Wasserabgabe zu einer dunklen Masse, die im Soxhlet'schen Apparate mit Methylalkohol extrahiert und aus der Lösung durch Wasser gefällt wird. Beim Umkrystallisieren aus Essigsäure erhält man braungelbe, undeutlich krystallinische Flocken vom Schmp. $264-266^\circ$.

0.1464 g Sbst.: 0.3415 g CO_2 , 0.0605 g H_2O .

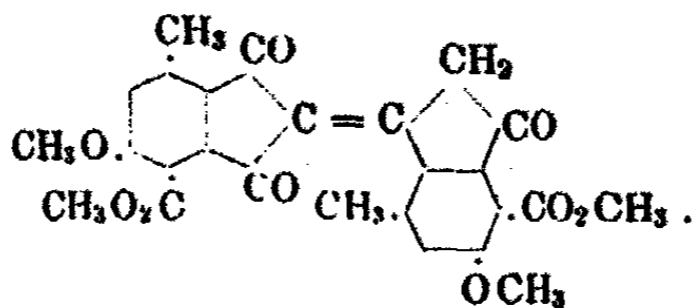
$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Ber. C 65.21, H 4.34.

Gef. » 64.73, » 4.58.

In verdünnten, kaustischen Alkalien, Ammoniak und Soda ist der Körper mit prächtiger, intensiver, rothvioletter Farbe löslich. Die Verbindung färbt Beizen kräftig an, die Thonerdebeize mit schöner Orangefarbe, die Eisenoxydbeize braun.

Die Färbung gleicht daher der des von v. Kostanecki dargestellten 3.4-Dioxybenzalindandions¹⁾, sodass die veresterten Seitengruppen der Carminsäure ohne wesentlichen Einfluss geblieben sind. Die Entesterung der Verbindung gelang nicht, da sowohl 5-proc. methylalkoholisches Kali, wie auch rauchende Salzsäure bei höherer Temperatur sie vollständig zersetzen.

Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbon-
säuredimethylester,



Um diesen, dem Anhydrobisdiketohydrinden (Biindon) analogen Körper zu gewinnen, wurde der folgende Weg eingeschlagen:

2 g des gelben Natriumsalzes wurden mit 10 ccm rauchender Salzsäure (1.19) im Einchlussrohr 2 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt und das nach dem Verdünnen und Abfiltriren des Rohrinhaltes in einer Ausbeute von ca. 90 pCt. (1.2 g) resultirende Rohproduct

¹⁾ Diese Berichte 30, 1184.

von sehr guter Beschaffenheit aus siedender Essigsäure umkrystallisirt. Die so in hellgelben Blättchen gewonnene Verbindung schmilzt bei 243–244° und ist in siedendem Eisessig leicht, bedeutend schwieriger in siedendem Alkohol, Aceton und Benzol löslich. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether sehr leicht löslich.

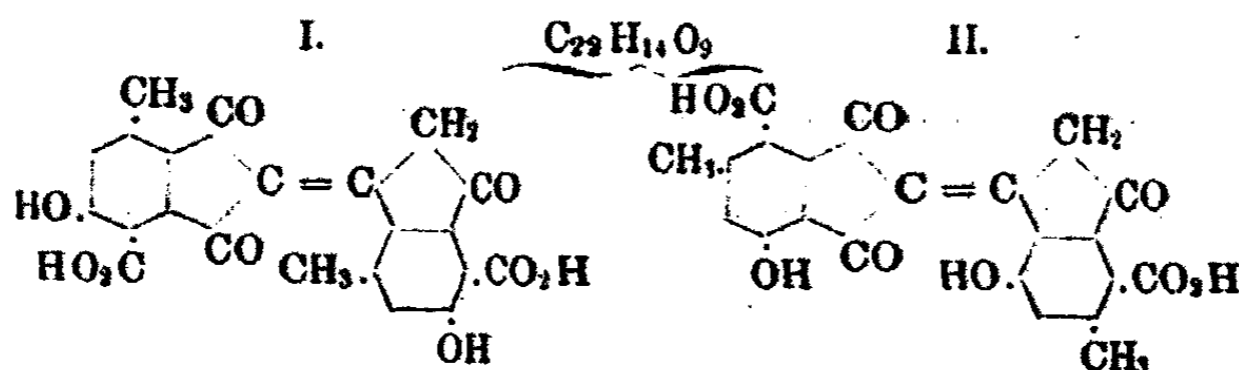
0.2246 g Sbst.: 0.5828 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.1838 g Sbst.: 0.4865 g CO₂, 0.0791 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₉. Ber. C 65.27, H 4.60.
Gef. » 64.70, 64.77, » 4.85, 4.78.

Verdünnte kaustische und kohlen saure Alkalien, sowie Ammoniak lösen die Verbindung mit prächtiger, violetter, cochenilleähnlicher Farbe auf, concentrirte Schwefelsäure mit strohgelber. In der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung verursachen Metallsalze (Silber, Blei, Calcium, Baryum) keine Fällungen. Sie färbt Beizen nicht, ebenso wenig zeigt sie die von C. Liebermann¹⁾ am correspondirenden Anhydrobisdiketohydrinden aufgefundene blaue Reaction gegen Eisessig und primäre, aromatische Basen. Zu erwähnen ist, dass das gewöhnliche Anhydrobisdiketohydrinden sich nach der hier benutzten Methode nicht darstellen lässt, da es sich durch rauchende Salzsäure bei 100° zu Tribenzoylenbenzol condensirt. Eine derartige Condensation des Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindencarbonsäureesters ist überhaupt nicht beobachtet worden und bleibt hier, ebenso wie die Reaction gegen Eisessig und aromatische Basen, wohl in Folge der Behinderung durch die hier vorhandenen Carboxylgruppen aus.

Verseifung des Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindencarbonsäuredimethylesters.

Durch Verseifung der vorstehenden Verbindung wurde beabsichtigt, die bisher veresterten Hydroxyle und Carboxyle freizulegen, um die Farbstoffeigenschaften der so erzeugten Anhydrobis-Methyl-Oxy-Diketohydrindencarbonsäure kennen zu lernen. Der erwarteten Verbindung musste nach dem eingangs Gesagten die eine der beiden folgenden Formeln:

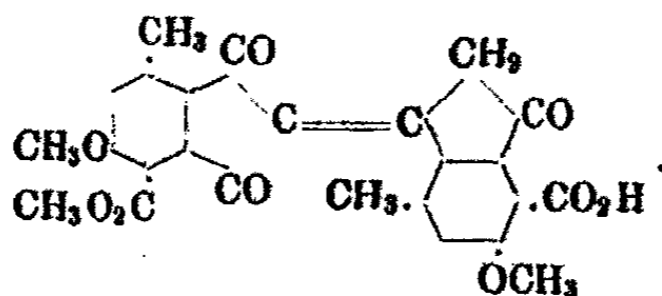


¹⁾ Diese Berichte 30, 3137.

zukommen. Von ihren Eigenschaften war auch die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln zu erhoffen, insofern die nach Formel I gebaute Verbindung die Salicylsäurereaction geben würde, die nach Formel II gebaute dagegen nicht.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurde der Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäureester der Einwirkung von Säuren und Alkalien unterworfen, ohne dass jedoch das angestrebte Ziel erreicht wurde. Gegen rauchende Salzsäure (1.19) ist dieser Körper, sowie seine theilweisen Entesterungsproducte selbst bei 160° vollkommen beständig, oberhalb dieser Temperatur werden aber mit der Entesterung gleichzeitig Carboxyle abgespalten. Desgleichen wirkt farblose Jodwasserstoffsäure in unerwünschter Weise, wohl unter Reduction der Ketogruppen, die die Zerstörung des Farbstoffcharakters mit sich führt. Mittels der Alkalien gelingt allerdings, wie das Nachfolgende zeigt, die Verseifung, aber nur die der Carboxylgruppen, nicht auch der Methoxyle. Man erhält so die unten folgenden beiden Verbindungen. Mit der Unverseifbarkeit der Methoxyle in denselben ist die Beobachtung über die hervorragend leichte Verseifbarkeit der gleichen Gruppen in den gemischten Cochenillesäureestern (vgl. die vorstehende Mittheilung) nur anscheinend nicht vereinbar. Letztere ist dem Einfluss der Carboxylgruppen, namentlich dem des paraständigen Carboxyls zugeschrieben worden. Eben dieses Carboxyl ist aber in den vorliegenden Verbindungen durch Verwerthung als Ringglied verschwunden.

Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäuremonomethylester,

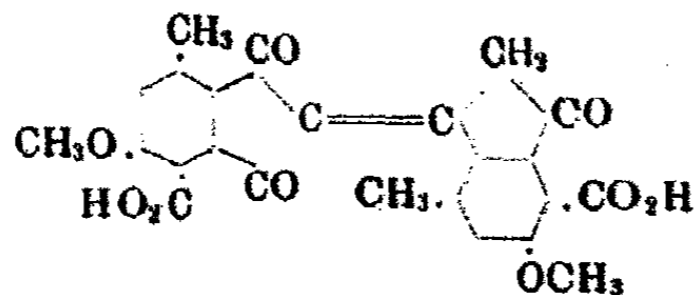


1 g Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäureester wird mit einer Auflösung von 0.5 g Kalium in 25 ccm absolutem Methylalkohol im Einschlussrohre 5 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Die hierbei unverändert prächtig cochenilleartig gefärbte Lösung wird mit dem 3-fachen Volumen Wasser versetzt und zur Entfernung des Alkohols auf 50 ccm eingedampft. Beim Ansäuern dieser siedenden Lösung fielen 0.9 g eines körnig-krystallinischen, graugelben Niederschlages aus, der, aus wenig siedendem Eisessig durch Wasserzusatz umkrystallisirt, hellgelbe Nadelchen, die bei 222–223° schmelzen, bildet. Der Körper ist in Alkohol schwer löslich.

0.1770 g Subst.: 0.4180 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₂₅H₃₀O₉. Ber. C 64.65, H 4.31,
Gef. » 64.40, » 4.43.

Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrinden-
dicarbonsäure,



Wendet man auf 1 g Ausgangssubstanz 2.0 g Kalium in 50 cem absoluten Methylalkohol zur Verseifung an, so resultirt bei einer der vorigen sonst gleichen Behandlungsweise eine Substanz, die in siedendem Eisessig sehr schwer löslich ist. Durch grössere Mengen dieses Lösungsmittels schliesslich in Lösung gebracht, fällt sie auf vorsichtigen Wasserzusatz in sehr feinen, hellgelben Nadelchen aus, die bei 294—296° unter Zersetzung schmelzen. In siedendem Alkohol ist der Körper schwer löslich.

0.2195 g Subst.: 0.5110 g CO₂, 0.0324 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₉. Ber. C 64.00, H 4.00,
Gef. » 63.49, » 4.17.

Die Lösungen der beiden letztbeschriebenen Verbindungen in kaustischen, kohlen- und doppelkohlensauren Alkalien sind prächtig violetroth gefärbt. Ihr ausgeprägt saurer Charakter machte sich dem Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäurediester gegenüber durch ihre Löslichkeit in Bicarbonat, in welchem der Letztere unlöslich ist, kenntlich, und ferner durch die Fähigkeit, mit Blei-, Silber- und Kupfer-Salzen gefärbte Metallfällungen zu geben. Concentrirte Schwefelsäure löste beide Körper mit strohgelber Farbe auf.

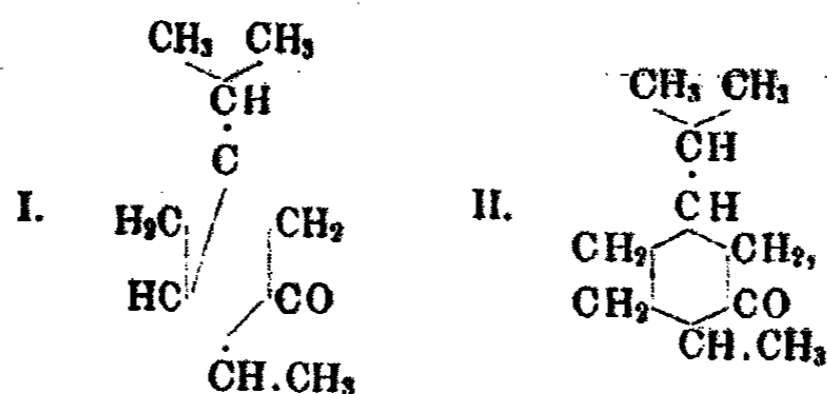
Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

395. F. W. Semmler: Ueber Carvotanacetone, Tanacetone und Terpenone, $C_{10}H_{16}O$ (aus Tetrahydrocarvon).

(Eingegangen am 2. August.)

Die Darstellung des Carvotanacetons geschieht nach dem von mir früher ¹⁾ angegebenen Verfahren durch Erhitzen von Tanacetone, $C_{10}H_{16}O$, im Einschmelzrohr auf ca. 280° und nachfolgendes Reinigen durch die Oximverbindung hindurch. Die Ausbeute beträgt auf diese Weise nur circa 20 pCt., da bei der Oximierung ein grosser Antheil flüssig bleibt.

Für das Tanacetone habe ich auf Grund meiner früheren und neuesten ²⁾ Untersuchungen die Formel I als diejenige bezeichnet,



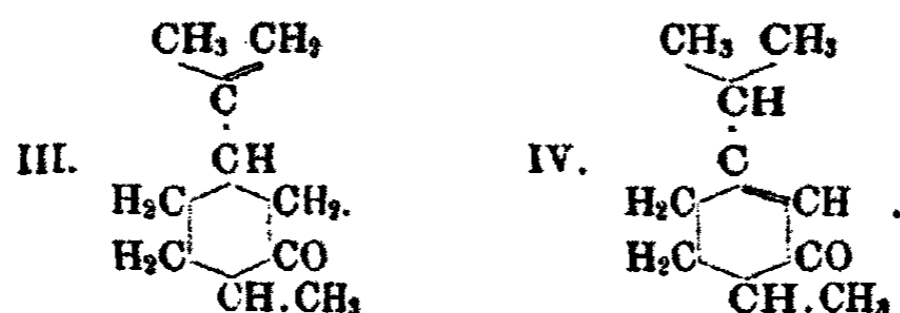
welche sämmtlichen Reactionen dieses so labilen Körpers am besten Rechnung trägt. Zweifellos erwiesen sehen wir also im Tanacetone eine Brückenbindung, wenn wir unter einer Brückenbindung eine Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in einem Ringe verstehen, die nicht benachbart sind. Da das Tanacetone der erste bis dahin bekannte Körper ist, der eine derartige Bindung aufweist, so beansprucht dasselbe wegen seiner physikalischen Eigenschaften ein erhöhtes Interesse. Ebenso zweifellos nun, wie ich die Brückenbindung im Tanacetone ansehe, so ist eine solche ebenso zweifellos im Carvotanacetone nicht mehr vorhanden: Durch das Erhitzen auf hohe Temperatur ist genau so wie bei der Umwandlung von Pinen in Limonen ein Ring gesprengt und dafür eine Doppelbindung eingetreten. Es fragt sich nun, welcher Ring gesprengt ist, ob der im Tanacetone sich findende Sechsering des Hydrocymols noch vorhanden ist, oder ob, wie bei der Umwandlung des Tanacetons in Isothujon, durch eigenthümliche Sprengung des Dreieringes der Sechsering zerstört und der Fünfering erhalten geblieben ist (l. c.). Dass nun in der That der Sechsering erhalten ist, dass demnach die Invertierung des ganzen Ring-systems eine andere ist, wie bei der Umwandlung des Tanacetons in Isothujon, habe ich seiner Zeit zweifellos bewiesen durch Reduction

¹⁾ Diese Berichte 27, 895.²⁾ Diese Berichte 33, 275.

des Carvotanacetons zu Tetrahydrocarvon. Von Letzterem aber wurde nachgewiesen ¹⁾, dass ihm die Constitution II zukommt.

Hieraus folgt mit unumstösslicher Gewissheit, dass das Carvotanacetone ein ungesättigtes Tetrahydrocarvon, also auch ein wahrer hydrirter Cymol-Abkömmling sein muss, wie ich bereits (l. c.) früher angab.

Welche ungesättigten Tetrahydrocarvone von der Formel $C_{10}H_{16}O$ sind möglich, welche sind bekannt, welche lassen sich durch Reduction in Tetrahydrocarvon überführen? Wie man sich leicht überzeugen kann, sind sieben ungesättigte Tetrahydrocarvone, $C_{10}H_{16}O$, möglich, von denen vier die doppelte Bindung im Kern, drei die doppelte Bindung in der Seitenkette besitzen. Von diesen sieben Ketonen hat das Dihydrocarvon die doppelte Bindung in der Seitenkette und die Constitution III.



Diese Formel wurde durch allmählichen Abbau und schliessliche Ueberführung in ein bekanntes Benzolderivat erschlossen ²⁾.

Das zweite, bekannte, ungesättigte Tetrahydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$, ist das Carvenon; dasselbe hat die doppelte Bindung im Kern und die Formel IV. Die Constitution desselben wurde durch gelinde Aboxydation und Ueberführung in theilweise bekannte Säuren erschlossen ³⁾.

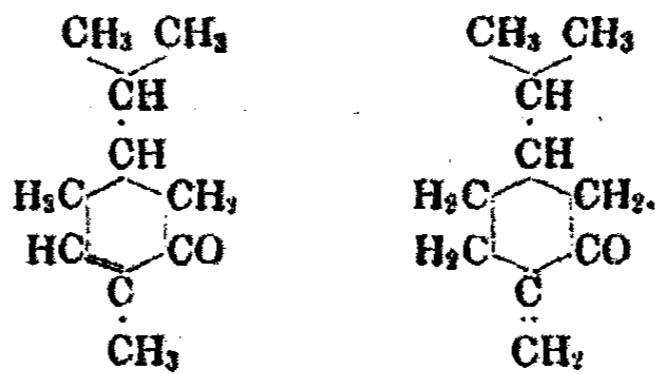
Da nun das Carvotanacetone verschieden ist sowohl vom Dihydrocarvon als auch vom Carvenon, so scheiden diese beiden Formeln aus. Es scheidet aber auch alle jene Formeln aus, welche die doppelte Bindung nicht der CO-Gruppe benachbart haben, und zwar aus dem Grunde, weil es bisher nicht gelungen ist, eine andere als neben Carbonyl befindliche doppelte Bindung mit Natrium und Alkohol zu reduciren: Carvotanacetone lässt sich aber sehr leicht zu Tetrahydrocarvon reduciren. So lässt sich ferner z. B. Pulegon in Menthol, Sabinol in Tanacetylalkohol, Carvenon in Tetrahydrocarveol durch Reduction überführen; dagegen reagirt nicht auf diese Weise obiges Dihydrocarvon mit der doppelten Bindung in der Seitenkette.

¹⁾ Tiemann und Semmler, diese Berichte 28, 2141.

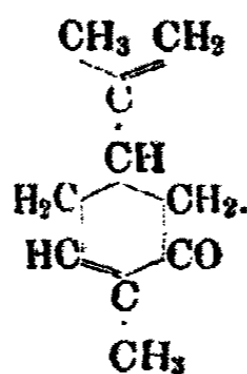
²⁾ Tiemann und Semmler, diese Berichte 28, 2141.

³⁾ Tiemann und Semmler, diese Berichte 31, 2889.

Es bleiben demnach für das Carvotanacetone nur folgende beiden Formeln übrig



Beide Formeln stehen im Verhältniss der Ortho-Form zur Pseudo-Form zu einander¹⁾. Die folgenden Oxydationsergebnisse haben ergeben, dass die Ortho-Form im Carvotanacetone vorliegt; Carvotanacetone ist demnach das zweite Dihydrocarvon, da das Carvon folgende Formel hat:



Gemeinsam hat das Carvotanacetone mit dem Carvon den Geruch und, wie wir weiter unten sehen werden, die Fähigkeit, sich mit Schwefelwasserstoff zu verbinden; letztere Reaction scheint demnach charakteristisch zu sein für die Atomgruppierung:



Aboxydation des Carvotanacetons.

Trägt man zu einer Emulsion von Carvotanacetone in Wasser allmählich unter Eiskühlung verdünnte Kaliumpermanganat-Lösung ein, so tritt nach Verbrauch von ca. 6 Atomen Sauerstoff ein Moment ein, wo die rothe Farbe des Kaliumpermanganats bestehen bleibt. Destillirt man nunmehr mit Wasserdampf, so nimmt Letzterer keine flüchtigen Bestandtheile mit; ebenso wenig kann man nach dem Abfiltriren vom Braunstein durch Ausätherung der alkalischen Lösung ein Oxydationsproduct fassen. Dampft man jedoch auf ein geringes Volumen ein, säuert an und äthert aus, so erhält man nach Entfernung des Aethers aus 10 g Carvotanacetone circa 8 g eines Säuregemisches,

¹⁾ Vergl. Semmler, diese Berichte 33, 1455.

welches sich durch fractionirte Destillation im Vacuum trennen lässt. Nach mehrmaliger Fractionirung erhält man folgende Fractionen von constantem Siedepunkte:

Untersuchungen von Fraction I.

I. Sdp. bei 12 mm ca. 65°.

II. » » 12 » » 212°.

$C_3H_4O_3$. Ber. C 40.91, H 4.55.

Gef. » 41.12, » 4.73.

Die Säure muss ihrer Zusammensetzung nach eine Keto- oder Aldehydsäure sein; sie ist identisch mit Brenztraubensäure: sie lieferte das charakteristische Phenylhydrazon vom Schmp. 190°. Als erstes saures Oxydationsproduct des Carvotanacetons lernen wir demnach die Brenztraubensäure kennen.

Untersuchungen von Fraction II.

Die Säure, Sdp. 212°, wird sofort fest; aus Wasser mehrmals umkrystallisirt, schmilzt sie bei 112°.

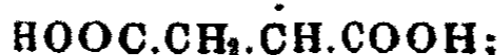
$C_7H_{12}O_4$. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 52.34, » 7.55.

Durch die Titration erwies sich die Säure als zweibasisch. Das Silbersalz ist schön weiss und ergab folgende Analysenresultate:

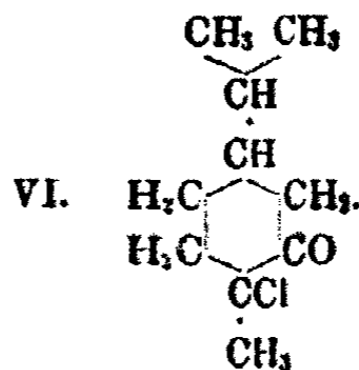
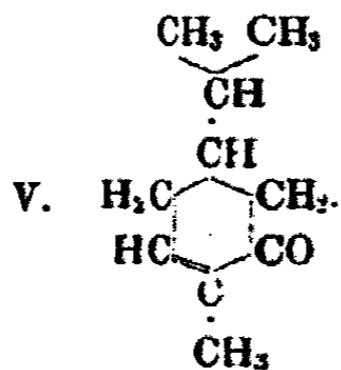
$C_7H_{10}Ag_2O_4$. Ber. Ag 57.78. Gef. Ag 57.78.

Zweifellos ist demnach die Säure zweibasisch und gehört in die Oxalsäurereihe. Löst man das Ammoniumsalz derselben in Wasser, kocht mit Chlorcalcium-Lösung, so erhält man ein in heissem Wasser unlösliches Calciumsalz. Wir haben es demnach zweifellos [mit der Isopropylbernsteinsäure zu thun:



obiger Schmelzpunkt stimmt mit jenem der Letzteren überein.

Das fast quantitative Entstehen der Brenztraubensäure, neben der Isopropylbernsteinsäure bei der Oxydation des Carvotanacetons mit Kaliumpermanganat-Lösung, lässt für die Constitution dieses Ketons nur die Formel V zu:



Der Siedepunkt des Carvotanacetons liegt bei 228°; spec. Gewicht = 0.9382 bei 20°.

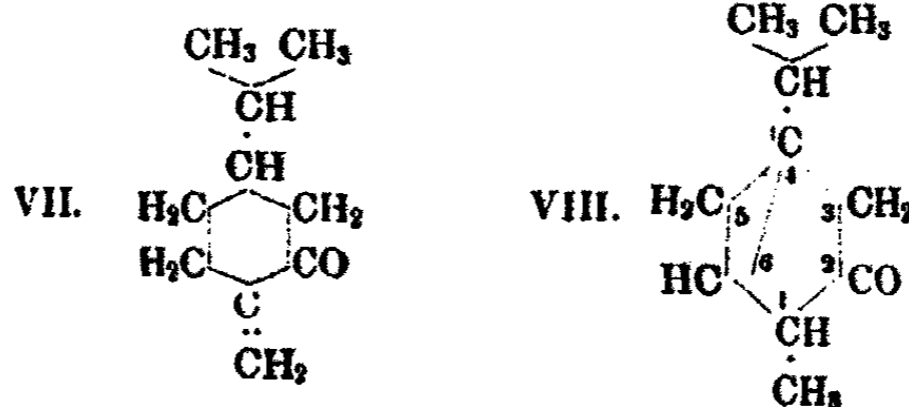
Wir erkennen daraus, dass eine doppelte Bindung im Kern neben einer CO-Gruppe den Siedepunkt bedeutend mehr erhöht, als wenn die doppelte Bindung in der Seitenkette, in der Isopropylgruppe sitzt; denn Dihydrocarvon siedet bei 222°, während Carvenon und Carvotanacetone um 230° sieden.

Mit dieser Auffassung des Carvotanacetons, als ein in der Seitenkette hydrirtes Carvon, stimmt auch seine Fähigkeit überein, sich mit ammoniakalischem Schwefelwasserstoffwasser zu verbinden. Dieselbe Fähigkeit fand Wallach auch bei einem Keton¹⁾, welches er in den hochsiedenden Antheilen des Thuja-Oels fand. Er hielt dasselbe zuerst für inactives Carvon, $C_{10}H_{14}O$, stellte jedoch durch die späteren Analysen fest, dass demselben die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt, und stellte die Vermuthung auf, dass dasselbe mit meinem Carvotanacetone identisch sein könnte. Ich fand den Schmelzpunkt der Schwefelwasserstoffverbindung, die sehr schwer zu reinigen ist, bei ungefähr 95°; ich stehe deshalb ebenfalls nicht an, das Keton aus den hochsiedenden Antheilen des Thuja-Oels mit dem Carvotanacetone für identisch zu erklären.

Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, dass bei der Umwandlung des Tanacetons in Carvotanacetone noch andere Ketone $C_{10}H_{16}O$ entstehen, mit deren Studium ich noch beschäftigt bin.

Terpenon, $C_{10}H_{16}O$.

Das Carvotanacetone gehört, wie wir eben sahen, der Ortho-Reihe an²⁾. Nun hat v. Baeyer aus dem Tetrahydrocarvon, $C_{10}H_{18}O$, ein Keton $C_{10}H_{16}O$ dargestellt, welches er Terpenon nennt; dieses Keton entsteht aus dem gechlorten Keton der Formel VI. Durch HCl-Abspaltung aus dem Letzteren erhielt v. Baeyer ein nach Kümmel riechendes Oel $C_{10}H_{16}O$; dasselbe giebt ein Semicarbazone, welches Wasser addirt und verschieden ist von den Semicarbazonen des Carvotanacetons und Carvenons. Durch Oxydation dieses Ketons erhielt ich eine Säure $C_9H_{10}O_4$, welche weiter oxydirt Isopropylbernsteinsäure (Schmp. 112°) lieferte; die Säure $C_9H_{10}O_4$ konnte bisher nicht fest erhalten werden. Ich glaube deshalb, dass dem Terpenon v. Baeyer's im Wesentlichen die Formel VII



¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 183 und Ann. d. Chem. 279, 385.

²⁾ Diese Berichte 33, 1191.

zukommt; es ist demnach die zum Carvotanacetone gehörende Pseudoform. Leider lässt sich dieses Keton aus dem Semicarbazone nicht regenerieren, sodass es bisher nicht gelang, seine physikalischen Unterschiede vom Carvotanacetone und Carvenone festzustellen. Bei der Bildung dieses Terpenone entstehen ebenfalls Nebenproducte von gleicher Formel $C_{10}H_{16}O$.

Constitution des Tanacetone.

Wie ich bereits oben erwähnte, wurde (loc. cit.) die Formel VIII des Tanacetone, als die allen Thatsachen und Reactionen am besten entsprechende bezeichnet. Hr. Fromm hat in seiner letzten Arbeit¹⁾, die mir leider erst nach Absendung meiner Sabinol-Arbeit zur Kenntniss kam, eine früher von mir in Betracht gezogene Formel mit der Parabindung zwischen 3 und 6 vorgezogen, und zwar folgert er diese Constitution aus Umwandlungsproducten der Tanacetondicarbonsäure; ich kann jedoch diese Reactionen als beweiskräftig nicht ansehen, da Umlagerungen hierbei nicht ausgeschlossen sind. Ebenso wenig ist der Uebergang von Sabinol in Cymol für die Formel mit der Kohlenstoff-Parabindung 3:6 auch nur im Entferntesten beweisend; in noch geringerem Maasse können wir diese Reaction für die Constitution des Sabinols als nur irgendwie beweisend ansehen, da bei sämtlichen mir bekannten Verbindungen $C_{10}H_{16}O$, welche die verschiedensten Constitutionen aufweisen, sich diese Reaction mehr oder weniger leicht anwenden lässt.

An dieser Stelle will ich nur noch hinzufügen, dass ich nach wie vor obige Tanacetone-Formel mit der Brückenbindung 4:6 für die richtige halte, zumal da der Uebergang des Tanacetone in Isothujone sich auf diese Weise am besten erklären lässt; ferner spricht das von Wallach erhaltene Oxymethylethujone vom Schmp. 40° ²⁾ für eine neben der CO-Gruppe befindliche Methylen-Gruppe.

396. Th. Curtius: Reduction von Benzalhydrazin zu Benzylhydrazin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 3. August.)

Curtius und Pflug³⁾ haben vergeblich versucht, Benzalhydrazin, $C_6H_5.CH:N.NH_2$, zu Benzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$, zu reduciren. Hr. Lublin⁴⁾ hat vor einiger Zeit auf meine Veranlassung diese Untersuchung wiederholt, aber ebenfalls ohne zum Benzyl-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1191. ²⁾ Diese Berichte 28, 33.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 539.

⁴⁾ A. Lublin, Ueber die 3 Nitrobenzalhydrazine. Inaug.-Diss., Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.

hydrazin zu gelangen. Die Reduction gelingt dennoch unter Einhaltung folgender Bedingungen.

Benzalhydrazin wird in absolutem Alkohol gelöst und in die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur unter Schütteln allmählich die berechnete Menge 4-procentigen Natriumamalgams eingetragen. Versetzt man die nach mehrstündigem Stehen vom Quecksilber getrennte alkoholische Lösung, die stark nach Ammoniak riecht, mit Wasser, so scheidet sich das gebildete Benzylhydrazin, neben viel unverändertem Benzalhydrazin, als Oel ab. Zusatz von verdünnter Salzsäure führt Ersteres in leicht lösliches, saures Benzylhydrazin, Letzteres in unlösliches Benzaldazin und leicht lösliches Diammoniumchlorid über. Man filtrirt vom Benzaldazin ab und verdampft das Filtrat vorsichtig zur Trockne. Der Rückstand — ein Gemenge von Kochsalz, Chlorammonium, Diammoniumchlorid, saurem Benzylhydrazin und saurem Benzylamin — wird mit heissem, absolutem Alkohol ausgezogen. Die beim Eindampfen der alkoholischen Lösung erhaltenen prismatischen Krystalle schmolzen bei 111° .

$C_7H_{11}N_2Cl$. Ber. N 17.70, Cl 22.35.
Gef. » 17.88, » 22.49.

Dieses saure Salz ist identisch mit dem durch Hydrolyse des Benzalbenzylhydrazons, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, bei der Einwirkung von Salzsäure erhaltenen sauren Benzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2, HCl$ ¹⁾, mit welchem Letzterem es in allen seinen Eigenschaften übereinstimmt.

Hr. Dr. Darapsky hat mich bei diesen Versuchen auf das Beste unterstützt, wofür ich demselben auch an dieser Stelle meinen Dank sage.

397. Th. Curtius und A. Lublin: Ueber Nitrobenzalhydrazine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 3. August.)

Während Curtius und Pflug²⁾ festgestellt haben, dass Benzalhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2$, ausserordentlich leicht in das sehr beständige Benzaldazin, $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, übergeht, haben wir gefunden³⁾, dass die drei Nitrobenzalhydrazine, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH : N \cdot NH_2$,

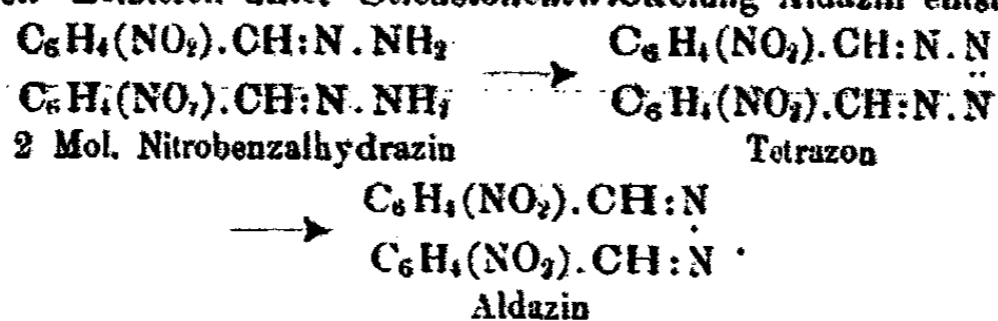
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 83 ff.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 537.

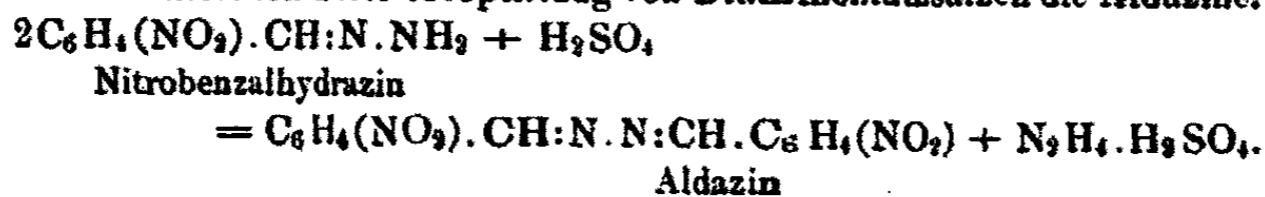
³⁾ A. Lublin, Ueber die 3 Nitrobenzalhydrazine, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.

beständige, gut charakterisirte, leicht darstellbare Substanzen bilden¹⁾. Zu ihrer Darstellung lässt man den in Alkohol gelösten Nitrobenzaldehyd zu einem bedeutenden Ueberschuss von Hydrazinhydrat langsam unter Schütteln hinzufliessen. Zusatz von Baryumoxyd, wie bei der Darstellung von Benzalhydrazin, ist hier nicht erforderlich.

Die Nitrobenzaldehyde sind gut krystallisirende Substanzen von gelber Färbung und scharfem Schmelzpunkt. Sie können aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Im Exsiccator lassen sie sich unzeretzt aufbewahren. An feuchter Luft verändern sie sich jedoch ziemlich rasch, und zwar die Orthoverbindung am leichtesten, die Paraverbindung am langsamsten. Es tritt durch Oxydation an der Luft wahrscheinlich zunächst die Bildung von Tetrazonen ein, aus welch' Letzteren unter Stickstoffentwicklung Aldazin entsteht.

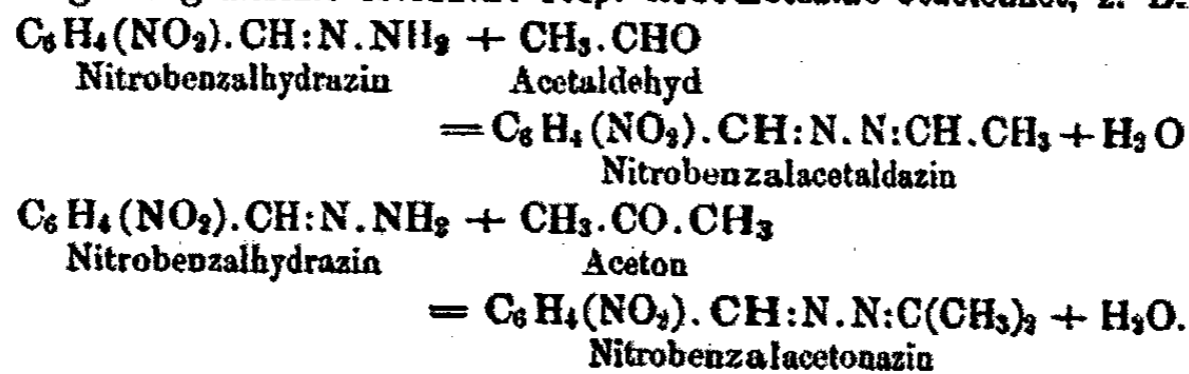


Dieselben unbeständigen Tetrazone entstehen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd. Beim Behandeln der Nitrobenzaldehyde mit Säuren entstehen unter Abspaltung von Diammoniumsalzen die Aldazine.



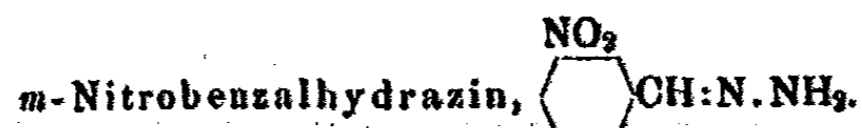
Der Schmelzpunkt der Nitrobenzaldehyde steigt von der Ortho- zur Para-Verbindung, die Löslichkeit in Alkohol nimmt von der Ortho- zur Para-Verbindung ab.

Die Nitrobenzaldehyde condensiren sich leicht mit Aldehyden und Ketonen zu gut charakterisirten Körpern, welche man zweckmässig als gemischte Aldazine resp. Aldoketazine bezeichnet, z. B.:



¹⁾ Der Eine von uns (Curtius) hat diese Versuche bereits vor einer Reihe von Jahren mit Hrn. Läng im Kieler Universitäts-Institut ausgeführt. Hr. Läng musste dieselben damals Verhältnisse halber vor der Vollendung abbrechen.

Experimentelles.

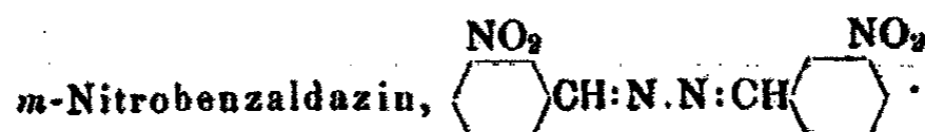


Krystallisirt aus absolutem Alkohol in hellgelben, anisotropen Täfelchen vom Schmp. 107°. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 50.93, H 4.24, N 25.45.

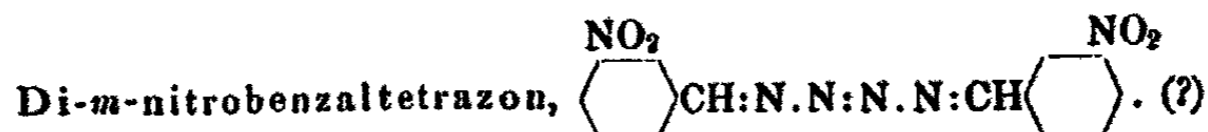
Gef. » 51.16, » 4.53, » 25.24, 25.23.

m-Nitrobenzalhydrazin ist gegen kochenden absoluten Alkohol vollkommen beständig; versetzt man aber die alkoholische Lösung mit Säuren, so tritt Spaltung in Metanitrobenzal-dazin und Diammoniumsalz ein.

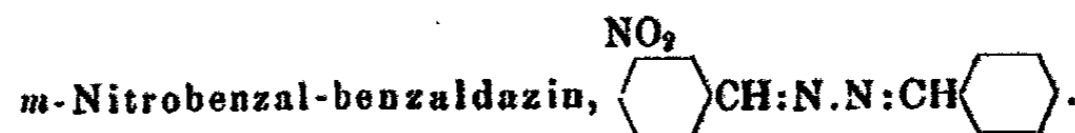


m-Nitrobenzal-dazin ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, leichter in Eisessig und Amylalkohol. Anisotrope, schwach gelbe Nadelchen aus Amylalkohol. Schmp. 194°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. N 18.79. Gef. N 18.84.



Eine Lösung von *m*-Nitrobenzalhydrazin in Benzol färbt sich auf Zusatz von Quecksilberoxyd intensiv roth. Die beim Verdunsten dieser Lösung zurückbleibende, rothbraune, klebrige Masse geht beim Auflösen in Benzol oder Eisessig unter lebhafter Stickstoffentwicklung in *m*-Nitrobenzal-dazin vom Schmp. 194° über.



Fällt aus einer alkoholischen Lösung von *m*-Nitrobenzalhydrazin auf Zusatz von Benzaldehyd nach einiger Zeit als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Anisotrope, rechteckige, hellgelbe Täfelchen aus Chloroform. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Schmp. 125°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 66.37, H 4.35, N 16.60.

Gef. » 66.18, » 4.69, » 16.82.



Entsteht beim Auflösen von *m*-Nitrobenzalhydrazin in überschüssigem Acetaldehyd, und krystallisirt aus Alkohol in dünnen,

grauen, anisotropen Prismen mit schiefen Endflächen und schiefer Auslöschung. Schmp. 68°. In Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, in Wasser schwer löslich.

$C_9H_9N_3O_2$. Ber. C 56.54, H 4.78, N 22.00.
Gef. » 56.66, » 4.78, » 22.27.



Die Lösung von *m*-Nitrobenzalhydrazin in überschüssigem Aceton hinterlässt beim Verdunsten *m*-Nitrobenzalacetoneazin als weisse, blättrige Masse. Aus heissem Alkohol werden stark glänzende, farblose, tafelförmige, anisotrope Krystalle erhalten vom Schmp. 91°. Löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, schwerer löslich in kaltem Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

$C_{10}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 58.53, H 5.37, N 20.48.
Gef. » 58.49, » 5.58, » 20.46.



Wird durch Vereinigung von *m*-Nitrobenzalhydrazin mit Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung erhalten. Hellgelbe Krystalle aus Chloroform vom Schmp. 162°. Löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser.

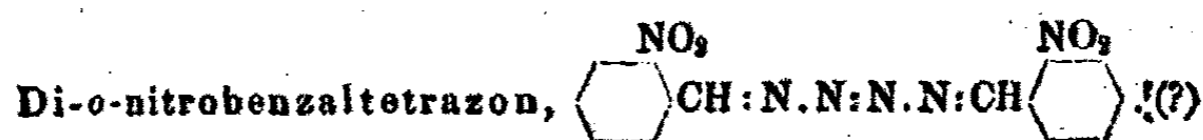
$C_{14}H_{11}N_3O_3$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.45.



Bei der Darstellung ist jeder Ueberschuss an absolutem Alkohol zur Lösung des *o*-Nitrobenzaldehyds zu vermeiden. *o*-Nitrobenzalhydrazin krystallisiert aus wenig absolutem Alkohol in laugen, nadel-förmigen, hellgelben, anisotropen Prismen, die bei 76° schmelzen und in Alkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslich sind.

$C_7H_7N_3O_2$. Ber. C 50.93, H 4.24, N 25.45.
Gef. » 51.06, 51.20, » 4.66, 4.69, » 25.49, 25.44.

Die Verbindung wird durch kochenden, absoluten Alkohol nicht verändert; beim Kochen mit verdünntem Alkohol dagegen geht dieselbe völlig in *o*-Nitrobenzalazin vom Schmp. 182° über. Desgleichen spalten concentrirte und verdünnte Mineralsäuren, sowie Essigsäure bereits in der Kälte in *o*-Nitrobenzalazin und Hydrazinsalz.

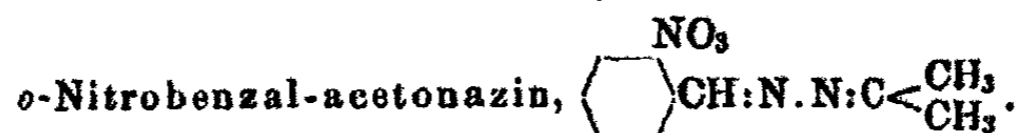


o-Nitrobenzalhydrazin wird in Benzol gelöst und mit Quecksilberoxyd versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich beim Stehen intensiv roth. Die beim Verdunsten hinterbleibende, rothbraune, klebrige Masse liefert beim Auflösen in Benzol unter Gasentwicklung *o*-Nitrobenzal-dazin.



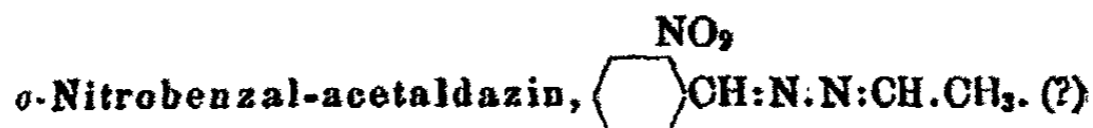
Fällt beim Schütteln einer alkoholischen Lösung von *o*-Nitrobenzalhydrazin mit Benzaldehyd als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Alkohol und Wasser. Schmp. 105°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 66.87, H 4.35, N 16.60.
Gef. » 66.53, » 4.67, » 16.72.



o-Nitrobenzalhydrazin wird in überschüssigem Aceton gelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibt eine weisse, blättrige Krystallmasse. Aus Alkohol werden durchsichtige, gelblich-weisse, anisotrope Täfelchen erhalten vom Schmp. 70°. Die Substanz zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft unter Dunkelfärbung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 58.53, H 5.37, N 20.48.
Gef. » 58.37, » 5.61, » 20.22.

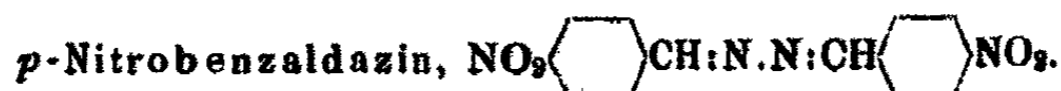
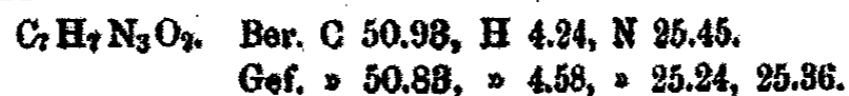


Entsteht beim Auflösen von *o*-Nitrobenzalhydrazin in überschüssigem Acetaldehyd und krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln, die sich bereits vor dem Schmelzen zersetzen.

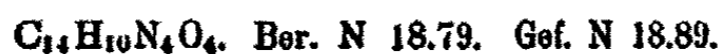


p-Nitrobenzalhydrazin krystallisirt aus absolutem Alkohol in orangegelben, vorn zugespitzten Prismen vom Schmp. 134° und ist weit beständiger, als die *o*- und *m*-Verbindung. Es lässt sich selbst aus verdünntem (50-proc.) Alkohol unzersetzt umkrystallisiren; versetzt man aber die alkoholische Lösung mit Säuren, so scheidet sich beim Schütteln in kurzer Zeit *p*-Nitrobenzal-dazin vom Schmp. 296° ab, während Hydrazinsalz in Lösung bleibt und beim Schütteln mit

Benzaldehyd leicht als Benzaldazin vom Schmp. 98° nachgewiesen werden kann.



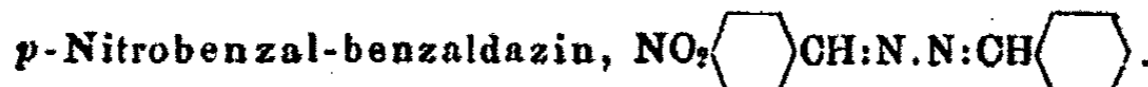
p-Nitrobenzaldazin ist in Aether und Alkohol unlöslich, in Benzol und Methylalkohol schwer löslich, leichter in Eisessig, aus dem man winzige, schwach gelbe, anisotrope Nadelchen erhält, die bei 296° schmelzen.



Di-*p*-nitrobenzaltetrazon,



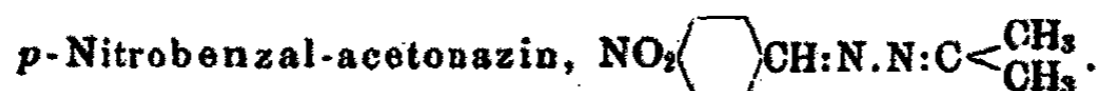
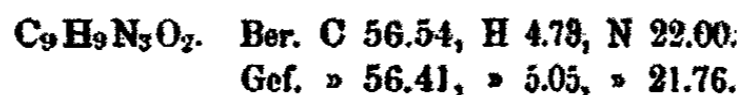
Bei der Oxydation mit Quecksilberchlorid in Benzollösung wurde, wie bei dem *o*- und *p*-Nitrobenzalhydrasin, nur eine rothbraune, klebrige Masse erhalten, die beim Lösen in Benzol oder Eisessig in das Aldazin vom Schmp. 296° unter Gasentwicklung überging.



Scheidet sich beim Schütteln einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobenzalhydrasin mit Benzaldehyd als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus Chloroform werden blassgelbe, anisotrope Nadelchen erhalten, die bei 256° schmelzen und in Chloroform und Benzol löslich, in Aether, Alkohol und Wasser aber unlöslich sind.



Wird durch Auflösen von *p*-Nitrobenzalhydrasin in überschüssigem Acetaldehyd unter gelindem Erwärmen gewonnen und schmilzt, aus Chloroform umkrystallisirt, unter Zersetzung gegen 140°. *p*-Nitrobenzalacetaldazin besitzt eine gelblich-graue Farbe und ist leicht löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser und wässrigem Alkohol.

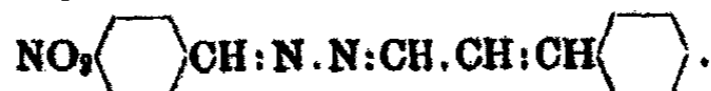


Man verdampft eine Lösung von *p*-Nitrobenzalhydrasin in überschüssigem Aceton im Vacuum zur Trockne und krystallisirt aus Aether um. Anisotrope, lange, gelbe, speerförmige Prismen, die zu

tafelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Schmp. 88°. Leicht löslich in Aether und Chloroform, schwerer in Alkohol und Wasser.

$C_{10}H_{11}N_2O_2$. Ber. C 58.58, H 5.37, N 20.48.
Gef. » 58.66, » 5.65, » 20.36.

p-Nitrobenzal-zimmtaldazin,



Wird beim Schütteln einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobenzalhydrazin mit Zimmtaldehyd als gelbes Pulver gefällt, das man aus Chloroform umkrystallisirt. Schmp. 169°. *p*-Nitrobenzal-zimmtaldazin ist löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Aether, unlöslich in Alkohol und Wasser.

$C_{16}H_{13}N_2O_2$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.08.

398. D. Vorländer und C. Koettnitz:

Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester.

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

(Eingegangen am 11. August.)

In der Heumann'schen Indigosynthese aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure übernimmt das Alkali als Condensationsmittel die Rolle des Natriumalkoholats bei Synthesen von β -Ketonsäureestern und β -Diketonen. Die Condensation mit Alkali gelingt nur bei Derivaten der Anthranilsäure, welche ein CH_2 enthalten¹⁾,



oder welche in solche CH_2 -Derivate übergehen können.

Anders verhält sich concentrirte Schwefelsäure; sie ist nicht im Stande, die Wasserabspaltung aus dem Methylen zu vermitteln, selbst wenn dasselbe von ungesättigten, reactiven Gruppen umgeben ist, wie in Acylphenylglycincarbonsäuren²⁾.

Wir haben nun beobachtet, dass concentrirte Schwefelsäure im Gegensatz zu den alkalischen Condensationsmitteln die Wasserabspaltung aus einer Methingruppe erleichtert:

¹⁾ Vergl. die vergeblichen Versuche von Henze, Anthranilsäurephenyl-essigsäure mit Aetzkali zu condensiren. Diese Berichte 32, 3059.

²⁾ Vorländer und Weissbrenner, diese Berichte 33, 556.

Anthranilsäuremalonester, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH.CH(COOR)}_2 \\ \text{COOH} \end{matrix}$,

und einige andere ähnliche Verbindungen verwandeln sich beim Erwärmen mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure in Indigosulfosäuren.

Um den Diäthylester der dreibasischen Säure darzustellen, erhitzt man 28 g Anthranilsäure, 24 g Monobrommalonsäurediäthylester und 200 ccm Wasser am Rückflusskühler etwa $\frac{3}{4}$ Stunden zum gelinden Kochen. Das Reactionsproduct, welches sich beim Erkalten der Mischung in fester Form abscheidet, wird mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt; lange Nadeln, Schmp. 127°.

$C_{14}H_{17}NO_6$. Ber. C 56.96, H 5.76, N 4.75.

Gef. » 57.09, » 6.03, » 4.86.

Die alkoholische Lösung des Anthranilsäuremalonesters wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Beim Erhitzen mit der 30-fachen Menge 96-procentiger Schwefelsäure im kochenden Wasserbad entsteht nach 15—20 Minuten eine dunkel-blauviolette Lösung, aus welcher nach dem Verdünnen mit Wasser durch Neutralisiren und durch Ausfällen das Natriumsalz der Indigodisulfosäure gewonnen wurde. Indoxyl, bezw. Indigo bilden sich auch beim Schmelzen mit Aetzkali; dagegen nicht beim Kochen mit Alkalilauge oder Sodalösung.

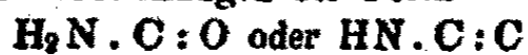
Durch Verseifung des Anthranilsäuremalonesters erhielten wir eine in Wasser lösliche Säure, Schmp. ca. 185°, die sich gegen Alkalien und gegen concentrirte oder rauchende Schwefelsäure ebenso verhält wie der Diäthylester.

Das Einwirkungsproduct von Brommalonester auf Anthranilsäureäthylester, ein neutraler Ester, Schmp. 122—124°, liess sich nicht so leicht in Indigo verwandeln, wie die Säuren.

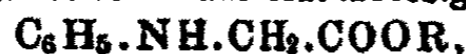
399. D. Vorländer und A. T. de Moulpied:
Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anilinoessigester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]
(Eingegangen am 11. August.)

Natriumalkoholat vermittelt die Condensation von Säureestern mit Amin- und Imin-Verbindungen der Form



u. A. wie mit Methylenverbindungen $H_2C.C:O$ ¹⁾. Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anilinoessigester,

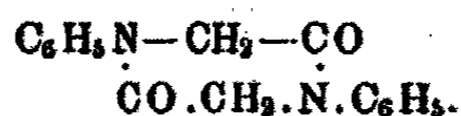


¹⁾ Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 456 und 49, 26.

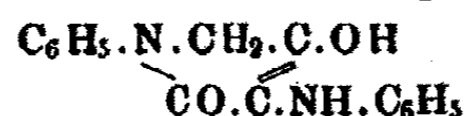
kann der Iminwasserstoff und der Methylenwasserstoff des Esters in Reaction treten, entsprechend der Stellung der reactiven Gruppen C:C und C:O:



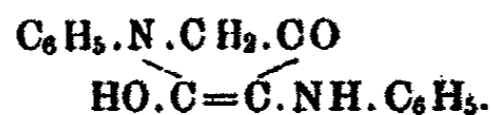
Wir fanden, dass in alkoholischer Lösung durch Imincondensation das bekannte neutrale Anhydrid der Anilinoessigsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, neben anderen Producten entsteht:



In Benzollösung mit alkoholfreiem Natriumalkoholat bildet sich eine Verbindung derselben Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$, welche schwach saure Eigenschaften hat und wahrscheinlich durch Imin- und Methylen-Condensation aus 2 Mol. Anilinoessigester hervorgeht:



oder



Solche Pyrrolinderivate erhielt Rügheimer¹⁾ auch aus Hippursäureester und Natriumalkoholat.

Alkoholische Natriumäthylat-Lösung und Anilinoessigsäureäthylester.

Wir erwärmten eine Lösung von 45 g trockenem Anilinoessigester und 5.8 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol 20 Minuten im Wasserbade. Nach dem Erkalten und 12-stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Anhydrid der Anilinoessigsäure²⁾ abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure verrieben und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Es ist in Säuren und Alkalien unlöslich; Schmp. 264°; erhalten 24 g.



Alkoholfreies Natriumalkoholat und Anilinoessigester.

Der Ester kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart von wasserfreiem Aether und Benzol mit Natriumalkoholat erwärmt werden; das Resultat ist stets das Gleiche: Man erhält mehr oder weniger eines in Alkali löslichen Reactionsproductes, welches unten eingehender beschrieben wird, und andere, in Alkali unlösliche Substanzen.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3325; 22, 114 und 1954; 25, 1568.

²⁾ Vergl. Diphenyldiacipiperazin, Beilstein II, 430.

Um die Säure $C_{16}H_{14}N_2O_7$ darzustellen, kocht man 5.8 g Natrium mit 60 ccm Benzol und wenig mehr als der berechneten Menge absoluten Alkohols, bis die Umwandlung des Metalls in Aethylat beendet ist. Man fügt dann 45 g gut getrockneten Anilinoessigester zur abgekühlten Alkoholat-Lösung, schüttelt um, lässt die Mischung 12—14 Stunden stehen und kocht $1\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade. Die Benzollösung, welche während der Reaction klar bleibt, wird mit Wasser im Scheidetrichter durchgeschüttelt und von der alkalischen, wässrigen Lösung getrennt, wenn nöthig nach Zusatz von wenig Aether. Aus der wässrigen, vom Aether und Benzol befreiten Flüssigkeit fällt die entstandene Verbindung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure aus. Das Rohproduct wird mit verdünnter Salzsäure und Wasser verrieben, abgesaugt und mit wenig Alkohol und Aether gewaschen, um harzige Bestandtheile zu entfernen; erhalten 30—35 g. Die Verbindung ist nicht leicht löslich in kochendem Weingeist und lässt sich daraus umkrystallisiren. Etwas löslicher ist sie in Aceton, wenig löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Farblose, vierseitige Blättchen aus Alkohol, Schmp. gegen 195° unter theilweiser Zersetzung nach dem Sintern von etwa 190° an.



Ber. C 72.18,

H 5.26,

N 10.53.

Gef. » 72.02, 71.90, 71.54, » 5.57, 5.29, 5.87, » 10.78, 10.85, 10.76.

Die Verbindung hat schwach saure Eigenschaften: sie löst sich in Alkalilauge und warmer Sodalösung leicht auf. Beim Uebergiessen mit 20-procentiger Kalilauge erscheint das Kaliumsalz als Oel. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend roth gefärbt. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Die Lösung in reiner concentrirter Schwefelsäure ist anfangs farblos, beim Stehen färbt sie sich allmählich blau; die farblose Lösung wird durch Spuren von salpetriger Säure, Chromsäure u. A. intensiv blau gefärbt. Auch beim Uebergiessen mit 70—80-procentiger rauchender Schwefelsäure entsteht eine dunkel blauviolette Färbung, die beim Eingiessen in Wasser verschwindet. Diese Farbreactionen gleichen der Bülow'schen Phenylhydrazid- und der Diphenylamin-Reaction.

Gegen kochende Kalilauge ist die Verbindung sehr beständig. Beim Eintragen der mit Natriumnitritlösung vermischten alkalischen Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure scheidet sich kein Nitrosoderivat, sondern ein rothbraunes Oxydationsproduct aus.

Durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin erhielten wir eine bei 224° schmelzende, in orangerothern Nadeln krystallisirende Verbindung, welche aus 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Säure $C_{16}H_{14}N_2O_7$ zusammengesetzt ist.

Dass die Säure kein Carboxalkyl enthält, wurde durch Condensation des Anilinoessigsäuremethylesters mit Natrium-methylat festgestellt. Man gewinnt die gleiche Verbindung wie aus dem Aethylester. Beim Kochen derselben mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel ist in der Vorlage nicht eine Spur Jodmethyl mit alkoholischer Silbernitratlösung nachweisbar.

Benzoylderivat der Säure $C_{16}H_{14}N_2O_2$. Von Bedeutung für die Constitution der Säure ist eine Monobenzoylverbindung, die beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid ausfällt. Sie wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt; farblose Nadeln; Schmelzpunkt gegen 168° .

$C_{16}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 74.59, H 4.86, N 7.56.
Gef. » 74.50, 74.69, » 5.10, 4.77, » 7.78.

Anilinoessigsäure und Homologe geben beim Schütteln ihrer alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid kein in Alkali unlösliches Product.

400. F. Ullmann und E. Naef: Ueber Amidonaphtaeridinium-Verbindungen.

(Eingegangen am 7. August.)

Allgemeiner Theil.

Die bis jetzt bekannten Farbstoffe der Acridinreihe, wie Chrysanilin, Benzoflavin, Acridinorange, besitzen ohne Ausnahme nur schwach basische Eigenschaften, da ihre wässrigen Lösungen bereits durch Zusatz von Natriumcarbonat oder Ammoniak unter Abscheidung der Farbbase zersetzt werden.

Wie die Amidoazine durch Einwirkung von Alkylierungsmitteln in die stark basischen Amidoazoniumverbindungen übergeführt werden können, so lassen sich auch die Amidoacridine, die ja in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Azinen besitzen, auf dieselbe Weise in Amidoacridinium-Verbindungen umwandeln.

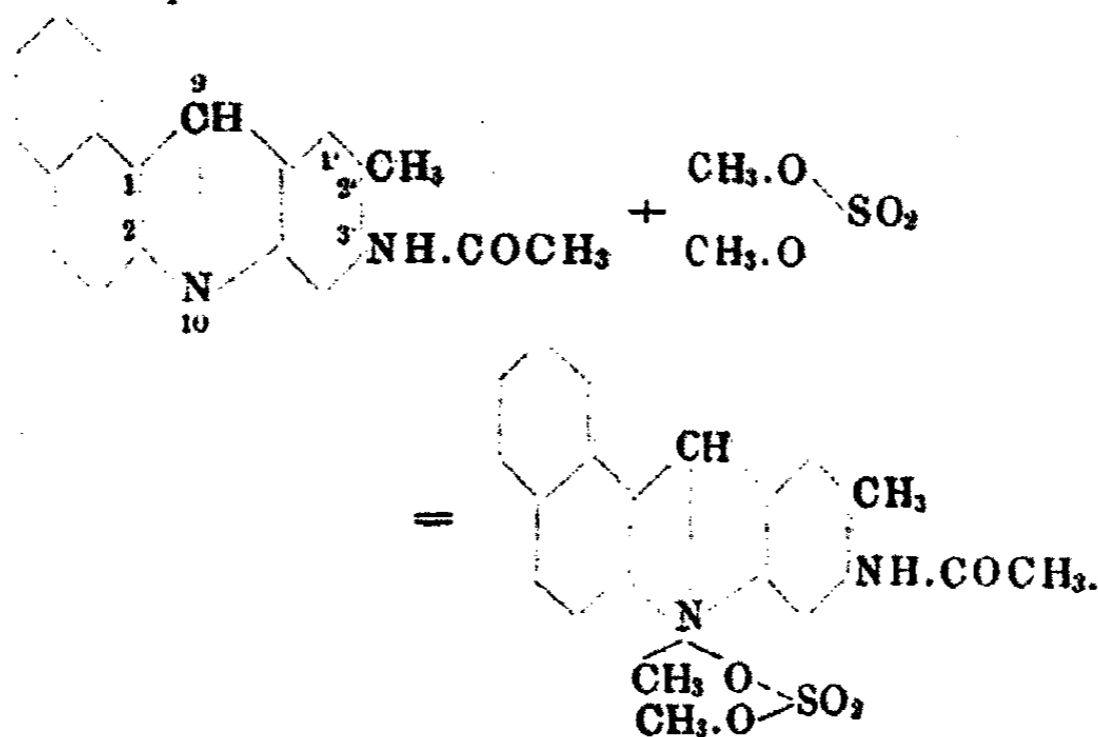
Die Einwirkung von Alkylierungsmitteln auf Diamidoacridine ist bereits im D. R.-P. No. 79703 beschrieben, und zwar wurden aus Acridingelb und Benzoflavin je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Farbstoffe erhalten. Dieselben sind jedoch keine Amidoacridiniumderivate, sondern in den Amidogruppen mehr oder weniger stark alkylierte Diamidoacridine¹⁾.

¹⁾ In Gemeinschaft mit Hrn. A. Marie habe ich die Acridiniumverbindung aus Acridingelb dargestellt, die von den nach obigem Patente erhaltenen Farbstoffen völlig verschieden ist.
F. Ullmann.

Nachdem wir uns durch einige vorläufige Versuche überzeugt hatten, dass auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidomethylnaphtacridin ein Gemisch von Substanzen entsteht, da dasselbe nicht nur am Acridinstickstoff, sondern auch in der Amidogruppe angreift, verwendeten wir das Acetylderivat des Methyl-Amido-Naphtacridins¹⁾ als Ausgangsmaterial. Das daraus leicht darstellbare Jodmethylat giebt nun beim Verseifen glatt die gesuchte Acridiniumverbindung. Die auf diese Weise dargestellten Acridiniumverbindungen unterscheiden sich von den entsprechenden Acridinderivaten dadurch, dass ihre intensiv bitter schmeckenden wässrigen Lösungen weder durch Ammoniak, Ammoniumcarbonat noch Natriumcarbonat sofort gefällt werden, im Gegensatz zu den schwach basischen Salzen der entsprechenden Acridine, die z. B. durch Spuren von Ammoniak bereits zersetzt werden.

Da die Ueberführung der Acridine in die entsprechenden Acridiniumverbindungen nur mit Jodalkylen einigermaßen glatt verläuft, aber auch hier die Anlagerung nur unter Druck bei ca. 150° vor sich geht, so sahen wir uns nach einem anderen, praktischeren Alkylierungsmittel um.

Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir endlich im Dimethylsulfat, dem neutralen Methylester der Schwefelsäure, ein ausgezeichnetes Mittel zur Ueberführung der Acridine in die entsprechende Acridiniumverbindung²⁾. Zu diesem Zwecke hat man z. B. das Methyl-Acetamido-Naphtacridin in einem völlig trocknen indifferenten Lösungsmittel wie Nitrobenzol zu lösen und in der Wärme die berechnete Menge Dimethylsulfat hinzuzufügen. Nach einigen Augenblicken ist die Alkylierung beendet, und es krystallisirt sofort das völlig reine methylschwefelsaure Salz des 2.10-Dimethyl-3'-Acetamido-1.2-Naphtacridiniums aus:



¹⁾ Diese Berichte 33, 918. ²⁾ Vergl. die folgende Mittheilung.

Wie weitere Versuche ergeben haben, ist es bei Verwendung von Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel nicht einmal nöthig, die Amidogruppe des Methyl-Amido-Naphtacridins durch Acetylierung zu schützen, es können vielmehr Amidoacridine direct mit vorzüglicher Ausbeute in die entsprechenden Amidoacridiniumverbindungen verwandelt werden.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Jodmethyl auf Methyl-Acetamido-Naphtacridin.

1.5 g Acetylderivat, 2 ccm Jodmethyl und 15 ccm Chloroform wurden im Einschmelzrohr 8 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten waren in der gelbbraun gefärbten Chloroformlösung glänzende Krystalle von gleicher Farbe ausgeschieden, die abfiltrirt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet wurden (Ausbeute 1.6 g). Die Krystallnadeln sind in heissem Wasser vollständig löslich mit gelber Farbe, die Lösung schmeckt intensiv bitter und wird weder durch Ammoniak, noch durch Natriumcarbonat gefällt. Die weiteren Eigenschaften dieses Dimethyl-Acetamido-Naphtacridinium-Jodids, sowie des durch Verseifung daraus dargestellten Amidoderivats sollen bei dem mittels Dimethylsulfat erhaltenen Producte angegeben werden.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Methyl-Acetamido-Naphtacridin.

2 g Acetylproduct werden in 20 ccm Nitrobenzol gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt, um alle Feuchtigkeit zu vertreiben. In die auf ca. 160° abgekühlte, gelbbraune Flüssigkeit giebt man auf einmal 1 g frisch destillirtes Dimethylsulfat unter Umschütteln hinzu. Die Temperatur steigt um einige Grade, und nach einigen Secunden erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei, der das Methylsulfat des Dimethyl-Acetamido-Naphtacridiniums darstellt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit etwas Aether oder einem anderen indifferenten Mittel verdünnt, abgesaugt, noch ein bis zwei Mal mit Aether ausgekocht, um anhaftendes Nitrobenzol vollständig zu entfernen, filtrirt und getrocknet. (Ausbeute 2.9 g.) Man erhält so die gesuchte Acridiniumverbindung fast chemisch rein als gelbes Krystallpulver in fast quantitativer Ausbeute.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es sehr schwer löslich ist (2 g erfordern ca. 700 ccm), erhält man das Product analysenrein in Form von citronengelben Nadeln.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 130° getrocknet.

0.2051 g Sbst.: 12.3 ccm N (17.5°, 729 mm).

$C_{22}H_{22}N_5O_5S$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.65.

Handelt es sich um die Alkylierung grösserer Quantitäten, so treibt man natürlich das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab und fällt aus der filtrirten orangefarbenen Flüssigkeit den Farbstoff mit Kochsalz oder Salpeter aus. Bei einem Versuche, den Frl. M. Rozenband ausführte, gaben 10 g Acetylderivat 11.3 g Chloromethylat.

Eigenschaften. Das Dimethyl-Acetamido-Naphtacridinium-Methylsulfat ist, ebenso wie das entsprechende Chlorid, Jodid und Nitrat, in Alkohol sehr schwer löslich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; Wasser nimmt die Substanz dagegen leicht auf. Die stark bitter schmeckende, gelbe, wässrige Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak etwas geröthet, aber nicht gefällt; verdünntes Ammonium- und Natrium-Carbonat sind ohne merklichen Einfluss. Auch 10-proc. Natronlauge bewirkt zuerst nur eine geringe Röthung; erst bei Zusatz eines grossen Ueberschusses trübt sich die Flüssigkeit allmählich unter Abscheidung rother Flocken. Schüttelt man die alkalische Lösung mit viel Aether aus, so löst derselbe die Flocken zum grössten Theil mit rothvioletter Farbe, die alkalische Lösung bleibt jedoch gelb gefärbt. Sowohl die ätherische Lösung, als auch die in Aether suspendirte Substanz verliert allmählich ihre Färbung, und es scheint eine Umlagerung in die Pseudobase statt zu finden. Englische Schwefelsäure löst das Methylsulfat mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz.

Zur Verseifung vorstehender Acetylverbindung wurden 3 g Substanz in ca. 50 ccm Wasser gelöst, zur heissen Lösung 15 ccm concentrirte Salzsäure hinzugefügt und so lange unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, bis die auftretende rothe Färbung an Stärke nicht mehr zunimmt, was in ca. $\frac{1}{4}$ Stunde der Fall ist. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, der grösste Theil der Salzsäure mit Ammoniak neutralisirt und das Nitrat mittels Salpeter aus der erkalteten Flüssigkeit als rother flockiger, bald krystallinisch erstarrender Niederschlag ausgefällt (Ausbeute 2.8 g).

Das aus Alkohol umkrystallisirte, bei 120° getrocknete Nitrat gab folgende Zahlen:

0.1187 g Sbst.: 13.5 ccm N (24°, 729 mm).

$C_{19}H_{17}N_3O_3$. Ber. N 12.53. Gef. N 12.27.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Methyl-Amido-Naphtacridin.

1 g reines Methyl-Amido-Naphtacridin wird in 10 ccm Nitrobenzol gelöst und zur siedenden Lösung 0.5 g (1 Mol.) Dimethylsulfat hinzugegeben, wobei sich die Flüssigkeit intensiv roth färbt. Als bald beginnt auch die Ausscheidung des Dimethyl-Amido-Napht-

acridinium-Methylsulfats in Gestalt rother Krystallnadeln, die mit Aether versetzt, filtrirt und getrocknet werden¹⁾ (Ausbeute 1.45 g).

Bei einem anderen Versuch wurde nach dem Alkylieren und Abtreiben des Nitrobenzols mit Wasserdampf das Nitrat mittels Salpeter in der Kälte in Form von rothen, bald krystallinisch erstarrenden Flocken ausgefällt, zur Analyse zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet.

0.1321 g Subst.: 0.3280 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₁₉H₁₇N₃O₃. Ber. C 68.06, H 5.07.

Gef. » 67.78, » 5.29.

Eigenschaften. Das 2'.10-Dimethyl-3'-Amido-1.2-Naphtacridinium-Nitrat, erhalten durch directe Alkylierung des Methyl-Amido-Naphtacridins, zeigt mit dem durch Verseifung der entsprechenden Acetylamidoacridiniumverbindung dargestellten Producte in allen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung. Der Schmelzpunkt beider aus Alkohol krystallisirter Nitate liegt bei 286–290° (Zersetzung). Dieselben sind in Wasser leicht löslich, die stark bitter schmeckende Lösung ist orange gefärbt und zeigt schwach gelbe Fluorescenz. Alkohol nimmt das Nitrat schwer auf mit gelbrother Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Auch concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser orange gefärbt.

Ammoniak, Natrium- und Ammonium-Carbonat sind ohne Einfluss auf die wässrige Lösung. Natronlauge färbt dieselbe dagegen schwach röthlich, ohne dass bei genügender Verdünnung die Base ausfällt. Schüttelt man die alkalische Lösung mit Aether aus, so wird derselbe schwach rothviolett gefärbt. Beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Wasser kann man derselben das unveränderte Salz wieder entziehen.

Um festzustellen, ob bei Verwendung von überschüssigem Dimethylsulfat neben der Anlagerung am Acridinstickstoff auch eine Alkylierung in der Amidogruppe vor sich gehen würde, wurden unter sonst gleichen Bedingungen 2½ Mol.-Gew. verwendet. Die Ausbeute (1 g ergab 1.45 g) war dieselbe wie bei obigem Versuche, alle Eigenschaften stimmten mit dem bereits beschriebenen Producte vollständig überein. Eine Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Productes ergab folgende Zahlen:

¹⁾ Nach dem Zusatz des Dimethylsulfats zur siedenden Nitrobenzollösung darf nicht weiter erhitzt werden, da sonst leicht Zersetzung unter Entwicklung von schwelliger Säure eintreten kann. Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten ist es vorthelhaft, bei 150–160° das Dimethylsulfat hinzuzufügen, da sonst in Folge der Reactionswärme ein zu heftiges Aufkochen der Flüssigkeit eintreten kann.

0.1006 g Sbst.: 7 ccm N (22°, 733 mm).

$C_{20}H_{20}N_2O_4S$. Ber. N 7.29. Gef. N 7.50.

Das Bichromat fällt auf Zusatz von Kaliumbichromat zur stark verdünnten, siedenden, wässrigen Lösung des Nitrates als rother, voluminöser Niederschlag aus, der bald krystallinisch wird. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit heissem Wasser, in welchem er fast unlöslich ist, wird das Bichromat behufs Analyse bei 115° getrocknet.

0.4184 g Sbst.: 0.0825 g Cr_2O_3 .

$(C_{19}H_{17}N_2)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr_2O_3 19.96. Gef. Cr_2O_3 19.95.

Einwirkung von Bromäthyl auf Methyl-Acetamido-Naphtacridin.

Bromäthyl reagirt mit dem Acetylderivat etwas schwieriger als Jodmethyl. Aus 1.5 g Acetylproduct, 3 ccm Bromäthyl und 10 ccm Chloroform, die während 8 Stunden im Druckrohr auf 150° erhitzt wurden, konnten 1.37 g Rohproduct isolirt werden. Dasselbe wurde behufs Reinigung in Wasser gelöst, das Bromid mit Bromnatrium ausgefällt und zur Analyse nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so das 2'-Methyl-10-Aethyl-3'-Acetamido-1.2-Naphtacridinium-Bromid in Form von schönen, gelben Nadeln vom unscharfen Schmp. 265—269°.

0.2014 g Sbst.: 0.0962 g AgBr. — 0.1250 g Sbst.: 8.0 ccm N (18°, 730.5 mm).

$C_{22}H_{21}N_2OBr$. Ber. Br 19.56, N 6.85.

Gef. » 19.56, » 7.10.

Behufs Verseifung wurde 1 g Acetylacridiniumproduct in 250 ccm Wasser gelöst, mit 20 ccm 50-procentiger Bromwasserstoffsäure versetzt und so lange unter Rückfluss erhitzt, bis Alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten und Abstumpfen der freien Säure mit Ammoniak fällt das Bromid als Oel aus, welches bald zu einer rothbraunen Masse krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das 2'-Methyl-10-Aethyl-3'-Amido-1.2-Naphtacridinium-Bromid in schönen, rothen Krystallen, die bei 298° unter Zersetzung schmelzen.

0.1642 g Sbst.: 0.0830 g AgBr. — 0.1115 g Sbst.: 8.1 ccm N (21°, 732.5 mm).

$C_{20}H_{19}N_2Br$. Ber. Br 21.80, N 7.63.

Gef. » 21.51, » 7.99.

Das Methyl-Aethyl-Amido-Naphtacridinium-Bromid sowie dessen Acetyl-Derivat verhält sich in allen Eigenschaften den entsprechenden Methyl-Acridiniumverbindungen analog.

Genf, Juli 1900. Universitätslaboratorium.

401. F. Ullmann und P. Wenner: Ueber Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. August.)

Gelegentlich der Untersuchungen über Amidoacridiniumverbindungen¹⁾ wurde unsere Aufmerksamkeit auf das von Dumas und Peligot²⁾ dargestellte, als Alkylierungsmittel nur wenig benutzte Dimethylsulfat³⁾ gelenkt. Wir haben es daher unternommen, die Alkylierung der verschiedensten Körperklassen mittels dieser ausserordentlich reaktionsfähigen Substanz zu studiren. Soweit sich die Resultate übersehen lassen, zeigt sich, dass Dimethylsulfat in allen Fällen das Jodmethyl ersetzen kann, aber meistens noch bedeutend rascher und besser als dieses reagirt.

Der hohe Siedepunkt (188°) gestattet die Ausführung der Methylierung immer in offenen Gefässen, die Anwendung von Druckröhren, Autoclaven u. s. w. wird also vollständig vermieden. Zudem verläuft die Alkylierung in Folge der grossen Reaktionsfähigkeit der einen Methylgruppe des Dimethylsulfats äusserst rasch und in den meisten Fällen quantitativ.

Für heute möchten wir nur einige kurze Angaben machen, während die ausführlichen Versuchsbedingungen Gegenstand einer grösseren Mittheilung bilden sollen.

Primäre, aromatische Amine, wie Anilin z. B., reagiren mit Dimethylsulfat in ätherischer Lösung, entgegen den Angaben von Claesson und Lundvall⁴⁾, derart, dass 2 Mol. Anilin sich mit 1 Mol. Dimethylsulfat verbinden, indem methylschwefelsaures Anilin als krystallinischer Niederschlag ausfällt, während das gebildete Monomethylanilin, gemengt mit Spuren von Anilin und Dimethylanilin, sich in der ätherischen Lösung befindet.

Die Alkylierung kann aber auch leicht bis zur Bildung der tertiären Base getrieben werden. *m*-Nitroanilin z. B. kann äusserst rasch und in vorzüglicher Ausbeute in *m*-Nitrodimehtylanilin übergeführt werden.

Auf dieselbe Art und Weise, wie Phenole nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoylirt werden, kann man dieselben mittels Dimethylsulfat methylieren. Durch kurzes Schütteln der alkalischen Phenollösung mit der berechneten Menge Dimethylsulfat, wird eine fast quantitative Methylierung bewirkt.

¹⁾ Vgl. die voranstehende Mittheilung.

²⁾ Centralblatt 1835, 279.

³⁾ Diese Berichte 13, 1700. D. R.-P. No. 102 634.

⁴⁾ Diese Berichte 13, 1700.

Natriumsalze aromatischer Sulfonsäuren können durch kurzes Erwärmen mittels Dimethylsulfat in die entsprechenden Methyläther verwandelt werden.

Chinoline werden unter äusserst heftiger Reaction in die entsprechenden Chinoliniumverbindungen übergeführt.

Auf dieselbe Weise wie das Methyl-Amido-Naphtacridin lassen sich natürlich auch Phenylacridine, Diamidoacridine u. s. w. in die entsprechenden Acridiniumverbindungen umwandeln. Die Amidophenazine verhalten sich, wie Hr. F. Kehrman und der Eine von uns gefunden hat, genau wie die Amidoacridine; auch hier findet ausschliesslich nur eine Alkylierung am Azinstickstoff statt, während die Amidogruppen vollständig unangegriffen bleiben. Die Bildung von Amido-Acridinium- resp. Phenazonium-Verbindungen ist wohl darauf zurückzuführen, dass das Dimethylsulfat sich zuerst an den stark basischen Acridin- resp. Azin-Stickstoff anlagert, unter Bildung des entsprechenden methylschwefelsauren Salzes. Da dasselbe aber in dem zur Alkylierung dienenden indifferenten Lösungsmittel unlöslich ist und daher sofort ausfällt, so findet eine weitere Einwirkung des Dimethylsulfats auf die vorhandenen Amidogruppen nicht mehr statt.

Genf, Juli 1900. Universitätslaboratorium.

402. O. Emmerling: Ueber Spaltpilzgährungen.

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

(Eingegangen am 10. August.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ berichtete ich über die reducirende Wirkung des *Bacillus lactis aërogenes* auf Aepfelsäure. Man hat diesen Mikroben vielfach als Erreger der spontanen Milchsäuregährung angesehen. Obschon er sich nun häufig in Milch vorfindet, so hat doch bereits Baginsky nachgewiesen, dass bei der Vergährung von Milchzucker durch ihn Milchsäure nur in sehr geringer Menge entsteht, während das Hauptproduct Essigsäure, neben Kohlensäure, Wasserstoff und Methan, ist.

Bezüglich der Essigsäure kann ich Baginsky's Befunde bestätigen, Milchsäure habe ich dagegen überhaupt unter den Gährproducten des genannten Mikroben aus Milchzucker nicht nachweisen können. Ausserdem aber, und dies scheint Baginsky übersehen zu haben, bilden sich dabei erhebliche Mengen Bernsteinsäure. Bei einer Gährung waren neben 6.5 g Essigsäure 2.5 g Bernsteinsäure-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2, 1915.

entstanden. Die Art der Stickstoffnahrung des Pilzes, ob Ammoniumsalze oder Pepton, hat auf den Gährungsverlauf keinen Einfluss.

Ganz anders wird Glucose vergohren. Hier entsteht keine Bernsteinsäure oder nur in Spuren, dagegen neben viel Essigsäure auch Milchsäure. Letztere, wie die polarimetrische Bestimmung und Untersuchung des Zinksalzes ergaben, in Form der inactiven Verbindung. Sowohl die Vergährung des Milchzuckers, wie der Glucose geht bei Luftzutritt, aber auch bei Sauerstoffabwesenheit vor sich und zwar ohne wesentliche Unterschiede, was die Bildung der Säuren betrifft. Mannit wird zu wenig flüchtigen Säuren und viel Bernsteinsäure vergohren; während aber neben den flüchtigen Säuren bei Milchzucker und Glucose nur sehr geringe Mengen Alkohol nachgewiesen werden konnten, hatte sich Letzterer aus Mannit in grösserer Quantität gebildet (aus 100 g Mannit 15 com Alkohol). Alle diese Gährungen gehen nie bis zu Ende, nach verhältnissmässig kurzer Zeit hört die Gährung auf, wenn noch erhebliche Mengen des Gährmaterials unverändert sind.

Das Interessanteste bei der Vergährung des Milchzuckers ist das dabei eintretende Schleimigwerden der Flüssigkeit, welches durch die Bildung einer Gummiart hervorgerufen wird.

Lässt man die mit Nährsalzen und Calciumcarbonat versetzte 10-procentige Lösung des Milchzuckers nach dem Einimpfen des Mikroben bei 37° stehen, so beobachtet man nach einigen Tagen das Auftreten von Gasbläschen und eine zunehmende Trübung von der Oberfläche her. Allmählich wird die ganze Flüssigkeit trübe, es entstehen zähe Fäden, welche zu Boden sinken und daselbst eine schleimige Masse bilden. Zuletzt klärt sich die Flüssigkeit wieder, hat dann aber eine fadenziehende Beschaffenheit angenommen. Diese Erscheinung tritt nur bei ungehindertem Luftzutritt ein.

Zunächst dachte ich an eingedrungene fremde Bacterien, welche eine schleimige Gährung verursacht hätten, doch fand sich der *Bacillus aërogenes* unvermischt vor.

Wurde die Flüssigkeit zur Ausfällung von Kalk mit Oxalsäure versetzt, so konnte aus dem Filtrat durch grössere Mengen Alkohol eine zähe, flockige Substanz gefällt werden, die durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol, Waschen mit Aether und Trocknen über Schwefelsäure als ein weisses, geschmackloses Pulver erhalten wurde, dessen Lösung in Wasser schleimige, gummiartige Beschaffenheit zeigte, Fehling'sche Lösung nicht reducirt, beim Kochen mit verdünnter Säure aber reducirende Eigenschaften annahm. Die Substanz war stickstofffrei und hatte die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$.

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.44, H 6.17.
Gef. » 44.86, » 6.22.

Durch Oxydation mit Salpetersäure bildete sich eine Säure, welche bei 217° schmolz und als Schleimsäure erkannt wurde.

Es lag hier also eine Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften eines Galactans vor. Dasselbe entsteht allerdings in nur geringer Menge, indessen sind bereits sehr kleine Quantitäten im Stande, grössere Flüssigkeitsmengen zäh-schleimig zu machen.

Der Bac. aërogenes ertheilt auch Galactoselösung die gleiche schleimige Beschaffenheit, in Glucose habe ich sie aber nie beobachten können.

Es ist bekannt, dass eine besondere Milchkrankheit in dem Schleimig- oder Zäh-Werden besteht. Man kennt nun durch zahlreiche Arbeiten von Adametz, Kramer u. A. verschiedene Mikroben, welchen man die Ursache zuschreibt; in mehreren Fällen besteht die Wirkung in einer Zersetzung des Caseins, nicht des Milchzuckers. Bei dem häufigen Auftreten des Bac. aërogenes in Milch ist es aber nicht ausgeschlossen, dass unter besonderen Umständen, beispielsweise, wenn durch irgend welche Bedingungen die Milch stärkere alkalische Beschaffenheit angenommen hat, dieser Mikrobe eine fadenziehende Beschaffenheit der Milch herbeiführen kann.

408. Adolf Baeyer und Victor Villiger:
Ueber die Nomenclatur der Superoxyde und die Superoxyde
der Aldehyde.

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

(Eingegangen am 8. August.)

Nomenclatur der Superoxyde.

Nachdem man jetzt einen Ueberblick über die wichtigsten Formen der Superoxyde gewonnen hat, ist es an der Zeit, einen Vorschlag für die Nomenclatur dieser Verbindungen zu machen, da die Namengebung bisher nicht nach einem einheitlichen Princip erfolgte.

Wir lehnen uns dabei so viel wie möglich an die gebräuchliche Nomenclatur an, kürzen aber die Bezeichnung »Wasserstoffsuperoxyd« ab, indem wir es »Hydroperoxyd« nennen. Der Name »Perschwefelsäure« und »Persulfat« wird als eingebürgert beibehalten; das Benzoylwasserstoffsuperoxyd erhält den Namen »Benzopersäure«.

Den »Hydroxyden« entsprechen die Hydroperoxyde, den »Oxyden« die »Peroxyde«. Man begegnet bei dieser Nomenclatur der

Schwierigkeit, dass der Klassenname für die Perschwefelsäure und die Caro'sche Säure derselbe, nämlich »Persäure« wird; wir schlagen daher vor, die Bezeichnung »Perschwefelsäure« als eine Abkürzung für »Peroxydschwefelsäure« zu betrachten, und daher zu sagen: die Säure des Kaliumpersulfats gehört in die Klasse der Peroxydsäuren, die des Caro'schen Reagens in die der Persäuren.

Ferner theilen wir mit, dass die Phtalmonopersäure und die Peroxydphthalsäure von uns dargestellt worden sind und demnächst näher beschrieben werden sollen. Einen Namen für das einfache Peroxyd des Acetons haben wir nicht in die Tabelle aufgenommen, weil es uns nicht gelungen ist, einen Körper dieser Klasse darzustellen. Man kann es übrigens im Einklang mit den anderen Namen als »Acetonperoxyd« bezeichnen.

Wir können übrigens diese einleitenden Bemerkungen nicht schliessen, ohne zu erwähnen, dass Hr. Bodländer¹⁾, wie wir erst nachträglich gesehen haben, die Existenz der Benzopersäure und ihre Rolle bei der Autoxydation des Benzaldehydes auf Grund der früheren Versuche in hypothetischer Weise vorausgesagt hat, und freuen uns, dass die Thatsachen ihm Recht gegeben haben.

| Formeln | Alter Name | Neuer Name |
|---|--------------------------------------|------------------------|
| H_2O_2 | Wasserstoffsperoxyd | Hydroperoxyd |
| $C_6H_5CO.O_2H$ | Benzoylwasserstoff-speroxyd | Benzopersäure |
| $C_6H_5CO.O_2.CO.C_6H_5.$ | Benzoylsperoxyd | Benzoperoxyd |
| $HO.SO_2.O_2H$ | Caro'sche Säure | Sulfomonopersäure |
| $HO.SO_2.O_2.SO_2.OH$ | Perschwefelsäure | Perschwefelsäure |
| $HO.CO.C_6H_4.CO.O_2H$ | — | Phtalmonopersäure |
| $HOOC.C_6H_4.CO.O_2.CO.C_6H_4.CO.OH$ | — | Peroxydphthalsäure |
| $CCl_3.CH(OH).O_2H$ | — | Chloralhydroperoxyd |
| $CCl_3.CH(OH).O_2.(OH)CH.CCl_3.$ | — | Dichloralperoxydhydrat |
| $C_6H_5.CH(OH).O_2.(OH)CH.C_6H_5.$ | Diphenylformalsperoxydhydrat (Nef) | Dibenzalperoxydhydrat |
| $C_6H_5.CH < \begin{smallmatrix} O_2 \\ O_2 \end{smallmatrix} > CH.C_6H_5.$ | — | Dibenzaldiperoxyd |
| $CH_2(OH).O_2.CH_2(OH)$ | Formalsperoxydhydrat | Diformalperoxydhydrat |
| $(CH_3)_2C < \begin{smallmatrix} O_2 \\ O_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$ | Polymeres Acetonsperoxyd | Diacetondiperoxyd |
| $[(CH_3)_2C.O_2]_3$ | Tricycloacetonsperoxyd (Wolfenstein) | Triacetontriperoxyd |

¹⁾ Ueber langsame Verbrennung. Ahrens' Sammlung chemischer Vorträge, Bd. 3, 470 (1899).

Die Superoxyde der Aldehyde.

Von Superoxyden der Aldehyde waren bisher nur zwei bekannt, eine Formaldehydverbindung von Legler¹⁾ und ein Benzaldehydderivat von Nef²⁾.

Wir haben gefunden, dass die Aldehyde sich dem Wasserstoffsuperoxyd und dem Caro'schen Reagens gegenüber ähnlich wie die Ketone verhalten. Wasserstoffsuperoxyd zeigt, wie schon Nef beobachtet hat, keine besondere Neigung, Aldehyde zu oxydiren; Sulfo-monopersäure (Caro'sche Säure) giebt mit Aldehyden und Ketonen je nach den Bedingungen Superoxyde oder Oxydationsproducte.

Superoxyde des Chlorals.

Dichloralperoxyhydrat.

Diese Verbindung bildet sich direct aus Chloral und Wasserstoffsuperoxyd.

Zu einer ätherischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, welche durch Ausäthern einer concentrirten Lösung und Trocknen mit Natriumsulfat bereitet war, wurde ein kleiner Ueberschuss von Chloral gebracht. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum hinterblieb eine syrupöse Masse, welche bei Anwendung von 5 g Chloral in 24 Stunden zu einer harten, krystallinischen Masse erstarrte.

Dieselbe Substanz erhält man bequemer durch Anwendung der Caro'schen Säure.

5 g Chloral wurden zu einer kalten Mischung von 10 g Kaliumpersulfat und 50 g Schwefelsäurehydrat hinzugefügt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die nach kurzer Zeit beginnende Krystallabscheidung ist nach 3 Stunden beendet. Man giesst nun auf Eis, nimmt die Substanz mit Aether auf, trocknet und verjagt den Aether im Vacuum. Zur Entfernung von Chloralhydrat wurde die Masse mit Wasser verrieben und auf Thon getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch Fällen der Lösung in möglichst wenig Aether mit Benzol und Umkrystallisiren aus warmem Benzol. Dieselbe machte Schwierigkeiten, da erst nach vielen Versuchen eine Substanz von bestimmter Zusammensetzung erhalten wurde.

Aus Benzol oder Chloroform krystallisirt die Substanz in sechseitigen Blättern oder Tafeln vom Schmp. 122°. Beim Schmelzen findet zugleich Zersetzung unter starker Gasentwicklung statt, weshalb der Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens um einige Grade verschieden gefunden wird. Die Substanz liefert eine Krystallätherverbindung. Wenn man sie im trocknen Zustande mit

¹⁾ Diese Berichte 14, 602: 18, 3343; Ann. d. Chem. 217, 383.

²⁾ Ann. d. Chem. 298, 292.

Aether übergiesst, backt sie unter schwacher Erwärmung zu einer Krystallmasse zusammen, die sich in mehr Aether leicht löst. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt die Aetherverbindung in langen Prismen aus, die an der Luft sehr rasch unter Aetherverlust verwittern. Die Analyse ergab einen Aethergehalt von einem Molekül.

2.5682 g Sbst. verloren beim Stehen im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz 0.4427 g an Gewicht

$C_4H_4Cl_2O_4 + C_4H_{10}O$. Verlust: Ber. 18.38. Gef. 17.24.

Die Analyse der aus Benzol umkrystallisirten Substanz ergab folgende Werthe:

0.3168 g Sbst.: 0.1771 g CO_2 , 0.0411 g H_2O . — 0.2616 g Sbst.: 0.6785 g AgCl.

$C_4H_4Cl_2O_4$. Ber. C 14.59, H 1.22, Cl 64.74.

Gef. » 15.25, » 1.44, » 64.16.

Trotzdem der Kohlenstoffgehalt bei dieser und vielen anderen Analysen immer etwas zu hoch gefunden wurde, geht doch aus der weiter unten angegebenen Molekulargewichtsbestimmung, sowie aus der Bestimmung des activen Sauerstoffs hervor, dass der Substanz keine andere Formel zukommen kann. Aus der Analyse leitet sich nämlich die Formel $CCl_3.CH \begin{matrix} \text{O} & \text{---} & \text{O} \\ \text{---} & & \text{---} \\ \text{OH} & & \text{HO} \end{matrix} CH.CCl_3$ ab, welche einem Gehalt von 4.96 pCt. an activem Sauerstoff entspricht. Zur Bestimmung desselben wurde die Substanz durch Uebergiessen mit wenig Natriumbicarbonatlösung in Lösung gebracht und das dabei gebildete Wasserstoffsperoxyd in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat titirt, von dem 1 ccm gerade einem Milligramm Wasserstoffsperoxyd entsprach.

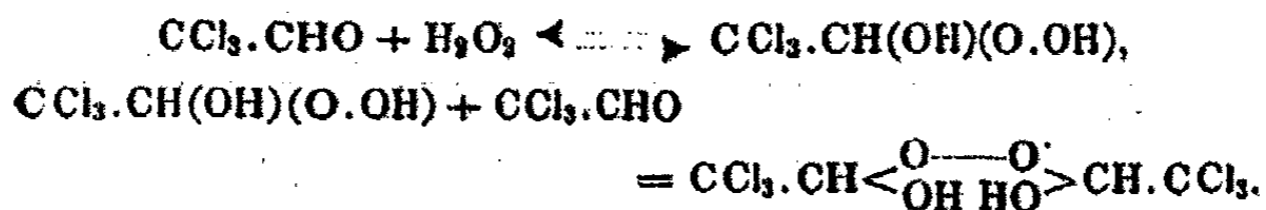
0.1609 g Sbst.: 16.6 ccm Permanganatlösung.

$C_4H_4Cl_2O_4$. Ber. act. O 4.96. Gef. act. O 4.86.

In Alkohol, Aether, Essigester und Eisessig löst die Substanz sich leicht, schwieriger in Benzol und Chloroform. Aus der Chloroformlösung wird sie durch Benzin in sechseckigen Tafeln gefällt, aus der ätherischen Lösung als Aetherverbindung in Nadeln.

Bringt man wasserfreies Chloral und wasserfreies Wasserstoffsperoxyd in ätherischer Lösung zusammen, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers, wie oben angegeben, eine syrupöse Masse, welche zwar nicht untersucht werden konnte, von der man aber wohl mit Sicherheit annehmen darf, dass sie die dem Chloralhydrat entsprechende additionelle Verbindung, das Chloralhydroperoxyd, $CCl_3.CH(OH)(O.OH)$, darstellt. Bei längerem Verweilen im Vacuum entsteht das Dichloralperoxydhydrat, dessen Bildung sich erklären lässt, wenn man annimmt, dass ein Molekül der additionellen Verbindung in Wasserstoffsperoxyd und Chloral dissociirt, und dass

Letzteres sich dann mit einem Molekül des noch unzersetzten Körpers verbindet:



Dieselbe Reihe von Zersetzungen erleidet der Körper langsam bei der Berührung mit Wasser, augenblicklich bei der Behandlung mit Natrium-Bicarbonat oder -Acetat. In Wasser ist die Substanz so gut wie unlöslich und wird aus einer concentrirten alkoholischen Lösung dadurch in sechseitigen Tafeln gefällt. Lässt man aber die zerriebene Substanz 2-3 Stunden stehen, so löst sie sich vollkommen auf, und man findet in der Lösung nur Chloralhydrat und Wasserstoffsperoxyd. Aethert man ferner die angesäuerte Lösung in Natriumbicarbonat aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Chloralhydrat und eine Spur der neuen Verbindung, die ihre Entstehung offenbar einer geringen Menge von vom Aether aufgenommenen Wasserstoffsperoxyd verdankt. Diese leichte Abspaltung von Wasserstoffsperoxyd steht übrigens nicht vereinzelt da, da die Sulfomonopersäure und die Benzopersäure in alkalischer Lösung dasselbe Verhalten zeigen.

Bemerkenswerth ist, dass die additionelle Verbindung keine Neigung zu besitzen scheint, durch Wasserabspaltung ein inneres Chloralperoxyd, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{O}_2)$, zu bilden. Ueberhaupt ist uns die Existenz, oder wenigstens die Bildung von derartigen einfachen Peroxyden bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen, äusserst zweifelhaft geworden. Wir müssen nämlich das, was wir¹⁾ über die einfachen Superoxyde der Ketone gesagt haben, als irrtümlich zurücknehmen. Die stechend riechenden, Jodkalium bräunenden und explodirenden Substanzen, die man bei der Behandlung des Diäthyl- und Dipropyl-Ketons mit dem Caro'schen Reagens, sowie bei der Zersetzung des Diacetondiperoxyds mit concentrirter Schwefelsäure erhält, sind offenbar nur Persäuren, entstanden durch Sprengung der Ketone, oder auch gebildet durch Oxydation der als Lösungsmittel zugesetzten Essigsäure, welche durch das Caro'sche Reagens mit Leichtigkeit in Acetopersäure verwandelt wird. Zu diesem Irrthum sind wir durch den Umstand verleitet worden, dass wir damals die Eigenschaften der Persäuren noch nicht kannten, und namentlich nicht wussten, dass dieselben von Natriumcarbonat nicht, wohl aber von Natronlauge aufgenommen werden. Als wir nun die vermeintlichen Peroxyde mit

¹⁾ Diese Berichte 33, 125.

Natronlauge schüttelten, verschwand der Geruch augenblicklich und die Lösung zeigte alle Eigenschaften, welche den Persäuren zukommen.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Dichloralperoxydhydrates gegen Jodkaliumlösung. Uebergieset man die trockne Substanz mit der Letzteren, so entwickelt sich stürmisch Sauerstoff unter Abscheidung von wenig Jod.

Superoxyde des Acetaldehyds.

1 g reines 10-procentiges Wasserstoffsuperoxyd wurde mit 2 g Schwefelsäurehydrat gemischt und bei 0° 0.1 g Acetaldehyd zugesetzt. Beim Stehen in der Kälte scheidet sich bald eine ölige Verbindung ab; erwärmt man jetzt, bis sich reichlich Dämpfe von Aldehyd entwickeln, und kühlt dann rasch mit Eis, so verwandelt sich das Oel in eine Krystallmasse, welche sehr flüchtig ist, unter 100° schmilzt und beim Schlagen oder Erhitzen sehr heftig explodirt. Wir sind geneigt anzunehmen, dass die ölige Substanz der obigen Chloralverbindung entspricht und ein Diacetaldehydperoxydhydrat, die Krystalle ein Diacetaldehyddiperoxyd sind, haben aber die Untersuchung derselben wegen ihrer unangenehmen Eigenschaften nicht weiter fortgesetzt.

Superoxyde des Benzaldehyds.

Dibenzaldiperoxyd.

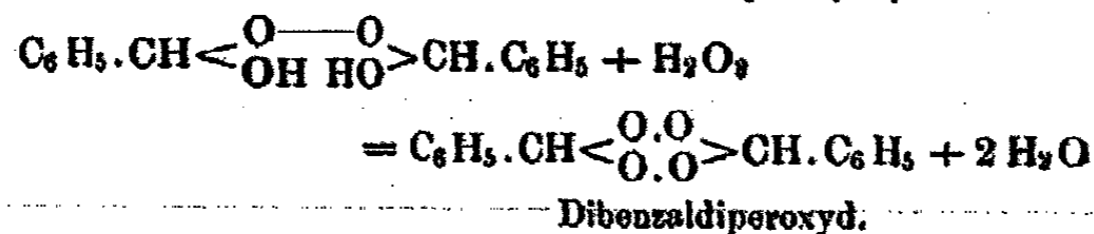
50 g Wasserstoffsuperoxyd von 2.6 pCt. wurden mit 50 g Alkohol und 200 g Schwefelsäurehydrat gemischt und unter Kühlung mit Eiswasser 7.5 g Benzaldehyd mit einem Male zugegeben. Die Flüssigkeit trübt sich beim Umschütteln milchig, wird aber nach einiger Zeit unter Abscheidung eines Krystallpulvers wieder klar. Die Substanz wurde nach dem Abfiltriren durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol und Fällen der Chloroformlösung mit Methylalkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug 40 pCt. des angewendeten Benzaldehyds. Die Substanz ist in warmem Chloroform, Essigester, Eisessig u. s. w. ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in Prismen oder Nadeln ab. In Alkohol und Ligroin sehr schwer, etwas leichter in Aether löslich, dagegen unlöslich in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 202° unter Gasentwicklung. Die Analyse führte zu der Formel eines Dibenzaldiperoxyds, ebenso die weiter unten angegebene Molekulargewichtsbestimmung.

0.2091 g Sbst.: 0.5255 g CO₂, 0.0931 g H₂O.

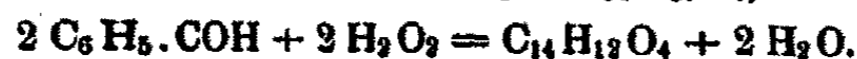
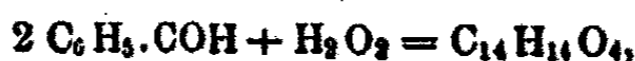
C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.85, H 4.92.
Gef. » 68.54, » 4.95.

Nef¹⁾ hat durch Zusammenbringen von Benzaldehyd mit reinem Wasserstoffsuperoxyd eine Substanz dargestellt, welche in der Zusammensetzung und den Eigenschaften vollständig der obigen Chloralverbindung entspricht, welche er Diphenylformalhyperoxyhydrat nennt, einen Namen, den wir zu Dibenzalperoxyhydrat vereinfacht haben.

Die Beziehungen der Nef'schen Substanz zu der unsrigen ergeben sich aus folgenden Formeln:



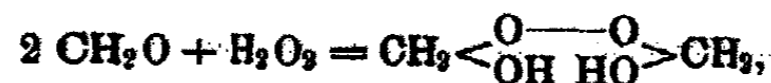
Oder in Bruttoformeln:



Die Nef'sche Substanz ist daher ein Zwischenproduct und wird aller Wahrscheinlichkeit nach bei der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und bei Gegenwart von Schwefelsäure in die unsrige übergehen. Die Erstere ist wie die Chloralverbindung äusserst labil und zerfällt mit Leichtigkeit in die Componenten; unsere Verbindung ist dagegen, als cyclische, ebenso beständig wie das analoge Diacetondiperoxyd.

Die Superoxyde des Formaldehyds.

Nef²⁾ hat die Ansicht aufgestellt, dass die von Legler³⁾ durch Verdunsten der Producte, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers entstehen, dargestellte Substanz eine nach der Gleichung:



gebildete additionelle Verbindung von Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd ist, die er Formalhyperoxyhydrat (Diformalperoxyhydrat) genannt hat. Wir haben keinen Grund, an der Richtigkeit dieser Annahme zu zweifeln, welche das Verhalten des Formaldehyds dem des Chlorals und Benzaldehyds an die Seite stellt, und wollen nur noch eine neue Methode zur Darstellung der von Legler durch Einwirkung von Ammoniak auf seine Substanz erhaltenen Verbindung mittheilen, welche Letztere sehr leicht zugänglich macht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 298, 292.

²⁾ Ann. d. Chem. 298, 292, 328.

³⁾ Diese Berichte 14, 602; 18, 3343; Ann. d. Chem. 217, 383

Hexamethylentriperoxyddiamin.

(Hexaoxymethylendiamin von Legler.)

Legler hat diesen Körper durch Behandlung seines Hexaoxymethylenhydroperoxyds, welches wir nach Nef's Vorgang als Diformalperoxydhydrat bezeichnen, erhalten. Sehr leicht erhält man ihn direct aus Formaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd nach folgendem Verfahren.

50 g schwefelsaures Ammoniak werden in ebenso viel gewöhnlichem, käuflichem Wasserstoffsuperoxyd (etwa 3-procentig) in der Wärme gelöst, filtrirt und bei 55° mit 5 g 40-procentigem Formaldehyd versetzt. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich eine reichliche Menge eines weissen Pulvers aus, das nach halbstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Zur Analyse wurde reines, nur eine Spur Schwefelsäure enthaltendes Wasserstoffsuperoxyd angewendet. Die Zahlen stimmen genügend mit der Zusammensetzung der Substanz von Legler.

0.2072 g Sbst.: 0.2564 g CO₂, 0.1204 g H₂O. — 0.1713 g Sbst.: 21.1 ccm N (18.5°, 714.5 mm).

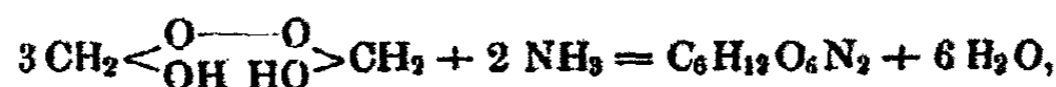
C₆H₁₂O₆N₂. Ber. C 34.61, H 5.77, N 13.46.
Gef. » 33.75, » 6.46, » 13.38.

Der Gehalt an activem Sauerstoff wurde ermittelt durch Stehenlassen der Substanz mit angesäuerter Jodkaliumlösung, bis Alles in Lösung gegangen war, und Titriren des abgeschiedenen Jods. Da die Operation etwa 6 Stdn. dauerte, wurde gleichzeitig durch einen blinden Versuch die Menge von freiwillig ausgeschiedenem Jod bestimmt und diese von Ersterer abgezogen.

0.0859 g Sbst. brauchten 25.05 ccm von einer 1/10-n.-Thiosulfatlösung, entsprechend 23.33 pCt. an activem Sauerstoff.

Aus der Formel berechnen sich 23.06 pCt.

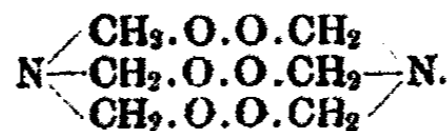
Der Legler'sche Körper entsteht aus dem Diformalperoxydhydrat und Ammoniak nach folgender Gleichung:



indem die 6 Hydroxyle mit dem Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser austreten, genau ebenso wie dies bei der Bildung des Hexamethylentetramins aus Formaldehydhydrat und Ammoniak stattfindet:



Die Zusammensetzung des Hexamethylentriperoxyddiamins wird daher durch folgendes Formelbild verdeutlicht:



Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, lässt sich jedoch aus heissem Eisessig, Benzol, Chloroform und Essigester umkrystallisieren und kommt beim Abkühlen in rhombischen Tafelchen heraus. Legler giebt an, dass die Substanz beim Erhitzen lebhaft verpufft; wir fanden, dass sie beim Erhitzen, beim Reiben und beim Schlag so heftig explodiert wie salpetersaures Diazobenzol und daher sehr vorsichtig gehandhabt werden muss.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht die Substanz in Lösung unter Bildung von Ammoniak, Wasserstoffsperoxyd und Formaldehyd.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Diese Bestimmungen wurden für Dichloralperoxyhydrat, Dibenzaldiperoxyd und Hexamethylentriperoxyd in Nitrobenzollösung nach der Methode der Gefrierpunktniedrigung ausgeführt. Die Constante für das angewendete Nitrobenzol wurde durch Versuche mit reinem Naphtalin festgestellt. Die Resultate sind befriedigend, wenn man berücksichtigt, dass die Substanzen sehr schwer löslich sind und die Chloralverbindung ausserdem noch sehr unbeständig ist.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Durch Versuche mit Naphtalin wurde für das verwendete Nitrobenzol die Constante 52.6 ermittelt.

| | Nitrobenzol g | Substanz g | p | c | $72.6 \cdot \frac{p}{c}$ | m (bar.) |
|---|------------------|---------------|-------|--------------------|--------------------------|----------|
| Dichloralperoxyhydrat, $C_4H_4Cl_2O_4$ | 23.95 | 0.2461 | 1.028 | 0.243 ^o | 307.1 | 329 |
| | | 0.4446 | 1.856 | 0.438 ^o | 307.6 | |
| Dibenzaldiperoxyd, $C_{14}H_{12}O_4$ | 32.02 | 0.1011 | 0.316 | 0.114 ^o | 201.2 | 244 |
| | | 0.2315 | 0.723 | 0.245 ^o | 214.2 | |
| Hexamethylentriperoxyddiamin, $C_6H_{12}O_6N_2$ | 33.06 | 0.0804 | 0.243 | 0.097 ^o | 181.9 | 208 |

404. Adolf Baeyer und Victor Villiger:
 Ueber die Einwirkung des Permanganats auf Wasserstoff-
 superoxyd und auf die Caro'sche Säure.

(Mitth. aus dem chem. Laborat. der Academie der Wissensch. zu München.

(Eingegangen am 3. August.)

Der Berthelot'sche Versuch.

In der Abhandlung über Benzoylwasserstoffsperoxyd haben wir¹⁾ auf Grund eines Versuches von Berthelot²⁾ die Ansicht desselben, dass die Reduction des Permanganats durch eine vorübergehende Bildung von Wasserstofftrioxyd zu erklären sei, zur Deutung des Verhaltens der Derivate des Wasserstoffsperoxyds benutzt.

Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes haben wir diesen Versuch wiederholt, sind aber nicht im Stande gewesen, ihn zu bestätigen.

Berthelot vermischte eine 2-procentige Permanganatlösung mit dem gleichen Volumen einer Schwefelsäure, welche auf 1 Molekül Schwefelsäure 3 Moleküle Wasser enthält, und brachte die auf -12° abgekühlte Flüssigkeit zu einem mit dem gleichen Volumen obiger Schwefelsäure versetzten und auf dieselbe Temperatur gebrachten 0.53-procentigen Wasserstoffsperoxyd, bis keine Entfärbung mehr eintrat, und zwar liess er das Permanganat schnell und dann tropfenweise zufließen. Er sagt dann ferner: »Cette décoloration a lieu sans qu'il se produise d'effervescence. Si le ballon est retiré du mélange réfrigérant, il ne tarde pas à se développer une vive ébullition. La liqueur, une fois ramenée à la température ordinaire, n'agit plus ni sur le permanganate de potasse, ni sur l'iode de potassium, ni sur l'acide sulfureux. Elle retient cependant encore une dose notable d'oxygène dissous, qui se dégage par l'agitation, à la façon d'un gaz en solution sursaturée. Il résulte de ces faits que la réaction du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée, dans des liqueurs fortement acides, donne naissance à un composé incolore, stable à -12° dans le milieu où il s'est produit, mais qui se détruit en dégageant de l'oxygène, dès qu'il est ramené à la température ordinaire. Les deux composants le forment suivant une proportion telle qu'ils contiennent l'un et l'autre la même dose d'oxygène actif et la totalité de cet oxygène devient libre pendant le réchauffement. Quelle est la nature de ce composé instable et suroxydé?« Berthelot beantwortet diese Frage damit, dass diese Substanz wahrscheinlich das Wasserstofftrioxyd H_2O_3 ist.

¹⁾ Diese Berichte 83, 1711.

²⁾ Ann. chim. phys. [5] 21, 176. In der vorigen Mittheilung steht irrtümlich S. 76.

Beim Durchlesen der Beschreibung dieses Versuches fällt schon auf, dass Berthelot sich nur auf den blossen Augenschein beschränkt und die Entwicklung des Sauerstoffs nicht durch das Auffangen desselben verfolgt hat. Der Gedanke liegt daher nahe, dass es sich bei seinem Versuche nur um eine Uebersättigungserscheinung handelt.

Mit Gasen übersättigte Flüssigkeiten verlieren in der Ruhe das Gas äusserst langsam, bewegt man sie aber gelinde, so wird der Zustand der Uebersättigung schneller aufgehoben, und es findet eine allmählich abnehmende Gasentwicklung statt. Wenn nun in dem von Berthelot dargestellten Gemisch eine bei -12° beständige Verbindung H_2O_3 befindlich wäre, so dürfte bei dieser oder bei einer noch niedriger gelegenen Temperatur beim gelinden Bewegen keine erhebliche Gasentwicklung eintreten, während bei gewöhnlicher Temperatur die Flüssigkeit sich wie eine übersättigte Sauerstofflösung verhalten müsste.

Wir fanden nun, dass, wenn man bei dem Berthelot'schen Versuch die Flüssigkeit gelinde bewegt und das entwickelte Sauerstoffgas auffängt, die Geschwindigkeit der Entwicklung bei -16° und bei $+15^{\circ}$ in ganz ähnlicher Weise verläuft, nur in der Kälte begreiflicher Weise etwas langsamer. Beim Zufließen der Permanganatlösung findet auch bei -16° eine sehr lebhaft Gasentwicklung statt, dieselbe hörte bei zwei unter gleichen Umständen angestellten Versuchen bei -16° nach etwa 20 Minuten, bei $+15^{\circ}$ nach etwa 10 Minuten auf, und beide Versuche ergaben dieselbe, der Theorie entsprechende Menge Sauerstoff.

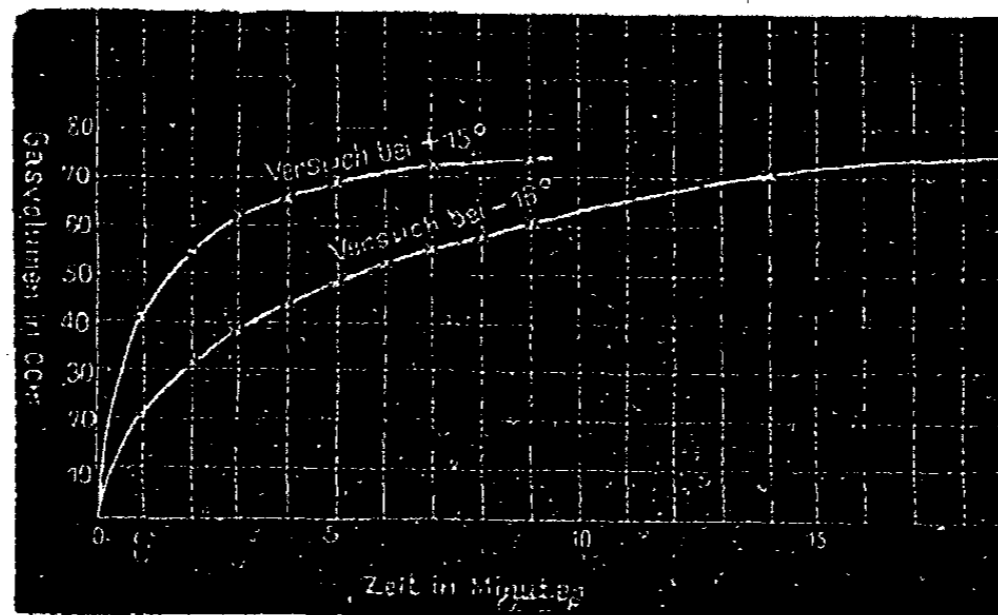
Der Berthelot'sche Versuch beruht daher auf einer Uebersättigungserscheinung, und es verliert dadurch die Hypothese von der Existenz eines Wasserstofftrioxyds die experimentelle Grundlage.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Ein 100 ccm enthaltender Erlensmeyer-Kolben wurde mittels eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem Tropftrichter und einem Gasleitungsrohr versehen, welches gestattete, das entwickelte Gas über Wasser aufzufangen. Der Kolben wurde mit 40 ccm einer Mischung gleicher Volumen von reinem, 0.5-procentigem Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsäure ($SO_4H_2 + 3H_2O$) beschickt, auf -16° abgekühlt und eine vorsichtig unter Eiskühlung dargestellte Mischung von gleichen Volumen 2-procentiger Permanganatlösung und derselben Schwefelsäure nach vorheriger Abkühlung auf -16° anfangs schnell, dann tropfenweise zugegeben, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwand. Durch einen besonderen Versuch wurde constatirt, dass der Umstand, ob die Flüssigkeit ganz farblos geblieben oder schwach rosa gefärbt ist, keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaction ausübt. Die Flüssigkeit wurde während der ganzen Dauer des Versuchs mit der Hand in kreisförmiger Bewegung erhalten und das entwickelte Gasvolumen

von Minute zu Minute gemessen. Bei einer Temperatur von $+15^{\circ}$ wurde genau ebenso verfahren. Nach Abzug des Volumens der eingeführten Flüssigkeit erhielten wir folgende Werthe für das Volumen des entwickelten Sauerstoffs als unmittelbares Resultat der Ablesung:

| Minuten | ccm Sauerstoff | | Minuten | ccm Sauerstoff Versuch bei -16° |
|---------|---------------------------|---------------------------|---------|--|
| | Versuch bei -16° | Versuch bei $+15^{\circ}$ | | |
| 1 | 21.5 | 42 | 11 | 64.5 |
| 2 | 32 | 55 | 12 | 66.5 |
| 3 | 38.5 | 61.5 | 13 | 68.5 |
| 4 | 44 | 66.5 | 14 | 70.5 |
| 5 | 48.5 | 68.5 | 15 | 71.5 |
| 6 | 53 | 71 | 16 | 72.5 |
| 7 | 56 | 72.5 | 17 | 73.5 |
| 8 | 58.5 | 73 | 18 | 74 |
| 9 | 60 | 73.5 | 19 | 75.5 |
| 10 | 62.5 | — | | |

Der Endwerth betrug bei dem Versuch bei -16° , auf die Normalbedingungen reducirt, 65.0 ccm, bei dem Versuch bei $+15^{\circ}$ 64.1 ccm, während sich theoretisch aus dem angewandten Wasserstoff-superoxyd 65.9 ccm entwickeln können. Man sieht hieraus, dass die ganze, der Theorie entsprechende Menge Sauerstoff bei -16° in 20 Minuten entwickelt wird, was die Annahme eines bei dieser Temperatur beständigen Wasserstofftrioxyds ausschliesst.



Trägt man die Minuten auf der Abscissen- und die Cubikcentimeter entwickelten Sauerstoffs auf der Ordinaten-Axe auf, so erhält man ein deutliches Bild von der Geschwindigkeit der Entwicklung. Die Curven, welche dem Versuch bei -16° und $+15^{\circ}$ entsprechen, gleichen sich völlig, nur ist die Erstere begrifflicher Weise etwas gestreckter.

Der Bach'sche Versuch.

Bach¹⁾ hat jüngst Versuche über die Einwirkung von Permanganat auf die Caro'sche Säure veröffentlicht, welche ihm dafür zu sprechen scheinen, dass in Letzterer Wasserstofftetraoxyd enthalten sei.

Wir haben seine Versuche wiederholt und dabei gefunden, dass die Beobachtungen zwar richtig sind, die Interpretation derselben aber nach den von uns aufgefundenen Thatsachen nicht annehmbar erscheint.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass man Wasserstoffsperoxyd mit Permanganat titriren kann, und dass die entwickelte Menge Sauerstoff genau die doppelte des von dem Permanganat abgegebenen beträgt. Bach hat nun gefunden, dass ein Gemenge von Wasserstoffsperoxyd und concentrirter Schwefelsäure, in welchem Caro'sche Säure enthalten ist, mehr Sauerstoff entwickelt, als der doppelten von dem Permanganat abgegebenen Menge entspricht.

Wir haben hierzu Folgendes zu bemerken. Bach hat seine Caro'sche Säure durch Vermischen von 15 ccm einer 2.69-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure dargestellt und beruft sich dabei auf unsere Angabe²⁾, dass man durch Vermischen von Wasserstoffsperoxydlösung mit concentrirter Schwefelsäure eine dem Caro'schen Reagens ähnlich wirkende Flüssigkeit bekommt. Wir haben aber nicht gesagt, dass die ganze Quantität des Wasserstoffsperoxyds von concentrirter Schwefelsäure in die Caro'sche Säure verwandelt wird, sondern nur, dass die Mischung Caro'sche Säure enthält. In der That kann man in dem Gemisch von Wasserstoffsperoxyd und concentrirter Schwefelsäure, in welchem Letztere die Concentration $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ besitzt, nach der Verdünnung mit Wasser immer noch Wasserstoffsperoxyd nachweisen³⁾.

Da Bach demnach bei seinem Versuch ein Gemenge von Caro'scher Säure und Wasserstoffsperoxyd angewendet hat, haben wir zunächst das Verhalten der reinen Caro'schen Säure gegen Permanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure studirt.

In demselben Apparat, den wir oben beschrieben haben, wurde Permanganatlösung in die Caro'sche Säure eiugetropft, und die Quantität des entwickelten Sauerstoffs gemessen. Zur Darstellung

¹⁾ Diese Berichte 33, 1506.

²⁾ Diese Berichte 33, 124.

³⁾ Berthelot hat übrigens, wie wir nachträglich gesehen haben (Ann. chim. phys. [5] 14, 360), zuerst beobachtet, dass eine Schwefelsäure von der Concentration $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ auf Wasserstoffsperoxyd einwirkt. Er hielt das Product aber für Ueberschwefelsäure. Höchst wahrscheinlich war die Verbindung, die M. Traube (diese Berichte 24, 1764; 25, 95) für SO_4 angesehen hat, ebenfalls Caro'sche Säure.

der Caro'schen Säure wurden 20 g Kaliumpersulfat mit 80 g concentrirter Schwefelsäure verrieben, 10 Minuten stehen gelassen, die Mischung auf viel zerstoßenes Eis gegossen und auf ca. $\frac{1}{4}$ L. verdünnt. Die so dargestellte Lösung enthielt keine Spur von Wasserstoffsperoxyd, wie die Prüfung mit Titanschwefelsäure ergab. Die jodometrische Titration ergab einen Gehalt von 3.49 mg activem Sauerstoff pro Cubikcentimeter. Für jeden Versuch wurde ferner eine Permanganatlösung bereitet, welche Schwefelsäure ungefähr in der Concentration der angewendeten Caro'schen Säure (um jede Erwärmung zu vermeiden) enthielt und pro Cubikcentimeter mit Wasserstoffsperoxyd 1 ccm Sauerstoff entwickelte. Zu diesem Zweck wurde eine Permanganatlösung hergestellt, von der 10 ccm 17.87 ccm einer $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfatlösung entsprachen, von der also jeder Cubikcentimeter im Stande war, mit Wasserstoffsperoxyd 2 ccm Sauerstoff zu entwickeln. Diese Lösung wurde dann kurz vor dem Versuch mit dem gleichen Volum einer etwa 27-procentigen Schwefelsäure unter Eiskühlung versetzt.

Von dieser Lösung gaben 20 ccm, mit angesäuertem Wasserstoffsperoxyd behandelt, in dem Apparat 19.55 anstatt 20 ccm Sauerstoff, wenn so lange geschüttelt wurde, bis das Gasvolum nicht mehr zunahm. Das Resultat ist also ein befriedigendes, wenn man berücksichtigt, dass die Quantität Sauerstoff wegen seiner Löslichkeit etwas geringer gefunden werden muss.

Die Versuche, welche bei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, ergaben nun, dass Bach zwar insofern Recht hat, als eine gewisse Menge Permanganat mit Caro'scher Säure mehr Sauerstoff entwickelt, als mit Wasserstoffsperoxyd, dass diese Mehrentwicklung aber nicht auf einer glatten chemischen Reaction, sondern auf einem katalytischen Zerfall der Caro'schen Säure beruht. Dies Volum des von einer gleichen Quantität Permanganat entwickelten Sauerstoffs hängt nämlich ganz von der Temperatur ab, vorausgesetzt, dass bis zum Schluss ein Ueberschuss von Caro'scher Säure vorhanden ist, und beträgt bei 0° ungefähr das 2.5-, bei 18° das 3.5-, bei 34° das 4.5-fache des Volums, welches dieselbe Menge Permanganat mit Wasserstoffsperoxyd entwickelt.

Der katalytische Zerfall der Caro'schen Säure wird durch die Gegenwart von Manganosulfat bedingt, denn Permanganat ist in saurer Lösung so gut wie ohne Wirkung auf die Caro'sche Säure. Das Gemisch der beiden Flüssigkeiten blieb bei den verschiedenen Temperaturen 5—9 Minuten unverändert, und es war auch während dieser Zeit keine Gasentwicklung zu bemerken. Diese trat nach dieser Zeit allmählich ein, wuchs schnell, verlief dann allmählich abnehmend, wie bei dem Berthelot'schen Versuch, und war beim Umschütteln in 15—20 Minuten beendet.

Das verschiedene Verhalten der Caro'schen Säure und des Wasserstoffsperoxyds gegen Permanganat erklärt sich dadurch, dass das Wasserstoffsperoxyd nicht im Stande ist, einmal gebildetes Mangansulfat wieder zu oxydiren, während das Caro'sche Reagens, mit Mangansulfat gemischt, sich roth färbt, unter Bildung von Mangansulfat. Dieses Mangansulfat wirkt dann katalysirend auf die Caro'sche Säure ein und zersetzt dieselbe unter Sauerstoffentwicklung allmählich. Ausser diesem Vorgang scheint sich aber noch ein anderer abzuspielen. Wir haben nämlich die Beobachtung gemacht, dass, wenn man dem Gemisch von Permanganat und Caro'scher Säure von vornherein Mangansulfat zusetzt, die Sauerstoffentwicklung gleich beginnt, aber viel langsamer — die Zersetzung war anstatt in 20 Minuten erst nach 3 Stunden beendet — verläuft, ohne dass eine erhebliche Vermehrung des entwickelten Sauerstoffs zu bemerken war. Es scheint demnach, dass eine geringe Menge von Mangansulfat schneller katalysirend wirkt, als eine grosse, was vielleicht dadurch zu erklären ist, dass bei Ueberschuss von Mangansulfat nur das langsamer wirkende Mangansulfat entsteht, während eine geringere Menge in eine höhere, energischer wirkende Oxydationsstufe des Mangans übergeführt wird.

Bach hat bei seinem Versuch ein Gemenge von Wasserstoffsperoxyd und Caro'scher Säure angewendet, er konnte daher das Ausbleiben der Reaction in den ersten Minuten nicht beobachten, und musste auch weniger Sauerstoff finden, als wir. Er fand in der That nur das 1.7-fache bei 6°, während er bei Anwendung der reinen Caro'schen Säure bei dieser Temperatur nach unseren Versuchen etwa das Dreifache hätte finden müssen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der beschriebenen Versuche zusammengestellt.

| Versuchstemperatur | 0° | 0° | 18° | 34° |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Sauerstoffverhältniss Caro'sche Säure: KMnO_4 | 4:1 | 10:1 | 4:1 | 6:1 |
| Caro'sche Säure | 16.5 ccm | 41 ccm | 16.5 ccm | 24.7 ccm |
| Permanganatlösung | 10 ccm | 10 ccm | 10 ccm | 10 ccm |
| Beginn der Sauerstoffentwicklung nach: | 9 Minuten | 9 Minuten | 5 Minuten | 7 Minuten |
| Dauer der Sauerstoffentwicklung | 20 " | 20 " | 20 " | 15 " |
| Sauerstoffvol., reducirt | 26.11 ccm | 25.53 ccm | 35.61 ccm | 46.35 ccm |
| Theoret. Menge Sauerstoff, welche das angewandte Permanganat mit Wasserstoffsperoxyd entwickeln würde | 10 ccm | 10 ccm | 10 ccm | 10 ccm |

Schliesslich bemerken wir, dass wir uns den Vorgang bei der Einwirkung der Uebermangansäure auf eine schwefelsäurehaltige Lösung der Caro'schen Säure ungefähr folgendermaassen vorstellen. Beide Substanzen sind im reinen Zustande ohne Einwirkung auf einander, die Caro'sche Säure zerfällt aber von selbst, wenn auch nur langsam, durch Hydrolyse in Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd. Letzteres reducirt eine geringe Menge der Uebermangansäure zu Manganosulfat, welches dann gleichzeitig von der Uebermangansäure und dem Caro'schen Reagens zu irgend einer höheren intermediären Oxydationsstufe des Mangans oxydirt und dadurch befähigt wird, katalysirend auf die Caro'sche Säure einzuwirken. Die Menge des gebildeten Manganosulfates nimmt so stetig zu, und damit die Stärke der katalytischen Wirkung, bis, in Folge der oben beschriebenen hemmenden Wirkung eines zu grossen Ueberschusses an Manganosulfat, ein Maximum erreicht wird.

Zusammenfassung der Resultate.

Aus dem Obigen ergibt sich, dass weder der Versuch von Berthelot, noch der von Bach eine experimentelle Stütze für die Annahme der Existenz eines Wasserstoff-Tri- oder -Tetra-Oxyds zu geben im Stande ist. Es müssen daher die für die Erklärung der Sauerstoffentwicklung beim Zusammentreffen von Uebermangansäure mit Wasserstoffsperoxyd oder Derivaten desselben aufgestellten Hypothesen einer erneuten Prüfung unterworfen werden. Es sind dies folgende drei:

1. Schönbein's Ansicht. Uebermangansäure und Wasserstoffsperoxyd geben gleichzeitig atomistischen Sauerstoff ab, der sich zu molekularem Sauerstoff verdichtet. Der entwickelte Sauerstoff stammt daher zur Hälfte vom Permanganat und zur Hälfte vom Wasserstoffsperoxyd her.

2. Ansicht von Weltzien und M. Traube. Die Uebermangansäure oxydirt den Wasserstoff des Wasserstoffsperoxyds zu Wasser, es stammt daher der entwickelte Sauerstoff ganz von dem Wasserstoffsperoxyd her.

3. Ansicht von Berthelot. Die Uebermangansäure oxydirt das Wasserstoffsperoxyd zu Wasserstofftrioxyd, welches in Wasser und Sauerstoff zerfällt. Der entwickelte Sauerstoff stammt daher wie bei 1 zur Hälfte von beiden Reagentien her.

Schönbein's Ansicht.

Nach dieser Theorie wirken beide Substanzen als Oxydationsmittel. Das Wasserstoffsperoxyd ist aber kaum als Oxydationsmittel zu bezeichnen, da es im reinen Zustande verdünnte Jodwasserstoffsäure nur sehr allmählich zersetzt. Ferner sollten stärker

oxydierend wirkende Derivate des Wasserstoffsperoxyds, wie z. B. die Caro'sche Säure, noch leichter das Permanganat oxydiren und Sauerstoff entwickeln. Es ist aber gerade das Umgekehrte der Fall, indem Letztere Permanganat überhaupt nicht angreift. Diese Ansicht wird daher durch die Thatsachen nicht unterstützt.

Berthelot's Ansicht.

Berthelot nimmt an, dass das Wasserstoffsperoxyd von der Uebermangansäure zu Wasserstofftrioxyd oxydirt wird, welches dann in Sauerstoff und Wasser zerfällt. Die hypothetische Bildung des Wasserstofftrioxyds ist eine Annahme, welche eine Stütze in der Bildung des Kaliumpolysulfids beim Zusammentreffen von Schwefel und Kaliumsulfid, sowie in der von Schöne¹⁾ beobachteten Bildung von Kalium-Tri- oder Tetra-Oxyd beim Verdunsten einer mit Kali versetzten Wasserstoffsperoxydlösung, findet. Sie entbehrt dagegen, wie wir oben dargethan haben, einer thatsächlichen Unterlage, und man muss daher die Entscheidung der Frage, ob der Sauerstoff des Wasserstoffsperoxyds eine Anziehung auf den Sauerstoff der Uebermangansäure ausübt, unserer Meinung nach der Zukunft überlassen. Dass die Uebermangansäure nicht auf die Caro'sche Säure einwirkt, dürfte nicht gegen die Richtigkeit dieser Ansicht sprechen, da es wohl denkbar ist, dass der stark negative Rest dieser Substanz der Aufnahme von Sauerstoff durch die O.O.H-Gruppe Widerstand leistet.

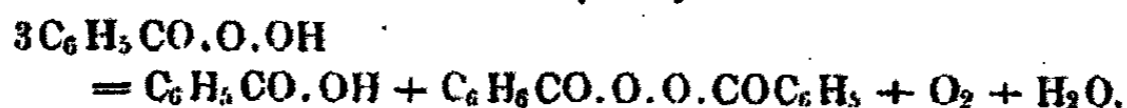
Ansicht von Weltzien und M. Traube.

Nach diesen Forschern soll die Wirkung der Uebermangansäure auf Wasserstoffsperoxyd darauf beruhen, dass Ersteres den Wasserstoff des Letzteren zu Wasser verbrennt, während der Sauerstoff des Letzteren entweicht. Hiernach würde also das Wasserstoffsperoxyd sich dem Schwefelwasserstoff analog verhalten. In der That zeigt auch das Wasserstoffsperoxyd in manchen anderen Punkten eine frappante Aehnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff, z. B. in der Bildung der Dimetallverbindung, in der Leichtigkeit, mit der Körper von dem Typus des Benzoylsperoxyds entstehen, während Wasser die Dikaliumverbindung gar nicht und Säureanhydride nur unter besonderen Umständen bildet. Nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse halten wir diese Ansicht für die am besten mit den bekannten Thatsachen übereinstimmende, und würden es gerechtfertigt finden, wenn die Verfasser von elementaren Lehrbüchern sie adoptirten. Die Beständigkeit der Caro'schen Säure gegenüber der Uebermangansäure erscheint im Lichte dieser Theorie auch nicht auffallend, da auch in anderen Fällen ein leicht oxydabler Wasserstoff durch Ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 193, 286.

bindung mit einem negativen Rest beständiger wird, wie man z. B. bei dem Vergleich des Verhaltens von Phosphorwasserstoff, unterphosphoriger und phosphoriger Säure sieht.

Ferner lässt sich der Zerfall der Benzopersäure in Sauerstoff und Benzoperoxyd auch nach dieser Theorie leicht erklären. Er beruht danach auf einer Oxydation des Wasserstoffs der Benzopersäure durch ein anderes Molekül derselben Säure, welche dadurch zu Benzoësäure reducirt wird. Zwei Gruppen $C_6H_5CO.O.O$ zerfallen dann in Sauerstoff und Benzoperoxyd.



Die Analogie dieser Reaction mit dem Zerfall der unterchlorigen Säure in Chlorsäure und Chlorwasserstoff, welche wir ¹⁾ auf Grund der Berthelot'schen Hypothese angenommen haben, fällt allerdings hiermit fort. Sie bestand darin, dass der Anziehungskraft, welche das Chloratom durch den Uebergang von der einwerthigen in die fünfwerthige Form auf den Sauerstoff ausübt, die Tendenz zur Bildung eines höheren Wasserstoffsperoxyds an die Seite gestellt wurde. Wenn eine solche Tendenz nicht existirt, ist, wenigstens in dieser Beziehung, auch keine Analogie vorhanden.

Eine neue Art der Anwendung des Kaliumpermanganats als Reagens

Das oben beschriebene, zur Controlle der Bach'schen Versuche verwendete Gemisch von Kaliumpermanganat, Caro'scher Säure und verdünnter Schwefelsäure ist wohl das stärkste Oxydationsmittel, welches es giebt. Es eignet sich sehr gut dazu, die relative Beständigkeit der beständigsten organischen Verbindungen gegen Oxydationsmittel zu zeigen.

Zur Darstellung des Reagens verreibt man 2 g Kaliumpersulfat mit 8 g concentrirter Schwefelsäure, lässt 10 Minuten stehen, giesst die Flüssigkeit auf zerstoßenes Eis und verdünnt bis auf 40—50 ccm. Diese Flüssigkeit lässt sich ohne erhebliche Veränderung Wochen lang aufbewahren. Zur Anstellung des Versuchs bringt man in einem Reagenrohr einige Cubikcentimeter mit einem oder mehreren Tropfen Permanganatlösung unter Umschütteln zusammen, bis die Flüssigkeit intensiv violett gefärbt erscheint. Die Farbe der Flüssigkeit bleibt, wenn die Temperatur nicht zu hoch ist, mindestens 5 Minuten unverändert, verschwindet aber augenblicklich, wenn man einen Tropfen Benzol hinzusetzt und umschüttelt.

Man kann dies Reagens z. B. benutzen, um die Reinheit des Benzins festzustellen, und die relative Beständigkeit von Benzin,

¹⁾ Diese Berichte 33, 1573.

Hexamethylen und Benzol zu zeigen. Benzin, welches erst mit Permanganatlösung behandelt, nachher längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure gestanden und mit Natronlauge gewaschen war, entfärbte das Reagens beim Umschütteln erst nach einigen Minuten; reines Hexamethylen, das wir der Güte des Hrn. Professors Zelinsky verdanken, entfärbt schnell, die Flüssigkeit bleibt aber kurze Zeit violett, während beim Schütteln mit Benzol die Farbe augenblicklich verschwindet.

Dieser Versuch ist insofern von Interesse, als er zeigt, dass ringförmige, gesättigte Kohlenwasserstoffe unbeständiger sind, als die entsprechenden Glieder der Paraffinreihe. Auch gestattet er, die geringsten Spuren von ringförmigen Kohlenwasserstoffen im Ligroin nachzuweisen, wenn man dasselbe vorher durch längeres Schütteln in der Maschine mit Permanganat und Sodalösung von allen ungesättigten Verbindungen befreit hat.

Sehr merkwürdig ist die grosse Beständigkeit der Bernsteinsäure, welche bei niedriger Temperatur kaum auf das Reagens einwirkt. Geradezu verblüffend wirkt das Experiment, wenn man zu zwei verschiedenen Proben des Reagens einmal Bernsteinsäure und einmal Phtalsäure zugiebt, da Letztere es augenblicklich entfärbt. Die Hoffnung, auf diese Weise das Vorhandensein des Benzolringes nachweisen zu können, wurde indessen nicht erfüllt, da auch die höheren Homologen der Bernsteinsäure, wie z. B. Adipinsäure, das Reagens augenblicklich entfärben. Bemerkenswerth ist noch die ziemlich grosse Beständigkeit der Oxalsäure.

Ob das Reagens sich zur Trennung eines Gemisches eignet, muss noch erst durch Versuche ermittelt werden.

405. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux:

Untersuchungen über den Einfluss der Stellung verschiedener Chromophore im Moleküle auf die Nuance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe.

(Eingegangen am 7. August.)

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, welchen Einfluss die Stellung der Chromophore NH_2 (oder N:N), NO_2 und Cl im Moleküle auf die Nuance, wie auch auf sonstige Eigenschaften der von nitrirten und chlorirten Basen derivirenden Azofarbstoffe ausübe.

Wir begannen diese Studien mit den Farbstoffen, die sich von den Nitro-*o*-toluidinen — von diesen sind sämmtliche bekannt — und der Mehrzahl der theoretisch möglichen Monochlortoluidine ableiten

lassen. Die Farbstoffe, die uns für diese vergleichende Studie dienten, wurden erhalten durch Copulation der obengenannten diazotirten Basen mit 1.4-Naphtolsulfosäure.

Obwohl diese Untersuchungen nicht zu Resultaten geführt haben, welche uns erlaubt hätten, den Stellungseinfluss der Chromophore in irgend einer allgemeinen Regel auszudrücken, so haben wir immerhin Beobachtungen gemacht, die vielleicht später zur Lösung dieses Problems beitragen könnten.

Im Ferneren haben wir für die Darstellung einiger Körper verschiedene Modificationen eingeführt, welche wir an den in Betracht kommenden Stellen anführen werden.

Lassen wir vorerst einige Bemerkungen über die uns als Grundlage dienenden Basen vorangehen.

a) Nitrotoluidine.

Die vier vom Orthotoluidin derivirenden Basen, d. h. die Basen $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2) = 1:2:3, 1:2:4, 1:2:5$ und $1:2:6$ sind alle bekannt; und wir möchten nur eine Notiz über die von uns etwas modificirte Darstellung der Derivate $1:2:3$ und $1:2:5$ hier anbringen.

Nach Lellmann und Würthner¹⁾ erhält man diese Basen auf folgende Weise:

Man trägt in $3\frac{1}{2}$ Theile eines Gemisches von 3 Theilen rauchender Salpetersäure und 1 Theil Eisessig, welches sich in einem mit Eis gekühlten Kälbchen befindet, 1 Theil Orthoacettoluid in kleinen Portionen ein, und zwar so, dass die Temperatur $7-8^\circ$ nicht übersteigt. Hierauf lässt man 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und giesst dann in wenig Wasser, filtrirt und wäscht aus. Statt der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, durch welche nur das Acetylderivat der Base $1:2:5$ angegriffen würde, und nachheriger mechanischer Trennung (Lellmann und Würthner) der Krystalle der Base $1:2:5$ von denjenigen des Acetylproductes der Base $1:2:3$, welche Letztere dann mit Salzsäure zu verseifen wären, haben wir es vorgezogen, folgendermaassen zu arbeiten:

Das rohe Nitrirungsproduct wird während 2 Stunden mit 3 Theilen Salzsäure erhitzt, wodurch beide Derivate verseift wurden. Destillirt man hierauf die salzsäurehaltige Lösung dieser Mischung mit Wasserdampf, so wird das salzsaure Salz des Nitrotoluidins $1:2:3$ dissociirt, und die freie Base destillirt mit den Wasserdämpfen über, während das Chlorhydrat der Base $1:2:5$ im Kolben zurückbleibt. Diese Letztere wird gewonnen, indem man mit Natronlauge behandelt, filtrirt, auswäscht und die Base alsdann aus Alkohol umkrystallisirt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 228, 240.

Wir erhielten nach dieser Methode aus 15 g Acetoluid 12 g des Nitroproductes, aus welchem wir nach dem Verseifen gewannen:

5.3 g Nitrotoluidin 1:2:3,

3.4 g „ 1:2:5.

Für die Darstellung des 1:2:3-Nitrotoluidins kennt man noch eine andere Methode, diejenige von Gnehm und Blumer¹⁾.

Nach derselben wird das vorher sulfurirte Orthoacetoluid nitriert, die Sulfo-Gruppe alsdann durch Erhitzen eliminiert und die Base 1:2:3 mit Wasserdampf überdestillirt.

Die Ausbeute bei diesem Verfahren übersteigt nicht diejenige, welche man nach der von uns verbesserten Methode von Lellmann und Würthner erhalten kann; zudem bildet sich nur die Base 1:2:3, denn der Zweck der Gnehm-Blumer'schen Methode war gerade, die Bildung der Base 1:2:5 zu verhindern.

b) Chlor-toluidine.

1. Derivate des *o*-Toluidins,

$C_6H_3(CH_3)(NH_2)(Cl) = 1:2:3, 1:2:4, 1:2:5$ und $1:2:6$.

Das Derivat 1:2:3 haben wir bis jetzt noch nicht erhalten können.

Die drei anderen Basen sind schon bekannt.

Das *o*-Chlortoluidin 1:2:5 wurde von Lellmann und Klotz²⁾ dargestellt, indem sie das Orthoacetoluid in essigsaurer Lösung mit Chlorgas chlorirten. Wir fanden es vortheilhafter, mit Natriumchlorat und Salzsäure zu chloriren.

Beispiel. Wir lösten 15 g *o*-Acetoluid in 50 ccm Eisessig und setzten 24 g Salzsäure hinzu. In das abgekühlte Gemisch liessen wir tropfenweise eine Lösung von 6.6 g Natriumchlorat in 30 ccm Wasser einfließen, und zwar so, dass die Temperatur 20° nicht überstieg. Nachdem alles Chlorat eingetragen war, wurde eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, hierauf mit Wasser gefällt, filtrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das einmal umkrystallisirte Product (Schmp. 135° statt 140°) wurde verseift mittels einer concentrirten alkoholischen Kalilauge — als Verseifungsmittel kann auch Salzsäure angewendet werden — und mit Wasserdampf überdestillirt.

Die Base 1:2:6 wurde vom entsprechenden Nitrotoluidin ausgehend dargestellt. Es wurde so zuerst das correspondirende Nitrochlortoluol erhalten (nach der Methode von Sandmeyer), welches alsdann reducirt wurde.

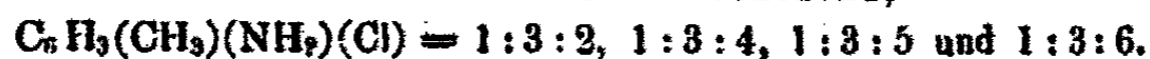
Wir beobachteten bei Gelegenheit dieser Transformationen, dass sich die Diazotirung der Nitrobase langsam und unvollständig vollzieht,

¹⁾ Ann. d. Chem. 304, 105.

²⁾ Ann. d. Chem. 231, 317.

und dass sich alsdann bei Ausführung der Sandmeyer'schen Reaction, ausser dem gewünschten Chlornitrotoluol, noch ein zweites Product bildet, das mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Diese zweite, braungefärbte, pulverige Substanz schmolz, aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt, bei 198°.

2. Derivate des *m*-Toluidins,



Von diesen Verbindungen sind alle bekannt.

Bei der Darstellung der Base 1:3:2 mit Hilfe des Nitrotoluidins $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NO}_2) = 1:2:3$, beobachteten wir ebenfalls bei der Ausführung der Sandmeyer'schen Reaction die Bildung eines zweiten Productes in ansehnlicher Quantität (ungefähr 50 pCt.). Dasselbe war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, schmolz bei 106° und krystallisirte in gelben Nadeln.

Bei der Darstellung der Base 1:3:4 constatirten wir die Bildung eines analogen Productes, das in gelblich-braunen Nadeln krystallisirte und bei 141° schmolz.

Als Nebenproduct bei der Darstellung der Base 1:3:6¹⁾ erhielten wir eine rothe, krystallisirende Substanz.

Diese secundären Producte, welche unseres Wissens noch nicht beschrieben worden sind, werden wir später näher untersuchen.

3. Derivate des *p*-Toluidins,



Beide Basen sind bekannt.

Die Base 1:4:3 wurde dargestellt sowohl durch Chloriren und nachträgliches Verseifen des *p*-Acettoluids nach den von uns modificirten Methoden von Wróblewsky²⁾ und von Lellmann und Klotz³⁾, wie auch durch Reduction des *m*-Chlor-*p*-Nitrotoluols. Die Darstellung des letzteren Körpers werden wir in einer anderen Abhandlung darlegen.

Behufs Chlorirung des *p*-Acettoluids geben wir 35 g Salzsäure zu einer Lösung von 22.5 g *p*-Acettoluid in 75 ccm Eisessig; alsdann lassen wir zu dem gekühlten Gemische eine Lösung von 10 g Natriumchlorat in 45 ccm Wasser tropfenweise zufließen. Nach 12-stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wird alsdann mit Wasser gefällt, filtrirt, aus verdünntem Alkohol (5 Th. Wasser auf 1 Th. Alkohol) umkrystallisirt und mit Salzsäure verseift.

¹⁾ Die Base 1:3:6 wurde dargestellt durch Chlorirung des *m*-Acettoluidins. Siehe nächste Abhandlung.

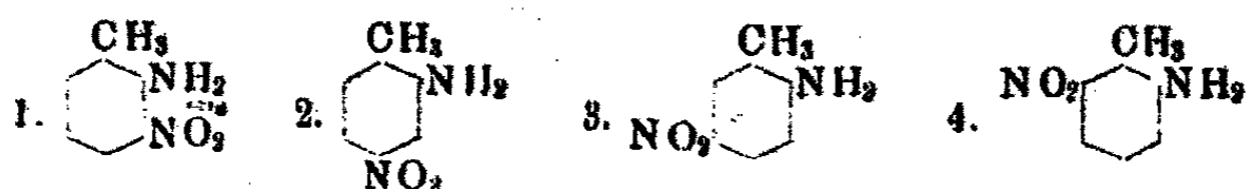
²⁾ Ann. d. Chem. 168, 196.

³⁾ Ann. d. Chem. 231, 311.

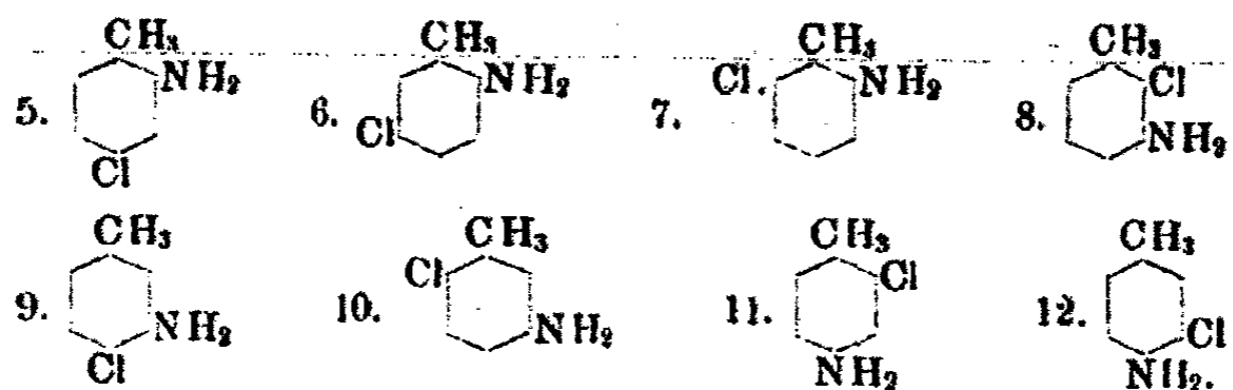
Prüfung der von den Nitro- und Chlor-Toluidinen
derivirenden Farbstoffe.

Zur Erleichterung der Uebersicht führen wir die Constitutions-
Formeln der Basen, deren Farbstoffe untersucht worden waren, hier
unten an und bezeichnen im Verlaufe dieser Beschreibung die in
Frage stehenden Verbindungen mit den ihnen zukommenden Nummern.

Nitrotoluidine.



Chlortoluidine.



Farbstoffe, erhalten aus den obengenannten diazotirten
Basen durch Copulation mit 1,4-Naphtolsulfosäure.

Die Ausfärbungen dieser Farbstoffe wurden auf gewöhnlicher
Wolle in schwefelsaurem Bade unter Zusatz von Glaubersalz aus-
geführt.

a) Farbstoffe aus den Nitrotoluidinen.

Diese Farbstoffe geben orangerothe bis rothe Ausfärbungen, und
zwar sind die Nuancen der Base 1, 2 und 4 fast identisch (roth-
orange), während der von der Base 3 sich ableitende Farbstoff be-
deutend röther ist.

Was die Solidität dieser Farbstoffe gegenüber dem Lichte
anbetrifft, so sind charakteristische Differenzen zu constatiren. So ist
der Farbstoff der Base 1 sehr wenig lichtecht, derjenige der Base 2
zeigt dagegen eine bedeutend grössere Echtheit, derjenige der Base 4
ist im Vergleich zu dem vorbergehenden in die zweite und der-
jenige der Base 3 in die dritte Stelle zu setzen. Aus diesen That-
sachen ist zu entnehmen, dass der Farbstoff, in welchem die Gruppe
.N:N. sich in unmittelbarer Nähe der Gruppe NO₂ befindet, am
wenigsten lichtecht ist. Wir haben im Weiteren beobachtet, dass der
dem Nitrotoluidin (CH₃)(NH₂)(NO₂)=1:4:3 entsprechende Farbstoff,
in welchem sich also die Gruppe .N:N. ebenfalls in directer Nähe

der Gruppe NO_2 befindet, ebenfalls -- obschon etwas mehr -- wenig lichtecht ist.

In dem Derivat der Base 1 sind alle 3 Gruppen benachbart; vielleicht muss man diesem Umstande die geringe Lichtechtheit zuschreiben.

Was die übrigen Eigenschaften obiger Farbstoffe anbelangt, so ist zu bemerken, dass derjenige der Base 1 sehr leicht, derjenige der Base 8 sehr wenig löslich ist. Der Letztere unterscheidet sich auch noch durch folgendes Verhalten von den anderen: In Wasser suspendirt, geht er auf Zusatz von Soda oder Natronlauge (bei Zusatz von Soda erst beim Erhitzen) mit tiefvioletter Farbe in Lösung.

b) Farbstoffe aus den Chlortoluidinen.

Die Farbstoffe der den Nitro-*o*-Toluidinen entsprechenden Chlor-*o*-Toluidine geben eine bedeutend röthere und lebhaftere Nuance.

Vergleicht man die von den Nitrotoluidinen $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)$ = 1:4:3 sich ableitenden Farbstoffe mit den aus den entsprechenden Chlortoluidinen dargestellten, so findet man, dass die Letzteren im Gegentheil eine gelblichere Nuance besitzen.

Beim Vergleich der Nuancen der aus den verschiedenen Chlortoluidinen erhaltenen Farbstoffe haben wir Folgendes beobachtet: Alle diese Farbstoffe besitzen eine Nuance zwischen roth und orange, mehr oder weniger stark in das Rothe ziehend. Diejenigen der Basen 6 und 5 sind bedeutend röther als die anderen; diejenigen der Basen 9, 10, 12, 8 und 11 sind unter sich fast gleich, aber von gelblicherer Nuance als 6 und 5; die Base 7 endlich giebt den gelblichsten Farbstoff von allen.

Die Derivate des *o*-Toluidins, mit Ausnahme desjenigen, in welchem das Chlor sich in Ortho gegenüber der Methylgruppe befindet, unterscheiden sich sehr deutlich durch eine röthere Nuance; diejenigen des *m*-Toluidins und des *p*-Toluidins sind alle gelblicher.

Was die Solidität obiger Farbstoffe gegenüber dem Lichte anbelangt, so haben wir analoge Beobachtungen gemacht, wie wir sie bei den Derivaten der Nitrotoluidine constatirten. Der Farbstoff der Base 8 ist gegenüber dem Lichte der am wenigsten echte; hierauf folgen diejenigen der Basen 9 und 12, welche ebenfalls nicht sehr lichtecht sind, und schliesslich derjenige der Base 7; diejenigen der anderen Basen dagegen zeigen eine sehr gute Lichtechtheit. Die Lichtunechtheit scheint also von der directen Nachbarschaft des Chlors mit der Amidogruppe herzuführen und ist noch besonders ausgesprochen, wenn alle drei Gruppen, $(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{NH}_2)$, in Ortho stehen und zugleich Chlor mit Amido direct benachbart ist (bei Base 8).

Was die Löslichkeit anbelangt, so sind die Farbstoffe der Basen 5, 10 und 11 die löslichsten; die anderen sind weniger leicht löslich,

und besonders wenig löslich in der Kälte sind diejenigen der Basen 8 und 9. Das Derivat der Base 6 verhält sich, was die Löslichkeit anbelangt, wie sein correspondirendes Nitroderivat.

Dies wären die Beobachtungen, welche wir bei den vergleichenden Studien der in Frage kommenden Farbstoffe Gelegenheit hatten zu machen.

Wir wollen nicht schliessen, ohne Hrn. Dr. Keller, welcher uns bei dieser Arbeit geholfen hat, wie auch den Höchster Farbwerken, welche in zuvorkommender Weise die Mehrzahl der nöthigen Producte lieferten und die Ausfärbungen besorgten, unseren Dank auszusprechen.

406. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Ueber die Chlorirung des *m*-Acettoluids.

(Eingegangen am 7. August.)

Durch Chlorirung des *m*-Acettoluids mittels Natriumchlorat und Salzsäure erhielten wir, je nach den angewandten Verhältnissen der Chlorierungsmittel, ein Mono-, ein Di- oder ein Tri-Chlorderivat.

Das Monochlor-*m*-acettoluid, welches, wie weiter unten zu ersehen ist, der Formel $C_8H_7(CH_3)(Cl)(NH.C_2H_5O)$ (1:2:5) entspricht, wird auf folgende Weise erhalten:

Man löst 18 g *m*-Acettoluid in 60 ccm Eisessig. Zu dieser Lösung fügt man in kleinen Portionen 17 ccm reine Salzsäure; dann setzt man zu der kalt gewordenen Mischung eine Lösung von 5.2 g Natriumchlorat in 20 ccm Wasser und zwar so, dass die Temperatur 20° nicht übersteigt. Das Ganze lässt man nun 15—20 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und versetzt alsdann das Reactionsproduct mit Wasser. Hierbei scheidet sich das Monochlor-*m*-acettoluid als ein brannes Oel ab; dieses wird vom Wasser getrennt und dann in Aether aufgenommen; nach dem Verdunsten des Aethers wird der Rückstand direct verseift, durch Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbade.

Das Product löst sich rasch und setzt sich dann als Chlorhydrat der Base krystallinisch ab. Die Lösung des Chlorhydrats wird durch Zusatz von Natronlauge schwach alkalisch gemacht und dann destillirt. Man erhält auf diese Weise eine feste Base, welche, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 83° schmilzt und deren Acetylderivat einen Schmelzpunkt von 89° zeigt. Die Eigenschaften der erhaltenen Base stimmen vollkommen mit denen des *o*-Chlor-*m*-toluidins überein, wie sie zuerst von Wróblewski¹⁾, dann von Goldschmidt und Hönig²⁾

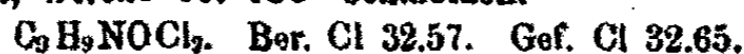
¹⁾ Ann. d. Chem. 168, 206.

²⁾ Diese Berichte 19, 2443; 20, 200.

angegeben worden sind. Die Constitution dieser Verbindung ist ebenfalls sicher begründet.

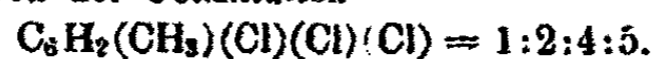
Das Dichlor-*m*-acettoluid wurde auf analoge Weise wie das Monochlorderivat erhalten.

Für die gleiche Menge *m*-Acettoluid wurden 35 ccm Salzsäure und 12 g Natriumchlorat angewandt; die Temperatur wurde während des Eintragens des Chlorats bei 10–20° gehalten. Nach 15–20-stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur scheidet sich aus dem Reactionsproduct eine krystallinische Masse aus, deren vollständige Ausscheidung durch Hinzufügen von Wasser erreicht wird. Das Dichloracettoluid bildet, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, weisse Nadeln, welche bei 156° schmelzen.

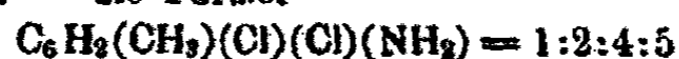


Dieses Derivat wurde verseift durch 2-stündiges Erhitzen mit Salzsäure auf dem Wasserbade. Alsdann wurde das Verseifungsproduct schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf überdestillirt. Auf diese Weise ist eine Base erhalten worden, welche, aus Ligroin umkrystallisirt, bei 85° schmilzt und deren — zur Controlle der Reinheit — wieder dargestelltes Acetylproduct den Schmp. 156° zeigt, also denselben wie das oben angeführte Derivat.

Um die Constitution dieser neuen Base festzustellen, haben wir sie nach der Sandmeyer'schen Reaction in Trichlortoluol umgewandelt. Wir erhielten ein Product, das in weissen Nadeln krystallisirte und bei 82° schmolz. Diese Eigenschaften stimmen genau überein mit denen des von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ beschriebenen Trichlortoluols von der Constitution

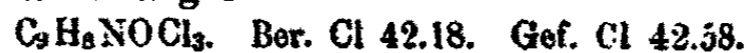


Hieraus folgt, dass dem neuen Dichlortoluidin — wie übrigens zu erwarten war — die Formel



zukommt. Sein Chlorhydrat ist ziemlich schwer löslich.

Endlich erhielten wir durch Anwendung von noch grösseren Mengen Natriumchlorat und Salzsäure — z. B. 24 g des Ersteren und 80 ccm der Letzteren — ein Trichloracettoluid, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 181° schmolz und bei der Analyse folgendes Resultat gab:



Wir möchten nicht schliessen, ohne Hrn. Dr. F. Keller für seine Hülfe in diesen Untersuchungen unseren Dank auszusprechen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 146, 317.

407. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux:
 Ueber Nitrierung des *m*-Chlortoluols.

(Eingegangen am 7. August.)

Wir erhielten durch Nitrieren des *m*-Chlortoluols zwei Mononitroderivate und ein Dinitroderivat, deren Constitution wir bestimmten.

Es sind dies:

das *m*-Chlor-*p*-Nitrotoluol,

das *m*-Chlor-*o*-Nitrotoluol

— diese beiden haben wir als Nitroderivate nicht von einander getrennt — und

das *m*-Chlor-*o,p*-dinitrotoluol.

Das Ausgangsproduct, das *m*-Chlortoluol, wurde auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt, d. h. durch Ersatz der Amidogruppe im *m*-Toluidin durch Chlor nach der Sandmeyer'schen Reaction.

Das *m*-Toluidin wurde uns in der zuvorkommendsten Weise von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt.

Mononitroderivate.

Setzt man vorsichtig zu 10 g *m*-Chlortoluol — unter Kühlung und gutem Durchrühren — 12 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 und lässt hierauf das Ganze während 24—30 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich ein Gemenge von Mononitroderivaten, welche sich nach Zusatz von Wasser als gelbliches Oel abscheiden.

Dieses Oel wird abgetrennt, ausgewaschen und mit Wasserdampf destillirt.

Das auf diese Weise erhaltene Nitrierungsproduct lieferte bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure eine Base, deren directer Schmelzpunkt sowohl, wie derjenige ihres Acetylderivates sie als ein Gemenge charakterisirten.

Zum Zwecke einer Trennung acetylirten wir das ganze Reactionsproduct und krystallisirten alsdann die Acetylivate aus Alkohol und aus Ligroin um. Wir konnten auf diese Weise eine etwas weniger lösliche Verbindung isoliren; dieselbe schmolz scharf bei 114—115° und krystallisirte in schönen, weissen Nadeln. Das etwas leichter lösliche Derivat wurde zuerst aus Alkohol, dann aus einer Mischung von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Es setzte sich aus letzterem Lösungsmittel in kleinen, warzenförmigen Krystallen ab, welche bei 140° schmolzen.

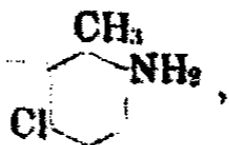
Das erstgenannte Derivat entspricht dem *m*-Chlor-*p*-toluidin vom Schmp. 7° und ist schon von Wróblewsky¹⁾ und von

¹⁾ Ann. d. Chem. 168, 196.

Lellmann und Klotz¹⁾ beschrieben worden. Genannte Autoren stellten es durch Chloriren des *p*-Acettoluids und nachträgliche Verseifung dar. Wir selbst erhielten das *m*-Chlor-*p*-acettoluid auch noch auf folgende Weise:

Man löst 22.5 g *p*-Acettoluid in 75 ccm Eisessig, setzt 35 ccm Salzsäure hinzu und lässt in das mit Eisessig gekühlte Gemisch tropfenweise eine Lösung von 10 g Natriumchlorat in 45 ccm Wasser zufließen. Hierauf lässt man 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, fällt alsdann mit Wasser, filtrirt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol (5 Theile Wasser auf 1 Theil Alkohol).

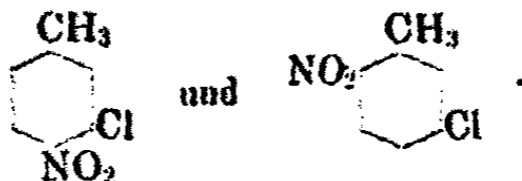
Das zweite Acetylderivat (Schmp. 140°) entspricht dem *m*-Chlor-*o*-toluidin,



vom Schmp. 29–30°.

Diese Verbindung ist ebenfalls schon von Lellmann und Klotz (loc. cit.), wie auch von anderen Autoren beschrieben worden.

Bei der Nitrirung des *m*-Chlortoluols unter den oben genannten Bedingungen bilden sich also die folgenden zwei Derivate:



Setzt man zu dem Gemische dieser beiden Verbindungen von neuem Salpetersäure, so scheint keine weitere Nitrirung einzutreten. Erst bei Gegenwart von Schwefelsäure bildet sich ein *m*-Chlor-dinitroderivat.

Diese Verbindung ist identisch mit derjenigen, welche beim directen Nitriren des *m*-Chlortoluols mittels Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten wird. Daraus folgt, dass dem oben in Frage stehenden *m*-Chlor-dinitroderivat folgende Constitutionsformel zukommt:



Die directe Nitrirung wird folgendermaassen ausgeführt: unter gutem Rühren setzt man zu 13 g *m*-Chlortoluol ein erkaltetes Gemisch von 40 g concentrirter Schwefelsäure und 26 g Salpetersäure (spec.

¹⁾ Ann. d. Chem. 231, 311.

Gewicht 1.52) und überlässt das Ganze während 12—18 Stdn. bei Zimmertemperatur sich selbst.

Nach dieser Zeit beginnt die Ausscheidung einer gelblichen, krystallinischen Masse, welche durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt wird. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisirt.

Das auf diese Weise erhaltene Chlor-dinitro-toluol bildet schöne, schwach gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 91° schmelzen. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Ausbeute beträgt 95.8 pCt. der Theorie.

$C_7H_5N_2O_4Cl$. Ber. N 12.96. Gef. N 12.93.

Von diesem Derivat ausgehend, erhielten wir durch partielle Reduction ein Chlornitroaminotoluol, $C_7H_5(CH_3)(Cl)(NO_2)(NH_2)$, das aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in gelben Blättchen krystallisirt und den Schmp. 120° besitzt. Die partielle Reduction wurde erreicht durch Einleiten von schwefliger Säure in die alkoholische, mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung des Chlornitroderivates.

$C_7H_7ClN_2O_2$. Ber. N 15.01. Gef. N 15.50.

Das Acetylderivat des Chlornitroaminotoluols bildet, nach vorausgegangener Reinigung mittels kochendem Wasser, ein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei 262° schmilzt.

Durch vollständige Reduction mit Hilfe von Zinn und Salzsäure erhielten wir das entsprechende

Chlortoluylendiamin, $C_7H_5(CH_3)(Cl)(NH_2)(NH_2) = 1:3:4:6$.

Dieser Körper krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in weissen Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 123° schmelzen. Mit Natriumnitrit giebt er die charakteristische Reaction der *m*-Diamine.

Das Monoacetylderivat des Chlortoluylendiamins (1:3:4:6) — dargestellt mittels Eisessig — biläet ein weisses, krystallinisches Pulver und schmilzt gegen 170°.

Das Diacetylderivat — dargestellt mit Hilfe von Essigsäureanhydrid — ist ebenfalls ein weisses, krystallinisches Pulver, welches aber erst über 250° schmilzt.

Nach der Constitution zu schliessen, dürfte das Chlordinitro-toluol, 1:3:4:6, sich ähnlich verhalten, wie das Chlordinitrobenzol, $(Cl)(NO_2)(NO_2) = 1:2:4$, und in Folge dessen Condensationsproducte bilden. Wir haben bis jetzt nur die Condensationsproducte mit α -Naphthylamin und *p*-Amidophenol untersucht.

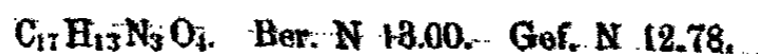
Durch Erhitzen einer Lösung von 2.2 g Chlor-dinitro-toluol, 1.5 g α -Naphthylamin und 2 g Natriumacetat am aufsteigenden Kühler erhielten wir statt eines Condensationsproductes nur ein Additionsproduct. Dieses krystallisirt in hübschen, orange gefärbten Nadeln vom Schmp. 98°.

Der so erhaltene Körper enthielt Chlor und liess sich leicht und schon in der Kälte von Salzsäure zersetzen. Eine Analyse ergab das untenstehende, mit der Theorie gut übereinstimmende Resultat. Im Ferneren charakterisirten ihn ebenfalls noch sein niedriger Schmelzpunkt, sowie seine leichte Zersetzbarkeit als ein Additionsproduct.

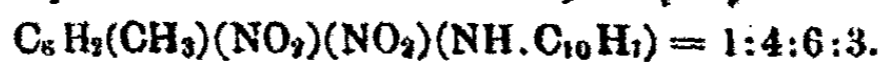


Erhitzt man obengenannte Mischung statt am aufsteigenden Kühler im geschlossenen Rohr während 6 Stunden auf 160° , so erhält man ein Condensationsproduct, welches aus etwas verdünntem Aceton in metallisch glänzenden, bräunlichen Nadeln krystallisirt und bei 182° schmilzt.

Diese Verbindung enthielt kein Chlor und ihre Analyse ergab folgendes Resultat:



Sie entspricht also dem Dinitrotolylnaphtylamin,



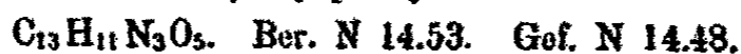
Durch Erhitzen des Chlordinitrotoluols mit *p*-Amidophenol am aufsteigenden Kühler unter den oben angegebenen Bedingungen erhielten wir sofort ein Condensationsproduct, das Dinitrooxytolylphenylamin,



Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen, rothen Krystallen, welche grosse Aehnlichkeit mit denjenigen der Chromsäure besitzen und bei $194-195^\circ$ schmelzen.

Erhitzt man das Dinitroxytolylphenylamin mit Natriumsulfid und Schwefel, analog wie bei der Darstellung des Immedialschwarzes, so wird ebenfalls ein schwarzer Farbstoff erhalten, welcher, wie uns schien, eine etwas bläulichere Nuance besitzt, als das Immedialschwarz.

Analyse des Dinitroxytolylphenylamins:



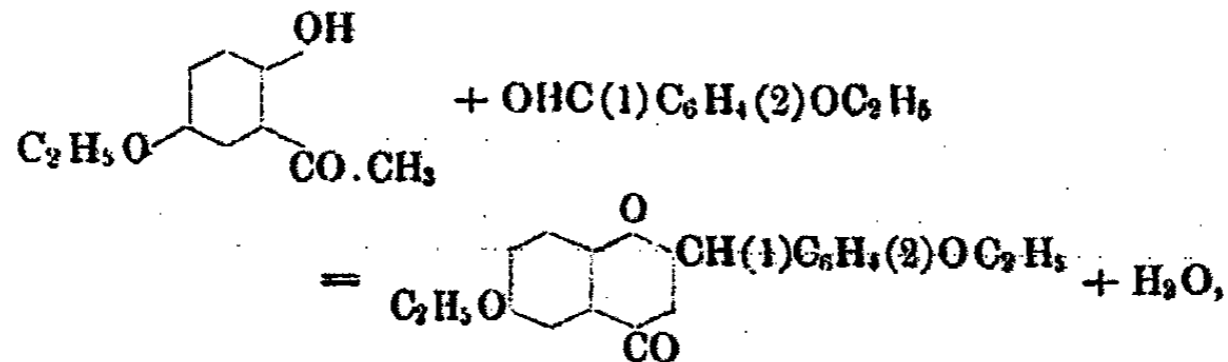
Wir schliessen, indem wir Hrn. Dr. Keller für seine Mitarbeit unseren besten Dank ausdrücken.

408. St. v. Kostanecki und A. Seifart:
 Ueber das 2.2'-Dioxyflavon.

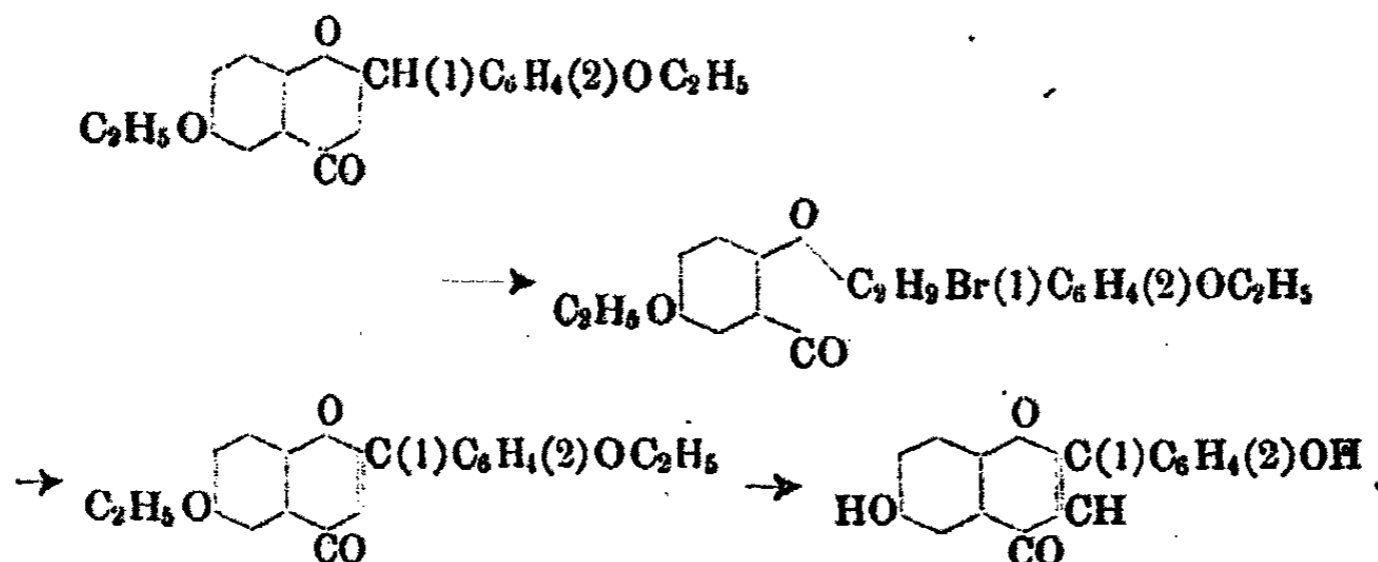
(Eingegangen am 1. August.)

Zu dem 2.2'-Dioxyflavon gelangten wir auf analogem Wege, wie Kostanecki und Oderfeld¹⁾ zu dem 2.4'-Dioxyflavon und Blumenstein und Kostanecki²⁾ zu dem 2.3'-Dioxyflavon.

Aethylsalicylaldehyd wurde mit Chinacetophenonmonoäthyläther zu dem 2.2'-Diäthoxyflavanon gepaart:



und diese Verbindung liess sich durch folgende Zwischenproducte in das 2.2'-Dioxyflavon überführen.



2.2'-Diäthoxyflavanon, $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Versetzt man eine warme Lösung von 6 g Chinacetophenonmonoäthyläther und 5 g Aethylsalicylaldehyd in 50 g Alkohol mit 25 g 50-procentiger Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit roth und erstarrt nach einiger Zeit zu einer rothgefärbten, halbfesten Masse. Man setzt nun Wasser hinzu, filtrirt den orangeroth gefärbten Niederschlag ab und krystallisirt ihn behufs Trennung von dem neben dem Flavanon entstandenen rothen Körper wiederholt aus Alkohol um. In ganz reinem Zustande löst sich das 2.2'-Diäthoxyflavanon in Alkohol

¹⁾ Diese Berichte 32, 1926. ²⁾ Diese Berichte 33, 1478.

mit bläulicher Fluorescenz auf und krystallisirt in Spiessen, die bei 100—101° schmelzen. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle dunkel und ergeben eine orange gefärbte Lösung. Lösungsfarbe in alkoholischem Kali gelblich-roth.

$C_{19}H_{20}O_4$. Ber. C 73.06, H 6.42.
Gef. » 72.71, » 6.83.

2.2'-Diäthoxybromflavanon, $C_{15}H_9BrO_2(OC_2H_5)_2$.

Zu einer Lösung des 2.2'-Diäthoxyflavanons in Schwefelkohlenstoff setzt man die äquimolekulare Menge Brom langsam hinzu. Es findet reichliche Bromwasserstoffentwicklung statt, und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine Krystallmasse, die sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Man erhält so kurze, dicke Nadeln, die bei 101—102° schmelzen.

$C_{19}H_{19}BrO_4$. Ber. C 58.34, H 4.86, Br 20.40.
Gef. » 58.31, » 5.02, » 20.43.

2.2'-Diäthoxyflavon, $C_{15}H_9O_2(OC_2H_5)_2$.

Eine warme, alkoholische Lösung des 2.2'-Diäthoxybromflavanons färbt sich auf Zusatz von starker Kalilauge vorübergehend roth, dann gelb, und es beginnt alsbald die Ausscheidung von gelb gefärbten Nadeln, die zuerst mehrmals aus Alkohol, alsdann zur völligen Beseitigung des hartnäckig anhaftenden gelben Tons der Krystalle aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt werden. Wir erhielten so weisse Nadeln vom Schmp. 106°, die mit concentrirter Schwefelsäure eine schwach gelbe, grünlich fluorescirende Lösung ergaben. Beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure färbten sich jedoch die Krystalle orange, was offenbar auf Spuren einer Verunreinigung zurückzuführen ist, denn wir haben durch Aethylirung des reinen 2.2'-Dioxyflavons das 2.2'-Diäthoxyflavon dargestellt und dieses Präparat färbte sich beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure rein gelb, die Lösung erschien schwach gelb gefärbt und fluorescirte grün.

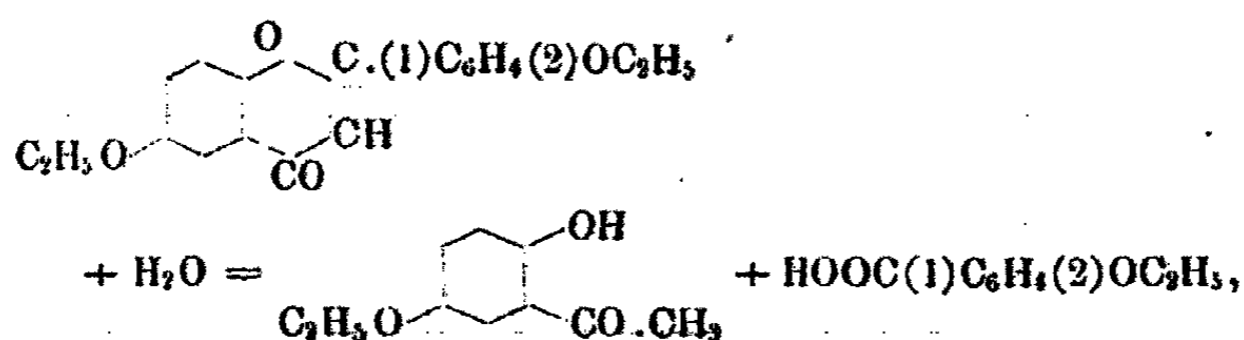
$C_{19}H_{15}O_4$. Ber. C 73.54, H 5.60.
Gef. » 73.24, » 5.83.

Spaltung des 2.2'-Diäthoxyflavons durch Natriumalkoholat.

2 g des 2.2'-Diäthoxyflavons wurden mit einer concentrirten, alkoholischen Lösung von 4 g metallischem Natrium einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde der Alkohol durch Einleiten von Wasserdämpfen verjagt, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es ging Chinacetophenonmonoäthyläther über, der durch die Analyse und alle seine Eigenschaften identificirt wurde. In der zurück-

gebliebenen Flüssigkeit fanden wir zwei Säuren, eine ölige, zweifellos die Aethylsalicylsäure und eine krystallisirte, die durch ihren Schmp. 164° und die blaue Färbung mit Eisenchlorid als die von Kostanecki und Tambor¹⁾ beschriebene Aethylhydrochinoncarbonsäure erkannt wurde.

Das 2.2'-Diäthoxyflavon hat somit beim Kochen mit Natriumalkoholat eine Spaltung in Chinacetophenonmonoäthyläther und Aethylsalicylsäure nach folgender Gleichung erlitten:



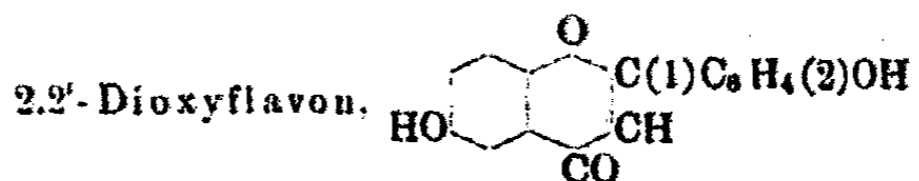
lieferte also diejenigen Producte, welche bei einer Säurespaltung des 2.2'-Diäthoxyflavons zu erwarten waren.

Die Anwesenheit von Aethylhydrochinoncarbonsäure erklärt sich dadurch, dass ein Theil des in Rede stehenden Flavonderivates neben der Säurespaltung die Ketonspaltung erfahren hat.

Der Befund, dass das 2.2'-Diäthoxyflavon bei der Säurespaltung Aethylsalicylsäure lieferte, stand aber im Widerspruch mit der früheren Angabe (diese Berichte 32, 1033), dass das 3.2'-Diäthoxyflavon bei der unter ganz denselben Bedingungen vorgenommenen Spaltung nicht Aethylsalicylsäure, sondern Salicylsäure ergab.

Wir haben deswegen besondere Versuche angestellt, ob die Methyl- und die Aethyl-Salicylsäure beim Kochen mit Natriumalkoholat in Salicylsäure übergeführt werden. Es hat sich gezeigt, dass beide Säuren auch bei längerem Kochen mit Natriumalkoholat beständig sind. Die Angabe über das Verhalten des 3.2'-Diäthoxyflavons bei der in Rede stehenden Spaltung ist somit zu verbessern; es wird im Wesentlichen in Resacetophenonmonoäthyläther und Aethylsalicylsäure gespalten. Die damals für Salicylsäure gehaltene krystallisirte Säure war zweifellos die Monoäthylresorcylsäure (entstanden durch die neben der Säurespaltung eingetretene Ketonspaltung), die zufälliger Weise fast genau denselben Schmelzpunkt wie die Salicylsäure besitzt und auch eine ähnliche Färbung mit Eisenchlorid liefert. Die Isolirung der öligen Aethylsalicylsäure ist schwierig, namentlich wenn zu dem Spaltungsversuche, wie es beim 3.2'-Diäthoxyflavon der Fall gewesen war, nur eine geringe Menge der reinen Verbindung geopfert werden konnte.

¹⁾ Monatsb. für Chem. 16, 921.



Die Entäthylirung des 2.2'-Diäthoxyflavons geschah durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure. Das aus ziemlich viel Alkohol umkrystallisirte 2.2'-Dioxyflavon bildete sehr schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 304—305°, die sich in Natronlauge mit gelber Farbe leicht lösten. Mit concentrirter Schwefelsäure färbten sich die Kryställchen rein gelb, die Lösung erschien schwach gelb gefärbt und besass, namentlich nach einigem Stehen, eine grüne Fluorescenz.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 71.00, » 4.19.

2.2'-Diacetoxyflavon, $C_{17}H_{14}O_6$ ($O.COCH_3$)₂. Kleine, dicke, weisse Prismen (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 148—149°.

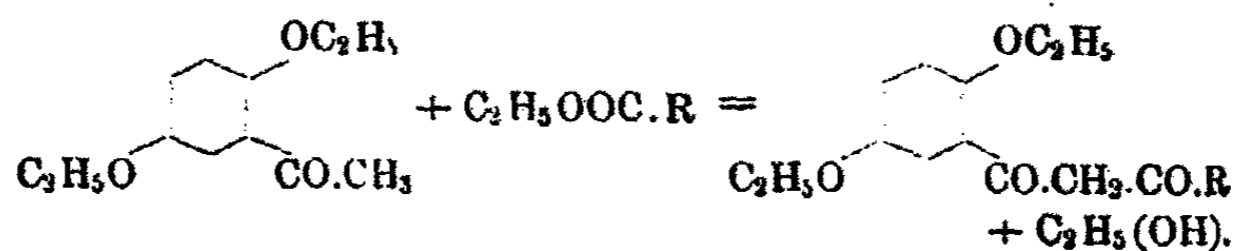
$C_{17}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.57, » 4.23.

Bern, Universitätslaboratorium.

409. C. Crivelli und St. v. Kostanecki: Ueber das β -Methyl-2-Oxychromon.

(Eingegangen am 1. August.)

Ebenso wie das *o*-Aethoxyacetophenon¹⁾, der Resacetophenondiäthyläther²⁾ und der Phloracetophenontriäthyläther³⁾, lässt sich auch der Chinacetophenondiäthyläther mit Säureestern (Essigester, Benzoesäureäthylester) zu β -Diketonen paaren:



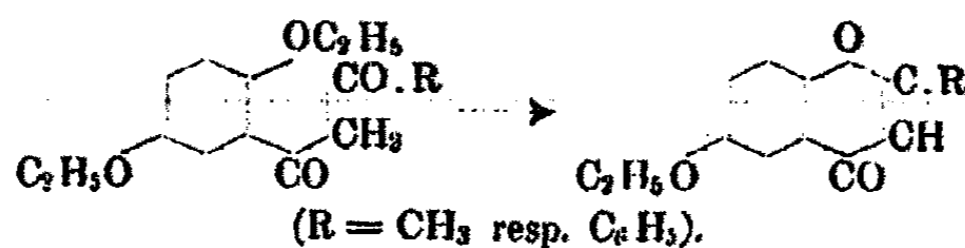
Die erhaltenen β -Diketone lassen sich, wie alle bisher bekannten *o*-Aethoxy- β -Diketone, durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in

¹⁾ Kostanecki und Tambor, diese Berichte 33, 330.

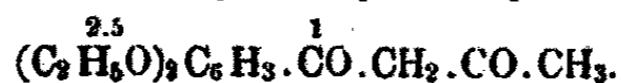
²⁾ Bloch und Kostanecki, diese Berichte 33, 471.

³⁾ Emilewicz, Kostanecki, Tambor, diese Berichte 32, 2448; Czajkowski, Kostanecki, Tambor, diese Berichte 33, 1988.

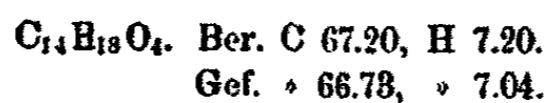
Chromonderivate (β -Methyl-2-Oxychromon, resp. 2-Oxyflavon) überführen:



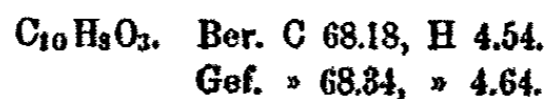
2.5-Diäthoxy-Acetylacetophenon,



Zu einer Lösung von 5 g Chinacetophenondiäthyläther und 6 g Essigsäureäthylester werden 0.6 g granuliertes metallisches Natrium zugegeben. Nach kurzem Schütteln tritt starke Erwärmung ein, und es entsteht eine feste, schwach gelb gefärbte Masse, die nach vollständigem Erkalten in sehr verdünnte Essigsäure eingetragen wird. Man schüttelt nun das Ganze mit Aether aus und entzieht der ätherischen Schicht das gebildete β -Diketon durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure wird der erhaltene Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, breite Spiesse vom Schmp. 60°, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.



Um das 2.5-Diäthoxy-Acetylacetophenon direct in das β -Methyl-2-Oxychromon überzuführen, muss man es längere Zeit mit starker Jodwasserstoffsäure kochen. Beim Eintragen der Reaktionsmasse in Natriumbisulfidlösung erhält man einen voluminösen Niederschlag, der aus Alkohol in langen, schwach gelben Prismen vom Schmp. 247° krystallisiert.



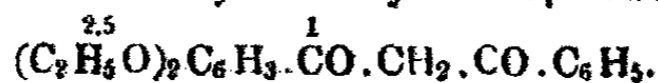
In Alkalien ist das β -Methyl-2-Oxychromon mit schwach gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung der Krystalle in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und besitzt grünlich-blaue Fluorescenz.

β -Methyl-2-Acetoxychromon, $C_9H_8O_2(CH_3)(O.COCH_3)$.

In der üblichen Weise dargestellt, krystallisirt das β -Methyl-2-Acetoxychromon aus verdünntem Alkohol in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln, die bei 99° schmelzen.

$C_{12}H_{10}O_4$. Ber. C 66.05, H 4.58.
Gef. » 66.13, » 4.80.

2.5-Diäthoxy-Benzoylacetophenon,



In 7 g Benzoësäureäthylester trägt man 0.7 g granulirtes metallisches Natrium ein und setzt 5 g Chinacetophenon-Diäthyläther 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 12 Stunden sich selbst, übergießt alsdann die fest gewordene Masse 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 2.5-Diäthoxy-Benzoylacetophenon fiel hierbei als gelblicher Niederschlag aus, der sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren liess. Hellgelbe, glänzende Nadeln, die bei $72-74^\circ$ schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{19}H_{20}O_4$. Ber. C 73.06, H 6.42.
Gef. » 73.36, » 6.42.

Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure liess sich das 2.5-Diäthoxy-Benzoylacetophenon unter Ringschliessung und vollständiger Entmethylierung in das 2-Oxyflavon überführen, welches durch den Schmelzpunkt ($231-232^\circ$) und alle Reactionen mit dem von Kostanecki, Levi und Tambor¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen 2-Oxyflavon identificirt wurde.

Bern, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 32, 331.

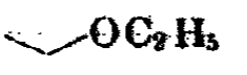
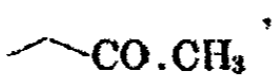
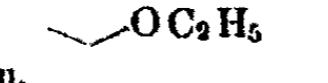
410. S. Grossmann und St. v. Kostanecki:

Ueber das 4'-Oxyflavon.

(Eingegangen am 1. August).

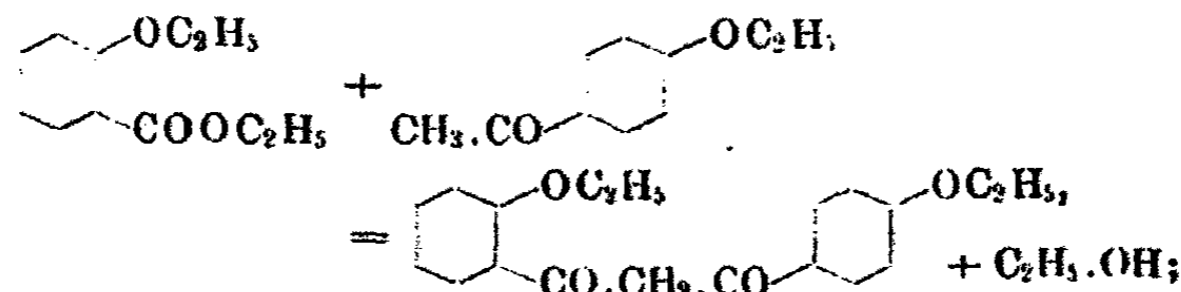
Bereits vor zwei Jahren haben sich Herstein und Kostanecki¹⁾ bemüht, das 4'-Oxyflavon darzustellen. Die damals befolgte Methode — Aufbau der Flavone aus Aldehyden und *o*-Oxyacetophenonen — führte bei dieser Verbindung nicht zum Ziele. Herstein und Kostanecki erhielten statt des erwarteten 4'-Oxyflavons das 4'-Methoxybenzaleumaranon.

Inzwischen ist aber gelegentlich der Chrysin²⁾ Synthese eine Methode aufgefunden worden, die sich nach unseren bisherigen Erfahrungen für die Darstellung von Oxyflavonen allgemein verwerthen lässt. Sie erlaubt die Flavone aufzubauen entweder aus *o*-Aethoxy-

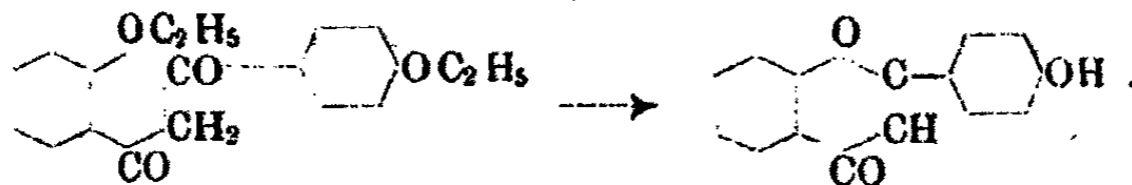
acetophenonen, , und Säureestern, oder aus Aethylsalicylsäureestern, , und Acetophenonen, .

Diese Methode hat uns auch hier sehr gute Dienste geleistet.

Für den Aufbau des 4'-Oxyflavons erschien es zweckmässig, den Aethylsalicylsäureäthylester und das *p*-Aethoxyacetophenon³⁾ zu benutzen (nicht *p*-Aethoxybenzoesäureester und das schwer zugängliche *o*-Aethoxyacetophenon). Wir haben die erwähnten Componenten bei Gegenwart von metallischem Natrium zu einem β -Diketon gepaart:



das erhaltene 2,4'-Diäthoxy-Benzoylacetophenon ging beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure unter Ringschliessung und vollständiger Entmethylirung in das 4'-Oxyflavon über:

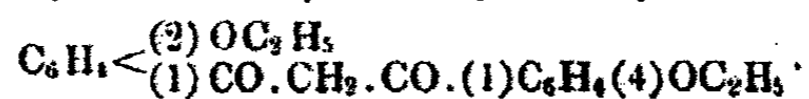


¹⁾ Diese Berichte 32, 318.

²⁾ Emilewicz, Kostanecki, Tambor, diese Berichte 32, 2449.

³⁾ Dargestellt durch Aethylirung (mit Aethylbromid und Kalihydrat) des *p*-Oxyacetophenons (Neucki und Stoerber, diese Berichte 25, 3535).

2, 4'-Diäthoxy-Benzoylacetophenon,



Die Darstellung und die Isolirung des 2,4'-Diäthoxy-Benzoylacetophenons haben wir genau nach der von Kostanecki und Tambor¹⁾ für die Gewinnung des 2-Aethoxy-Benzoylacetophenons gegebenen Vorschrift vorgenommen. Das erhaltene β -Diketon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 110–111°, die schwach fleischroth gefärbt sind und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

$C_{15}H_{20}O_4$. Ber. C 73.06, H 6.42.
Gef. » 72.85, » 6.56.

4'-Oxyflavon, $C_{15}H_{10}O_2(OH)$.

Die Ueberführung des 2,4'-Diäthoxy-Benzoylacetophenons in das 4'-Oxyflavon geschah durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1,9). Das 4'-Oxyflavon ist selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Es krystallisirt aus Pyridin-Alkohol in weissen Nadelchen vom Schmp. 268°, die zu kleinen Rosetten zusammengruppirt sind. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb, und die Schwefelsäurelösung zeigt zunächst eine schwache, grünlich-blaue Fluorescenz, die aber nach einigem Stehen sehr intensiv (blau mit einem Stich in's Violette) wird. In verdünnter Natronlauge ist das 4'-Oxyflavon mit gelber Farbe leicht löslich.

$C_{15}H_{10}O_2$. Ber. C 75.63, H 4.20.
Gef. » 75.68, » 4.58.

4'-Acetoxyflavon, $C_{17}H_{12}O_2(O \cdot COCH_3)$.

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei 137° schmelzen.

$C_{17}H_{12}O_2$. Ber. C 72.85, H 4.28.
Gef. » 72.93, » 4.52.

Das 4'-Aethoxyflavon, $C_{17}H_{14}O_2(OC_2H_5)$, haben wir durch kurzes Erwärmen des 2,4'-Diäthoxy-Benzoylacetophenons mit Jodwasserstoffsäure (1,7) erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 139–140° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O_2$. Ber. C 76.69, H 5.26.
Gef. » 76.98, » 5.59.

Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb, während die Schwefelsäurelösung schwach

¹⁾ Diese Berichte 33, 332.

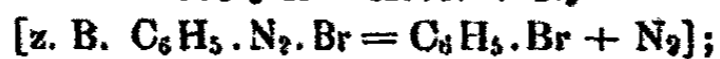
gelb gefärbt erscheint und eine grünlich-blaue Fluorescenz zeigt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung farblos und besitzt eine intensive violet-blaue Fluorescenz.

Bern, Universitätslaboratorium.

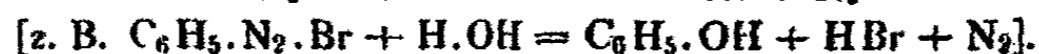
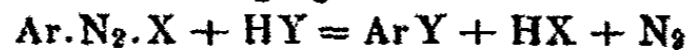
411. A. Hantzsch: Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 1. August.)

So lange als man die Diazoverbindungen kennt, kennt man bekanntlich auch die »typische Diazospaltung«, die unter Elimination des Diazostickstoffs verläuft. Dieselbe scheint in einigen wenigen Fällen (z. B. beim Zerfall der festen Diazohaloide) empirisch am einfachsten folgendermaassen formulirt werden zu können:

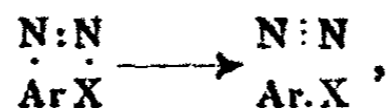


in den meisten Fällen ist man aber bereits genöthigt, die Zersetzung unter activer Betheiligung eines zweiten Stoffs zu formuliren:



Hierher gehören die bekannten, fundamental wichtigen Umwandlungen der Diazosalze in Phenole durch Wasser, in Phenolacetate durch Eisessig, in Thiophenolderivate durch Sulfide, in Phenoläther und in Kohlenwasserstoffe durch Alkohol, in Jodbenzole durch Jodkalium, in Cyanbenzole durch Cyankalium, — und in gewissem Sinne auch die übrigen, sogen. Sandmeyer'schen Reactionen, die durch Cuproverbindungen eingeleitet werden.

Trotz der einfachen, empirischen Formulirung dieser Umsetzungen hat ihr wahrer, z. Th. sehr merkwürdiger Verlauf (z. B. die Reaction mit Alkohol) bis vor Kurzem nicht befriedigend erklärt werden können; es war dies auch so lange nicht möglich, als Constitution und Configuration der Diazokörper selbst noch nicht sicher ermittelt waren. In meiner ersten Abhandlung: »über Stereoisomerie bei Diazokörpern«¹⁾, habe ich jedoch bereits die Principien entwickelt, auf welche die typische Diazospaltung zurückzuführen ist, wonach von zwei stereoisomeren Diazokörpern nur die Syndiazokörper (nicht die Antidiazokörper) intramolekular unter Ausscheidung des Diazostickstoffs zerfallen:



¹⁾ Diese Berichte 27, 1702.

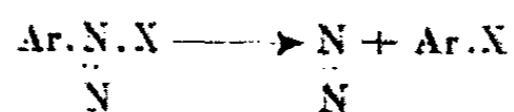
weshalb auch für diejenigen Fälle, in denen die Synkörper nicht isoliert werden können, eine intermediäre Bildung und ein spontaner Zerfall derselben anzunehmen ist.

Diese Ansicht hat sich seitdem durch Entdeckung neuer Syndiazokörper (der sogen. normalen Diazosulfonate und normalen Diazocyanide) bestätigt, welche die typische Diazospaltung in hervorragendem Grade direct aufweisen.

Dadurch jedoch, dass inzwischen auch die Verbindungen des Diazobenzols mit Säureradicalen als dritte und zwar strukturverschiedene Gruppe, gemäss der ursprünglichen Blomstrand'schen Auffassung als ammoniumähnliche »Diazoniumsalze« erkannt wurden, und dass Bamberger ebenso die Formeln der neu entdeckten, sogen. normalen Diazosulfonate und Diazocyanide als auch die Diazospaltung auf diesen Diazoniumtypus zurückzuführen versucht hat, muss zuerst die Unmöglichkeit dargethan werden, die Zersetzung der Diazoniumsalze als einen directen Zerfall dieser ammoniumähnlichen Verbindungen aufzufassen, sie also in Parallele mit dem bekannten Zerfall der Ammoniumsalze in Ammoniak zu bringen. Es soll also gezeigt werden, dass die Reaction

$$H_4N.X \quad \triangleright \quad H_3N + HX \quad \text{bezw.} \quad R_4N.X \quad \triangleright \quad R_3N + R.X$$

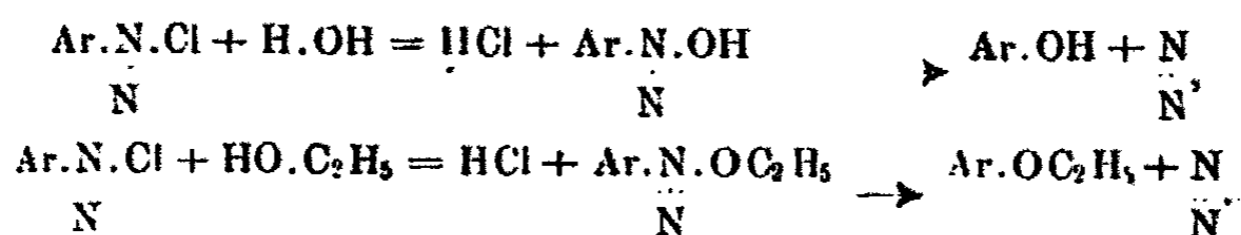
dem (nur scheinbar analogen) Zerfall der Diazoniumsalze



thatsächlich in keiner Weise analog ist. Eine derartige Analogie müsste sich aber um so mehr zeigen, als ich die Diazoniumionen als echte, zusammengesetzte Ammoniumionen erwiesen habe, deren Hydrate hinsichtlich ihrer Stärke zwischen dem einfachen, ziemlich schwachen Ammoniumhydrat und den Tetralkylammoniumhydraten rangiren, also an Stärke bisweilen sogar den Alkalien vergleichbar sind.

Zuerst verläuft die letztere Reaction unter geradezu entgegengesetzten Bedingungen als die erstere. Der Zerfall der Ammoniumsalze erfolgt um so leichter, je weniger negativ das Säureradical (X) ist; er wird durch Alkalien (Hydroxylionen) begünstigt und durch Säuren (Wasserstoffionen) gehemmt. Der Zerfall der Diazokörper wird umgekehrt in alkalischer Lösung (in Form der normalen Diazotate und der Diazoniumcarbonate) nicht begünstigt, denn nach meinen Untersuchungen spalten im Gegensatz zum leichten Zerfall des Ammoniumcarbonats die Diazoniumcarbonate viel unvollständiger und weniger glatt ihren Stickstoff ab, als die Diazoniumsalze starker Mineralsäuren. Auch hat, wie unten besonders deutlich gezeigt werden wird, die Anwesenheit starker Säuren auf die Diazospaltung keinerlei hemmenden Einfluss, während starke Säuren bekanntlich der Zersetzung der Ammoniumsalze entgegenwirken. Zweitens zersetzen

sich, worauf schon oben hingewiesen wurde, die Diazoniumsalze (mit scheinbarer Ausnahme der Diazohaloide, deren Verhalten bereits früher erklärt worden ist)¹⁾ überhaupt nicht direct in glatter Weise, sondern nur bei Gegenwart und unter activer Bethheiligung eines zweiten Stoffes (Wasser, Alkohol, Essigsäure, Kaliumcyanid, Kupferoxydulverbindungen u. s. w.). Drittens können sich derartige Diazoniumverbindungen, wie sie bei Annahme der »Diazoniumspaltung« durch die Natur ihrer Zersetzungsproducte gefordert werden müssten, unter den Reactionsbedingungen, unter welchen sie sich spalten, meist garnicht bilden. So würde man z. B. aus der Annahme, dass sich Diazoniumverbindungen als solche spalten, folgern müssen, dass sich beim Uebergange von Diazoniumchlorid durch Wasser in Phenol und durch Alkohol in Phenoläther aus dem Chlorid zuerst Diazoniumhydrat bezw. Diazoniumalkoholat bilde, und dass aus Ersterem Phenol, aus Letzterem Phenoläther entstände:



Diese Annahmen setzen eine, wenn auch vielleicht minimale und deshalb nicht direct nachweisbare, hydrolytische Spaltung der Diazoniumchloride in Diazoniumhydrate (bezw. Alkohole) und freie Salzsäure voraus — was ja an sich nicht von der Hand zu weisen wäre. Allein dann müsste, da die Hydrolyse von Salzen der Stärke der zugehörigen Basen umgekehrt proportional ist, die Phenolspaltung der Diazoniumsalze um so leichter verlaufen, je schwächer das zugehörige Diazoniumhydrat ist. Dies ist nun nach meinen und A. Engler's Messungen²⁾ der Affinitätsconstanten verschiedener Diazoniumbasen keineswegs der Fall; denn die Salze des schwachen Tribromdiazoniumhydrats liefern durch Wasser gar kein Tribromphenol, die Salze des äusserst starken, dem Natron vergleichbaren Pseudocumoldiazoniumhydrats besitzen, wie unten gezeigt werden wird, die grösste Zersetzungsgeschwindigkeit der Phenolspaltung. Ferner vollziehen sich die obigen beiden Reaktionen unter Bildung freier Salzsäure, ja auch schon, wenn Salzsäure von vornherein zugefügt wird. Wenn man nun annehmen wollte, dass Diazoniumsalze durch Wasser, wenn auch nur minimal, in Diazoniumhydrat und Salzsäure, durch Alkohol in Diazoniumalkoholat und Salzsäure gespalten würden, so müsste doch auch diese Hydrolyse, bezw. Alkoholyse durch die bei fortschreitender Zersetzung zunehmende Menge Salzsäure wie jede normale Hydrolyse immer mehr

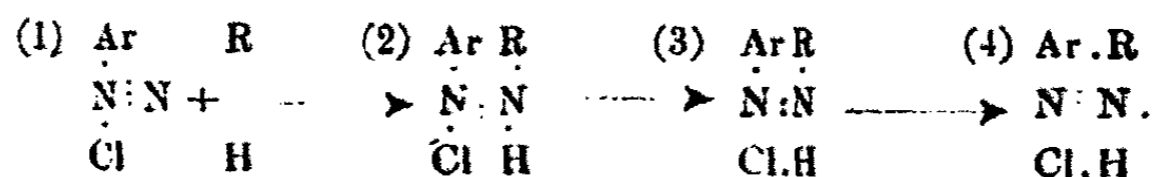
¹⁾ Diese Berichte 33, 2179.

²⁾ Diese Berichte 33, 2147.

zurückgedrängt und damit die Spaltung immer geringer werden — was nicht der Fall ist. Denn es wird unten nochmals bewiesen werden, dass die Bildung von Phenolen aus Diazoniumsalzen in wässriger Lösung, unabhängig von der Menge der Salzsäure, ein monomolekularer Process ist, dass sie also nur bei dem dissociirten, aber nicht hydrolysirten Diazoniumchlorid verläuft. — Aus alledem folgt meines Erachtens mit Nothwendigkeit, dass die Bildung von Phenolen aus wässrigen Diazoniumsalzlösungen nicht durch hydrolytische Spaltung und Zersetzung des dadurch gebildeten Diazoniumhydrats erklärt werden kann.

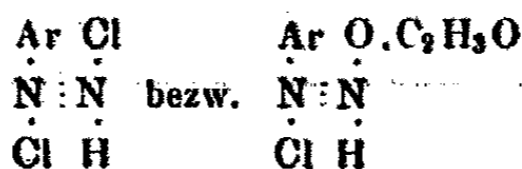
Ferner bleibt eine Reihe von Zersetzungen nach diesem Schema überhaupt unverständlich, so die Umsetzung von Diazoniumsalzen mit Alkoholen zu Stickstoff, Aldehyden und Kohlenwasserstoff; desgleichen auch die Mehrzahl der Sandmeyer'schen Reactionen u. a. m. Schwer verständlich bleibt es endlich bei Annahme einer directen Spaltung der Diazoniumsalze, dass diese Spaltungen gerade durch Anwesenheit eines zweiten Stoffs (Wasser, Alkohol, Eisessig, Cuprohaloide) erleichtert, bezw. ausschliesslich ermöglicht werden, dass dieser zweite Stoff sich in activer Weise an der Umsetzung betheiligt und dass viele dieser Spaltungen in zwei Richtungen verlaufen, also zwei Umsetzungsproducte liefern, also z. B. dass die oben erwähnte Umsetzung mit Alkoholen theils Kohlenwasserstoffe, theils Phenoläther bildet.

Diese Eigenthümlichkeiten, die durch Annahme einer directen Zersetzung der Diazoniumsalze theils nicht befriedigend erklärt werden können, theils direct zu Widersprüchen führen, werden verständlich durch die Annahme, dass die Diazoniumsalze vor ihrer Spaltung in sehr empfindliche Syndiazokörper übergehen, dass also die typische Diazospaltung nicht den Diazoniumsalzen, sondern den Syndiazokörpern zukommt, und damit gemäss dem Princip der intramolekularen Reaction räumlich benachbarter Gruppen, z. B. ähnlich dem Zerfall der Synaloxime in Säurenitrile und Wasser, verläuft. Hiernach wird also das Diazoniumsalz (1) zuerst ein Additionsproduct (2), dieses einen Syndiazokörper (3) und Letzterer endlich die totalen Zersetzungsproducte (4) bilden können:

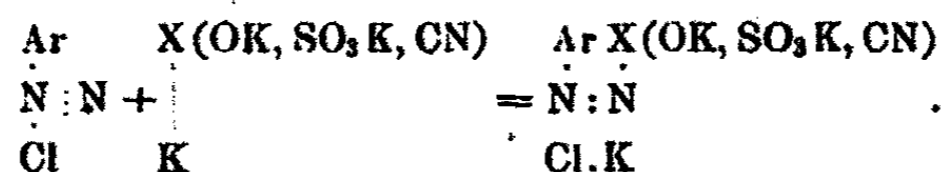


Diese Annahme lässt sich nur durch folgende Thatsachen stützen: Der zweite, dreiwertige Stickstoff der Diazoniumsalze besitzt in der That noch eine gewisse Fähigkeit zur Salzbildung, bezw. zur Addition. So habe ich, ähnlich den sauren Hydrazinsalzen, $\text{NH}_3\text{Cl} \cdot \text{NH}_3\text{Cl}$, auch die Existenz von sauren Diazoniumsalzen, $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}, \text{HCl}$, nach-

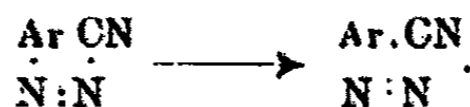
gewiesen¹⁾, ja auch von Additionsproducten mit Eisessig und Phenolen²⁾ — also von Stoffen, die sehr wohl auf den Typus



bezogen werden können, um so mehr, als analoge Additionsproducte beim Kalium- und Ammonium-Chlorid fehlen. Jedenfalls zeigt danach der zweite Stickstoff der Diazoniumsalze wirklich ein gewisses Additionsvermögen. So darf man auch annehmen, dass auch bei anderen Reactionen der Diazoniumsalze, z. B. mit Wasser oder Alkoholen, derartige Additionsproducte vorübergehend entstehen, um spontan in Syndiazokörper überzugehen. Und wenn ferner in den meisten Fällen auch das zweite Zwischenproduct, der Syndiazokörper, nicht gefasst werden kann, so muss doch zur Bekräftigung dieser Annahme daran erinnert werden, dass unter gewissen Bedingungen die Diazoniumsalze, nämlich durch Alkalien, Alkalisulfite und Alkalicyanide, thatsächlich in die sogen. normalen Diazotate, Diazosulfonate und Diazocyanide übergehen, von denen ich gezeigt habe, dass sie nicht Diazoniumverbindungen sein können, sondern dass sie »Pseudodiazoniumverbindungen«, d. i. Syndiazoverbindungen sein müssen, deren Bildung sich nur folgendermaassen veranschaulichen lässt:



Es mag ferner daran erinnert werden, dass gewisse dieser Synkörper, z. B. die Syndiazocyanide, besonders leicht, und zwar gerade auch im undissociirten Zustande, die typische Diazospaltung erfahren:



Deshalb ist die Annahme durchaus berechtigt, dass Diazoniumsalze auch mit anderen Stoffen, wie Wasser, Alkohol, Eisessig u. s. w., analog unter Bildung eines Syndiazokörpers reagiren — wenn auch vielleicht anfangs nur in geringer Menge; dass dieser Syndiazokörper spontan zersetzt wird, deshalb aus dem System herausfällt, wieder neu gebildet und wieder zerstört wird, und so schliesslich die totale Spaltung bewirkt.

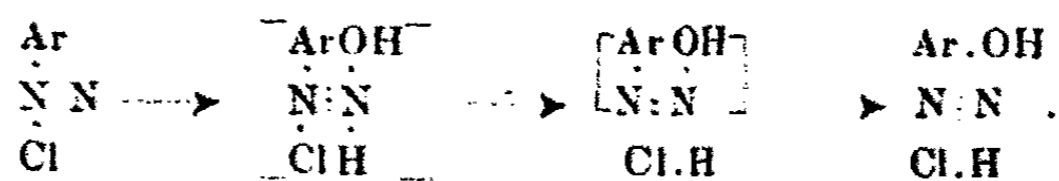
Diese Annahme und die obige Formulirung des Reactionsverlaufs sind nun aber nicht nur an sich wahrscheinlich, sondern sie werden auch ferner dadurch gestützt, dass sich nur auf diese Weise die typische

¹⁾ Diese Berichte 30, 1153.

²⁾ Diese Berichte 31, 2053.

Diazospaltung befriedigend erklären lässt. Letztere ist danach nicht, wie es die directe Spaltung der Diazoniumsalze sein müsste, dem Uebergange der Ammoniumsalze in Ammoniumderivate analog; sie verläuft deshalb unter ganz anderen Bedingungen und wird nicht durch dieselben Stoffe (z. B. durch starke Säure) beeinflusst, bzw. gehemmt wie jene. Sie muss danach sogar unter normalen Verhältnissen gerade nur unter activer Betheiligung eines zweiten Stoffes verlaufen; es tritt nicht die ursprüngliche, am fünfwerthigen Diazoniumstickstoff gebundene, sondern eine an dem zweiten, ursprünglich dreiwertigen Stickstoff vorübergehend fixirte Gruppe mit dem Benzolrest aus. So lässt sich damit endlich auch erklären, dass hierbei gerade solche Zersetzungsproducte entstehen, die sich aus Verbindungen vom Diazoniumtypus unter den Reactionsbedingungen überhaupt nicht bilden könnten.

Demnach ist beispielsweise der Uebergang in Phenole, unter Einklammerung der zwar nicht hier, wohl aber in anderen Fällen beobachteten Zwischenproducte, folgendermaassen zu formuliren:

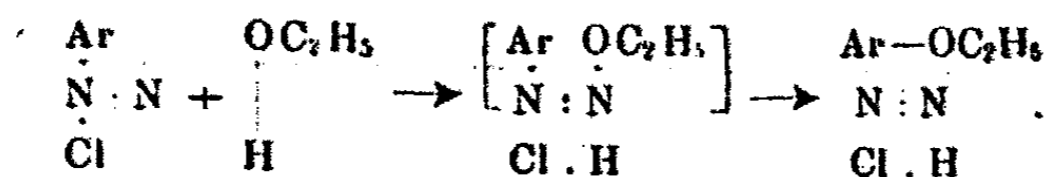


Diese Reaction beruht danach nicht auf einer spontanen Zersetzung von Diazoniumhydrat, das neben freier Salzsäure gar nicht entstehen kann, sondern von Syndiazohydrat. Ebenso wird die Bildung von Phenolacetaten und von Phenoläthern aus Diazoniumsalzen durch Eisessig und Alkohol nicht durch Zersetzung von Diazoniumacetat oder von Diazoniumalkoholat, sondern von Syndiazoacetat und Syndiazoäther bedingt werden.

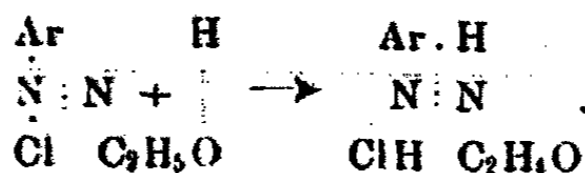
Ferner begreift man, dass bei geringem Ueberschuss des primär mit dem Diazoniumsalz reagirenden Stoffes auch der durch dessen Zersetzung frei werdende Stoff sich mit dem Salze analog umsetzen wird, also in obigem Beispiele der Chlorwasserstoff, womit sich die unter bestimmten Bedingungen auch beobachtete Bildung von Chlorbenzolen erklärt. Wenn sich aus Diazoniumsalzen und Jodiden unter gewissen Umständen besonders leicht Jodbenzole bilden, so dürfte dies daher kommen, dass gemäss meiner kürzlich publicirten Arbeit von allen Halogenen das Jod die relativ grösste Neigung hat, sich an die Syn-Stellung zu setzen, und die den wirklich existirenden Syndiazocyaniden entsprechenden Syndiazojodide zu bilden, die dann spontan in Stickstoff und Jodbenzole zerfallen.

Wenn endlich gewisse Stoffe, wie z. B. Alkohole, in zweierlei Sinne mit Diazoniumsalzen reagiren und hierbei z. Th. Phenoläther, z. Th. Aldehyde und Kohlenwasserstoffe bilden, so kann dies durch eine primäre Anlagerung bzw. Reaction in zweierlei Sinne erklärt werden, und zwar etwa folgendermaassen: Bei der Bildung von Phe-

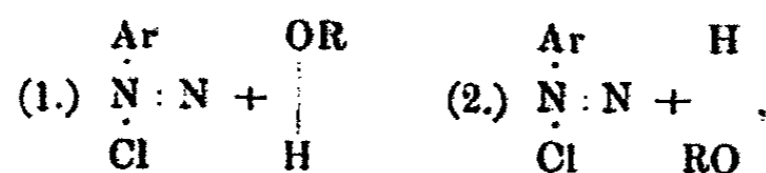
noläther aus Diazoniumsalzen wird der Alkohol analog dem Wasser fixirt werden und der primär entstehende Syndiazobenzoläther in Phenoläther übergehen.



Bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen könnte der Alkohol im umgekehrten Sinne so an das Diazoniumsalz treten (ohne dass es zur Bildung eines wirklichen Anlagerungsproductes zu kommen brauchte), dass der Hydroxylwasserstoff des Alkohols dem Benzolrest und die Gruppe OC_2H_5 , dem Chlor des Diazoniumsalzes benachbart wird, wonach der spontane Zerfall folgendermaassen verlaufen dürfte:



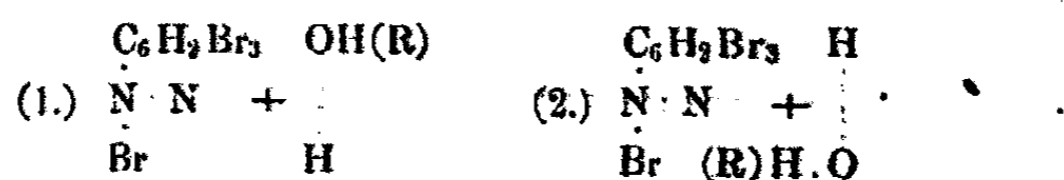
Danach wird also zwischen Diazoniumsalzen und den mit ihnen reagirenden Stoffen, besonders mit Verbindungen vom Wassertypus $\text{HO} \cdot \text{R}$ (Wasser, Essigsäure, Alkohol) eine Aneinanderlagerung, bezw. Annäherung in zweierlei Sinne möglich sein.



wobei Vorgang (1) ausschliesslich bei Wasser und Eisessig, theilweise auch bei Alkoholen auftritt und im weiteren Verlaufe Phenole, Phenolacetate und Phenoläther erzeugt, während Vorgang (2) nur dann eintritt, wenn R oxydirbar ist, also bei Alkoholen, und dann Kohlenwasserstoffe und Aldehyde bildet.

Diese Diazo-Spaltungen werden aber bekanntlich auch stark beeinflusst von der Natur der Diazoniumsalze; denn halogenisirte Diazoniumsalze werden mit zunehmender Zahl der Halogene gegen Wasser und Eisessig immer beständiger, sodass z. B. Tribromdiazoniumsalze selbst mit kochendem Wasser gar kein Tribromphenol erzeugen, während sie mit Alkohol selbst in wässriger Lösung sehr leicht in Halogenbenzole übergehen. Auch dies lässt sich wenigstens bis zu einem gewissen Grade erklären. Die an sich normale Anlagerung gemäss dem Vorgange (1) wird bei halogenisirten Diazoniumsalzen weniger begünstigt sein als die entgegengesetzte Annäherung nach Vorgang (2), da durch Letzteren die Halogenatome des Benzolkerns dem Wasserstoffatom der Verbindung $\text{HO} \cdot \text{R}$ besonders nahe kommen könnten. So wird also z. B. beim Tribromdiazoniumsalz die

Anlagerung (1), die zur Phenolspaltung führt, weniger begünstigt sein, als Anlagerung (2):



Diese hier begünstigte Anlagerung (2) widerstrebt aber der Diazospaltung in Phenole, weil alsdann in wässriger Lösung freie unterbromige Säure auftreten müsste; deshalb werden derartige Diazoniumsalze gegen Wasser sehr beständig sein, wie dies thatsächlich der Fall ist. Ist aber die sich anlagernde Substanz Alkohol, so kann eine Oxydation des Alkyls und damit der Zerfall in Halogenwasserstoff, Aldehyd, Stickstoff und Halogenbenzol erfolgen, wie dies in der That sehr leicht und mit zunehmender Halogenzahl immer leichter stattfindet.

Durch derartige Vorstellungen kann also die ohnedem ganz unverständliche Beständigkeit halogenisierter Diazoniumsalze gegen Wasser und umgekehrt ihre grosse Empfindlichkeit gegen Alkohole wenigstens bis zu einem gewissen Grade erklärt werden.

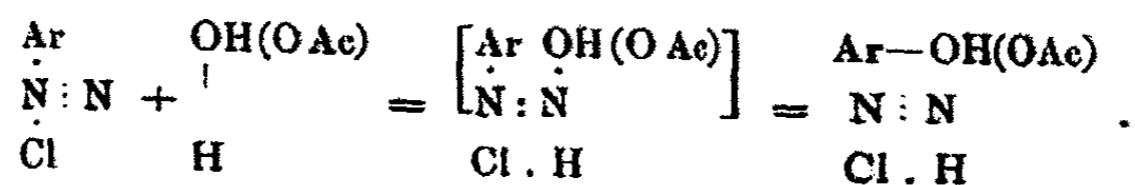
Dass aber bei dieser Zersetzung, wie auch bei den übrigen Diazospaltungen noch andere, vorläufig unbekannte Momente mitwirken, dass also in obigen Entwicklungen noch keine vollständige Erklärung aller einschlägigen Erscheinungen enthalten ist, dessen bin ich mir wohl bewusst. Trotzdem glaube ich, dass man nur auf Basis dieses ersten rationellen Erklärungsversuches dem vollen Verständniss der Diazospaltungen näher kommen kann, die man bisher nur empirisch zu formuliren vermochte.

In dem folgenden Abschnitt ist das experimentelle neue Material über die wichtigsten Diazospaltungen enthalten.

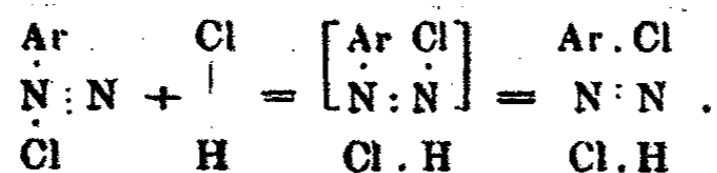
I. Spaltung der Diazoniumhaloide durch Wasser und Eisessig.

Der Verlauf dieser bekanntesten Diazospaltung in zweierlei Richtung lässt sich nach den vorausgehenden Entwicklungen folgendermaassen darstellen:

1. Hauptreaction. Primäre Bildung von Phenolen, bzw. von Phenolacetaten; zu erklären durch Bildung und spontanen Zerfall des Syndiazobenzolhydrats, bzw. des Syndiazobenzolacetats aus Diazoniumsalz:



2. Nebenreaction: Secundäre Bildung von Halogenbenzolen durch Reaction der durch den Hauptprocess gebildeten Halogenwasserstoffsäure auf das Diazoniumsalz; also zu erklären durch Bildung und spontanen Zerfall von Syndiazobenzolhaloïd:



A. In verdünnter wässriger Lösung vollzieht sich, wie schon durch zahllose qualitative Versuche angedeutet wird, die Hauptreaction der Phenolspaltung ausschliesslich und z. Th. sehr glatt. Die quantitativen Untersuchungen dieses Processes bei verschiedenen Diazoniumchloriden liessen sich annähernd, obgleich nicht genügend scharf, durch Titration der nach bestimmten Zeiten frei gewordenen Wasserstoffionen mit Methylorange, weit exacter jedoch, wie dies schon Muller und Hausser¹⁾ zur Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazosulfonsäuren bei höherer Temperatur gethan haben, durch Messung des nach bestimmten Zeiten entbundenen Stickstoffs ausführen.

Danach ist die Spaltung der Diazoniumsalze in wässriger Lösung in Phenole, Säure und Stickstoff ein monomolekularer Process, da sich die Geschwindigkeit-constante aus der bekannten Gleichung für Prozesse erster Ordnung

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

ergibt, die Menge des spaltend wirkenden und dadurch verschwindenden Wassers also in der stark verdünnten Lösung nicht in Betracht kommt. Ich konnte sogar im Gegensatz zu Muller und Hausser's Resultaten, nach welchen der auch nach ihren Versuchen ursprünglich monomolekulare Vorgang in späteren Stadien durch secundäre Zersetzungen und namentlich schon bei höheren Concentrationen als $v = 1000$ (vielleicht in Folge der höheren Versuchstemperatur), gestört wurde, feststellen, dass die Diazoniumchloride bei den viel stärkeren Concentrationen $v = 100$ und sogar $v = 20$ bei 25° ziemlich glatt gemäss obiger Gleichung zersetzt wurden.

Vor Allem lässt sich ein Einfluss der Salzsäure auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Phenolbildung in Diazoniumchloridlösungen innerhalb der obigen Verdünnungsgrenzen weder in beschleunigendem, noch in hemmendem Sinne nachweisen; dies wurde schon dadurch wahrscheinlich gemacht, dass bei dem Prozesse, bei dem doch Salzsäure frei wird, die Geschwindigkeit der Zersetzung constant

¹⁾ Compt. rend. 114, 549, 760 u. 1438.

bleibt. Aber dieselbe wurde auch ebenso wenig verändert, wenn der wässrigen Diazoniumchloridlösung von vornherein Salzsäure zugefügt wurde, wie z. B. an Messungen in einer $\frac{1}{100}$ -Normallösung von ($1 \text{ C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} + 5 \text{ HCl}$) bewiesen wurde. Wasserstoffionen beschleunigen also die Diazospaltungen nicht, wie so viele andere Prozesse, katalytisch; der bisweilen beobachtete, günstige Einfluss überschüssiger Säure auf die Ausbeute an Phenolen aus Diazosalzen kann also nicht den Process an sich begünstigen, sondern ist wohl nur als eine Schutzwirkung gegenüber dem Eintritt secundärer Zersetzungen zu betrachten. Aber auch umgekehrt wirkt die Salzsäure nicht hemmend auf die Phenolspaltung. Dass hierdurch die Annahme einer hydrolytischen Spaltung des Diazoniumsalzes und eines Zerfalls von Diazoniumhydrat in Stickstoff und Phenol ausgeschlossen wird, ist schon im allgemeinen Theil entwickelt worden.

Dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze in wässriger Lösung sehr verschieden gross sein würde, liess sich schon aus der bekannten Thatsache schliessen, dass die Diazoniumsalze an sich und auch gegen Wasser sehr verschiedene Beständigkeit zeigen. Trotzdem haben die quantitativen Bestimmungen der Geschwindigkeitsconstanten bisweilen geradezu enorme Unterschiede bei nur geringer Aenderung der Constitution ergeben. So ist z. B. gegenüber der recht erheblichen Zersetzungsgeschwindigkeit des gewöhnlichen Benzoldiazoniumchlorids diese Grösse in wässriger Lösung durch Einführung eines einzigen Bromatoms äusserst klein, durch Einführung von Methoxyl in die Parastellung geradezu verschwindend klein geworden, sodass die Unterschiede in der Tendenz zur Phenolspaltung sich nur aus diesem Grunde nicht in Zahlen angeben lassen; jedenfalls sind sie äusserst gross, sodass sich hier die constitutiven Einflüsse sogar noch stärker äussern, als bei den Affinitätsconstanten. Eine Regelmässigkeit zwischen Constitution und Zersetzungsgeschwindigkeit der Phenolspaltung zeigt sich insofern unverkennbar, als entsprechend dem bereits bekannten qualitativen Verhalten, durch Einführung negativer Gruppen in den Benzolrest diese Zersetzungsgeschwindigkeit in wässriger Lösung — im Gegensatz zur zunehmenden Zerfallsgeschwindigkeit derselben Diazobalöide im festen Zustande in Stickstoff und Halogenbenzole — successive vermindert wird, also bei den Tribromdiazoniumsalzen ihr Maximum erreicht, die in wässriger Lösung bei mittleren Temperaturen unbegrenzt lange haltbar sind und selbst beim Kochen nur sehr langsam unter Bildung von Harzen, nicht aber von Tribromphenol zerstört werden. Auf die oben gegebene plausible Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens sei an dieser Stelle nochmals hingewiesen.

Wenn nun aber auch negative Gruppen im Benzolrest die Phenolspaltung hemmen und schliesslich ganz verhindern, so darf man doch

nicht daraus, dass dieselben Gruppen bekanntlich die Stärke der Diazoniumhydrate vermindern, auf einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitsconstante der Phenolbildung der Diazoniumsalze und der Affinitätsconstante der zugehörigen Diazoniumhydrate schliessen. Dass gar keine Beziehungen zwischen diesen beiden Grössen bestehen, zeigt sich wohl am schärfsten dadurch, dass zwar Anisol- und Pseudocumol-Diazoniumhydrat beide gleich stark, und zwar annähernd so stark wie die Alkalien sind, dass aber Anisoldiazoniumchlorid in wässriger Lösung das stabilste aller Diazosalze ist, während umgekehrt Pseudocumoldiazoniumchlorid mit einer alle anderen Salze übertreffenden Zersetzungsgeschwindigkeit in das zugehörige Phenol übergeht.

B. Die Zersetzung der Diazoniumchloride in sehr concentrirter Lösung, bezw. durch bestimmte geringe Mengen Wasser, wird, wie zu erwarten, um so mehr durch die Nebenreaction der Bildung von Halogenbenzolen beeinflusst, je geringer die Wassermenge ist. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde der nach der obigen Gleichung (1) zerfallene Antheil des Diazoniumsalzes auch hier durch Titration des gebildeten Halogenwasserstoffs, der nach der obigen Gleichung (2) in Halogenbenzol verwandelte Antheil meist durch Differenz, bisweilen aber auch durch annähernde Bestimmung des Halogenderivats, z. B. in der Pseudocumolreihe, ermittelt. Hiernach wurden 1 Mol. gewöhnliches Diazoniumchlorid, bezw. Pseudocumoldiazoniumchlorid durch 1–3 Mol. Wasser etwa zur knappen Hälfte in Phenole, zur reichlichen Hälfte in Chlorbenzol, bezw. Chlorpseudocumol verwandelt. Bei zunehmender Wassermenge nahm natürlich auch die Zersetzung in Phenol zu, sodass z. B. durch etwa 10 Mol. Wasser schon etwa 70 pCt. Phenol gebildet werden. Dass auch diese Zersetzung je nach der Natur des Diazoniumsalzes variiert, und die halogenreichen Diazoniumhaloide der Phenolspaltung fast völlig widerstehen, ist wohl selbstverständlich.

Die Zersetzung der Diazoniumchloride durch Eisessig ergab bei ihrem annähernd quantitativen Studium ein ganz ähnliches Bild. Sie verläuft aber langsamer als die Wasserspaltung, und musste daher meist durch Erwärmen vollendet werden. Die Menge des nach der Hauptreaction gebildeten Phenolacetats überwiegt die des unter gleichen Bedingungen durch Wasser gebildeten Phenols, sodass z. B. aus gewöhnlichem Diazoniumchlorid durch 1 Mol. Eisessig rund 57 pCt. Phenolacetat, durch 2 Mol. Eisessig rund 66 pCt. und durch 10 Mol. rund 75 pCt. Phenolacetat entstanden waren, während der Rest Chlorbenzol war. Wenn man die Nebenreaction (Diazoniumchlorid und Chlorwasserstoff) durch Zusatz von Natriumacetat, also Bindung der freien Salzsäure, hindert, so wird fast nur Phenolacetat und fast gar kein Halogenbenzol gebildet.

Experimentelles.

A. Zersetzung von Diazoniumhaloïden in verdünnt-wässriger Lösung.

(Nach Versuchen des Hrn. Dr. G. Osswald.)

Versuchsordnung: Feste, neutral reagierende und im Exsiccator getrocknete Diazoniumchloride wurden in abgewogener Menge mit Wasser von bestimmter Temperatur (meist 25°) zu bestimmten Volumina (meist $v = 20$ oder $v = 100$) aufgelöst. Der Procentgehalt der Lösung an Chlorid wurde bisweilen nochmals durch Titration des Chlors controllirt, bezw. corrigirt, sicherer aber aus dem Volum des nach vollendeter Zersetzung erhaltenen Stickstoffs ermittelt. Die nur in einigen Fällen zur Ermittlung der Zersetzungsgeschwindigkeit anwendbare Titrationsmethode bestand in Herausnahme bestimmter Volumina aus der bei 25° gehaltenen Flüssigkeit zu bestimmten Zeiten und Ermittlung der alsdann gebildeten Salzsäure (Wasserstoffionen) durch Zusatz von etwas Methylorange (andere Indicatoren werden durch die Diazolösung noch rascher zerstört) und danach durch möglichst raschen Zusatz von $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ -Normal-Natron oder -Baryt bis zum Farbumschlag. Dieser Umschlag war auch unter diesen Bedingungen theils wegen Einwirkung des Diazosalzes auf den Indicator, theils wegen der bisweilen eintretenden Gelbfärbung der Diazolösung nie ganz scharf zu erkennen; durch Vornahme der Titration bei 0°, sowie durch Tüpfeln konnte dieser Fehler meist etwas verringert, nie aber völlig eliminirt werden.

Nach der genaueren und stets anwendbaren Methode, die Zersetzungsgeschwindigkeit durch Messung des jeweils entbundenen Stickstoffvolums zu bestimmen, wurde die in einem 100-ccm Kölbchen bei 25° hergestellte und bis zur Marke reichende Lösung im Thermostaten mittels Capillarrohrs mit einem Nitrometer verbunden, und vor jeder Ablesung einige an den Gefässwandungen adhärirende Gasblasen durch Klopfen abgelöst, wodurch sich das Volum ein wenig vermehrte. Hierbei wurde die nach der Armirung des Apparates vorhandene Zeit als Null gesetzt; sie betrug 3—4 Minuten vom Augenblick der Lösung des Salzes an gerechnet. Um die zuletzt sehr langsam verlaufende Reaction zu vollenden und damit zur Constanz des Stickstoffvolums zu gelangen (das zur Berechnung erforderlich war), wurde das Kölbchen so lange und so oft in heisses Wasser getaucht, bis nach eingetretenem Temperaturlausgleich bei 25° das Gasvolum sich nicht mehr vermehrte. Aus diesem Volum wurde die active Menge a des bei $t = 0$ vorhandenen Diazoniumsalzes berechnet. Der nach dieser genauesten volumetrischen Gehaltsbestimmung ermittelte Procentgehalt wich von dem durch Titration des Chlors oder durch directe Wägung berechneten Gehalte meist nur um etwa $\frac{1}{2}$ pCt. selten um mehr als 1 pCt. ab. In den folgenden Tabellen

bedeutet a die im Liter gelöste Menge des Diazoniumsalzes in Grammen, x die durch die Phenolspaltung nach t Minuten zerstörte Menge des Salzes, C die nach der Gleichung $c = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$, also mit Briggschen, nicht mit natürlichen Logarithmen berechnete Constante der Zersetzungsgeschwindigkeit.

1. Benzoldiazoniumchlorid + Wasser.

Die wässrige Lösung des Salzes ist bei 0° sehr haltbar; nach etwa drei Tagen war noch nicht einmal 1 pCt. zersetzt. Bei 25° verläuft die Zersetzung rascher; jedoch ergaben sich durch die Titrationmethode aus den oben angeführten Gründen meist ziemlich stark und unregelmässig schwankende Constanten. Ich führe von zahlreichen Versuchen nur den besten an. Titration mit $\frac{1}{1000}$ - n -Natronlauge bei 0° , Indicator Methylorange.

| a = 1.905. t = 25°. v = 75. | | | | |
|-----------------------------|--------|--------|---------|-------------|
| t (Minuten) | x | a - x | C | C im Mittel |
| 150 | 0.4448 | 1.4607 | 0.00064 | 0.00066 |
| 220 | 0.4893 | 1.4157 | 0.00059 | |
| 260 | 0.5736 | 1.3314 | 0.00060 | |
| 340 | 0.7929 | 1.1121 | 0.00069 | |
| 400 | 0.9954 | 0.9096 | 0.00080 | |

Die genauere, volumetrische Methode hat nur den Nachtheil, dass sie anfangs viel zu kleine, aber mit der Zeit steigende und schliesslich constante Werthe für C liefert, wie die folgenden Tabellen zweier unabhängig von einander angestellter Versuche sehr deutlich zeigen. Die Erklärung hierfür liegt zweifellos daran, dass das Lösungsmittel anfangs noch nicht mit Stickstoff gesättigt ist, bezw. dass das Gas erst aus einer etwas übersättigten Lösung entbunden wird. Deshalb sind zur Berechnung des Mittels von C diese sicher zu kleinen Anfangswerthe ausgeschaltet.

| 1. Versuch. | | | | |
|-----------------------------|--------|--------|---------|-------------|
| a = 1.662. t = 25°. v = 85. | | | | |
| t (Minuten) | x | a - x | C | C im Mittel |
| 60 | 0.0835 | 1.5786 | 0.00037 | 0.00072 |
| 86 | 0.1448 | 1.5173 | 0.00046 | |
| 119 | 0.2199 | 1.4422 | 0.00052 | |
| 152 | 0.2951 | 1.3670 | 0.00056 | |
| 189 | 0.3786 | 1.2835 | 0.00059 | |
| 213 | 0.4343 | 1.2278 | 0.00062 | |
| 363 | 0.6345 | 0.9772 | 0.00069 | |
| 363 | 0.7350 | 0.9271 | 0.00070 | |
| 426 | 0.8352 | 0.8269 | 0.00071 | |
| 474 | 0.9132 | 0.7489 | 0.00073 | |
| 529 | 0.9855 | 0.6766 | 0.00074 | |
| 569 | 1.0245 | 0.6376 | 0.00073 | |

2. Versuch.

| t (Minuten) | a = 1.256. t = 25°. v = 112. | | | C im Mittel |
|-------------|------------------------------------|--------|---------|-------------|
| | x | a - x | C | |
| 60 | 0.0552 | 1.2025 | 0.00032 | 0.00064 |
| 87 | 0.0939 | 1.1638 | 0.00039 | |
| 139 | 0.1712 | 1.0865 | 0.00046 | |
| 175 | 0.2292 | 1.0285 | 0.00050 | |
| 200 | 0.2706 | 0.9871 | 0.00053 | |
| 226 | 0.3208 | 0.9374 | 0.00056 | |
| 341 | 0.4860 | 0.7717 | 0.00062 | |
| 361 | 0.5247 | 0.7330 | 0.00065 | |
| 396 | 0.5523 | 0.7054 | 0.00063 | |
| 445 | 0.6075 | 0.6502 | 0.00064 | |
| 470 | 0.6352 | 0.6225 | 0.00065 | |
| 496 | 0.6573 | 0.6004 | 0.00065 | |

Dass in der That das langsame Anwachsen und Constantwerden von C auf anfangs vorhandene Absorption von Stickstoff durch das Wasser zurückzuführen ist, beweist der dritte Versuch, bei welchem zum Lösen des Diazoniumsalzes die vom vorherigen Versuch herführende Lösung, die also mit Stickstoff gesättigt war und zugleich noch freie Salzsäure und Phenol enthielt, verwandt wurde. Hierbei wurde C fast von Anfang an constant; die a priori vorhandene Salzsäure zeigte sich erwartungsgemäss ohne Einfluss auf die Zersetzungsgeschwindigkeit.

3. Versuch.

| t (Minuten) | a = 3.847. t = 25°. v = 36.5. | | | Mittel |
|-------------|-------------------------------------|--------|---------|---------|
| | x | a - x | C | |
| 90 | 0.4913 | 3.3552 | 0.00066 | 0.00070 |
| 120 | 0.7146 | 3.1319 | 0.00074 | |
| 147 | 0.8486 | 2.9979 | 0.00074 | |
| 152 | 0.8709 | 2.9756 | 0.00073 | |
| 180 | 0.9938 | 2.8527 | 0.00072 | |
| 206 | 1.0943 | 2.7522 | 0.00071 | |
| 231 | 1.1836 | 2.6629 | 0.00069 | |
| 258 | 1.2841 | 2.5624 | 0.00068 | |

Danach beträgt die Zersetzungsgeschwindigkeit des gewöhnlichen Benzoldiazoniumchlorids bei 25° im Mittel aus obigen 4 Versuchsreihen 0.00068.

2. *p*-Toluoldiazoniumchlorid + Wasser.

Das Salz war viel schwieriger und langsamer trocken zu erhalten als das Benzolsalz. Der Gehalt der wässrigen Lösung sowie die zersetzte Menge wurden nach der volumetrischen Methode ermittelt. Aus der grossen Zahl der Einzelbestimmungen sind verschiedene in

der folgenden Tabelle nicht aufgenommen. Auch hier sind die Anfangswerte aus dem oben angegebenen Grunde zu klein.

| t (Minuten) | a = 1.980. t = 25°. v = 78. | | | Mittel |
|-------------|-----------------------------------|--------|----------|----------|
| | x | a - x | C | |
| 139 | 0.0244 | 1.9557 | 0.000039 | 0.000081 |
| 192 | 0.0611 | 1.9190 | 0.000071 | |
| 315 | 0.1099 | 1.8702 | 0.000078 | |
| 376 | 0.1344 | 1.8457 | 0.000081 | |
| 434 | 0.1527 | 1.8274 | 0.000080 | |
| 503 | 0.1882 | 1.7969 | 0.000084 | |
| 550 | 0.1954 | 1.7847 | 0.000082 | |
| 2976 | 0.8061 | 1.1740 | 0.000076 | |
| 3341 | 0.9038 | 1.0763 | 0.000079 | |
| 4286 | 1.1115 | 0.8686 | 0.000083 | |
| 4429 | 1.1359 | 0.8442 | 0.000084 | |
| 4631 | 1.1725 | 0.8076 | 0.000084 | |
| 4806 | 1.2092 | 0.7709 | 0.000085 | |

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoldiazoniumchlorids bei 25° ist also rund 8 mal so gross, als die des *p*-Toluolsalzes; Letzteres ist also etwa 8-mal so beständig in wässriger Lösung.

3. *p*-Bromdiazoniumchlorid + Wasser

verändert sich bei 25° so minimal, dass erst nach tagelangem Stehen eine sehr geringe Menge freier Säure durch Titration nachzuweisen war; gefunden wurde beispielsweise in $\frac{1}{20}$ -n.-Lösung bei der Titration innerhalb etwa 24 Stunden:

| | nach 1 Tag | nach 2 Tagen | nach 3 Tagen | nach 4 Tagen |
|-----------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| Freie Salzsäure | 0.13 ccm | 0.25 ccm | 0.3 ccm | 0.5 ccm |

Da hier die Versuchsfehler ausserordentlich in das Gewicht fallen, wurde auf Berechnung der Zersetzungsgeschwindigkeit verzichtet; dieselbe muss jedenfalls ausserordentlich gering sein.

4. Anisoldiazoniumchlorid + Wasser

bildet ein noch stabileres System, das erst nach etwa 6 Tagen ausser deutlicher Gelbfärbung Spuren von beginnender saurer Reaction zeigte. Das Chlorid des äusserst starken, dem Natron vergleichbaren Anisoldiazoniums ist also hinsichtlich Zersetzlichkeit dem Chlorid des ziemlich schwachen Bromdiazoniums verwandt.

Als weiterer Beweis, dass die Zersetzlichkeit wässriger Diazoniumsalzlösungen mit der Stärke der Diazoniumbasen nicht zusammenhängt, dient das Verhalten des Pseudocumoldiazoniumchlorids, das trotz der ausserordentlichen Stärke des Pseudocumoldiazoniumhydrats alle anderen Diazoniumsalze an Zersetzlichkeit übertrifft.

5. Pseudocumoldiazoniumchlorid + Wasser.

Das schon in festem Zustand sehr zersetzliche und deshalb in trockenem Zustand nicht exact abwägbar Salz löste sich schon nicht mehr völlig klar in Wasser. Der Gehalt der Lösung wurde theils durch Titration des Gesamthalogens, theils durch Messung des nach totaler Zersetzung entbundenen Stickstoffs ermittelt. Auffallend ist die stets beobachtete Erscheinung, dass die Lösung erst völlig farblos war, während der Zersetzung gelblich wurde und nach vollendeter Zersetzung zwar durch Cumenol getrübt, im Uebrigen aber wieder farblos geworden war. Wegen der grossen Zersetzlichkeit sind die Anfangswerthe besonders unsicher, da die Zeitfehler hierbei erheblich in das Gewicht fallen. Zwei Titrationsversuche mit $\frac{1}{10}$ -n.-Natron und Methylorange bei 0° ergaben unter Ausschaltung der zu kleinen Anfangswerthe:

| 1. Versuch. | | | | |
|-------------------------------------|--------|--------|-------------|----------|
| a = 9.041. t = 25°. v = 20.2. | | | | |
| t (Minuten) | x | a - x | C | Mittel |
| 80 | 5.2055 | 3.8358 | 0.00465 | } 0.0044 |
| 100 | 5.8150 | 3.1963 | 0.00452 | |
| 120 | 5.8450 | 3.1963 | 0.00376 (?) | |
| 140 | 6.2407 | 2.1006 | 0.00453 | |

| 2. Versuch. | | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|----------|
| a = 1.665. t = 25°. v = 112. | | | | |
| t (Minuten) | x | a - x | C | Mittel |
| 50 | 0.6502 | 0.9844 | 0.0044 | } 0.0044 |
| 60 | 0.7306 | 0.9040 | 0.0043 | |
| 70 | 0.7890 | 0.8456 | 0.0041 | |
| 80 | 0.8694 | 0.7652 | 0.0041 | |
| 90 | 0.9717 | 0.6629 | 0.0044 | |
| 190 | 1.4174 | 0.2172 | 0.0046 | |
| 220 | 1.4758 | 0.1588 | 0.0046 | |
| 245 | 1.5270 | 0.1076 | 0.0048 | |
| 293 | 1.5416 | 0.0930 | 0.0042 | |

Bei Anwendung der volumetrischen Methode entwickeln sich schon während des Montirens des Apparates bei 25° ziemlich viele Stickstoffblasen. Deshalb wurde statt der wirklichen (schwer zu bestimmenden) Anfangszeit von einer willkürlichen Zeit an gerechnet, indem das bei einer bestimmten Zeit im Nitrometer vorhandene Stickstoffvolum = 0 gesetzt, die Zeit erst von da gezählt und x aus der Volumzunahme berechnet wurde. Aus dem Endvolum des Stickstoffs nach vollendeter Zersetzung wurde alsdann a und schliesslich C ermittelt.

1. Versuch.

| t (Minuten) | a = 2.654. t = 25°. v = 69. | | | Mittel |
|-------------|-----------------------------|--------|--------|--------|
| | x | a - x | C | |
| 162 | 1.1750 | 1.4787 | 0.0080 | 0.0080 |
| 198 | 1.4696 | 1.1841 | 0.0031 | |
| 226 | 1.6892 | 2.0145 | 0.0030 | |
| 250 | 1.8133 | 0.8404 | 0.0029 | |
| 266 | 1.9293 | 0.7244 | 0.0028 | |

2. Versuch.

| t (Minuten) | a = 1.718. t = 25°. v = 106. | | | Mittel |
|-------------|------------------------------|--------|--------|--------|
| | x | a - x | C | |
| 24 | 0.2666 | 1.7175 | 0.0031 | 0.0082 |
| 139 | 1.0958 | 1.4609 | 0.0032 | |
| 168 | 1.2250 | 0.6222 | 0.0032 | |
| 223 | 1.4124 | 0.4925 | 0.0034 | |
| 243 | 1.4268 | 0.3051 | 0.0032 | |
| 280 | 1.4772 | 0.2906 | 0.0031 | |
| 310 | 1.5132 | 0.2403 | 0.0031 | |

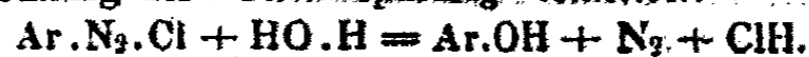
Das Mittel aus den beiden unter einander gut stimmenden Titrationsversuchen ist $C = 0.0044$, das aus den unter einander ebenso gut stimmenden Volumversuchen ist $C = 0.0031$. Die Differenz wird in den Fehlern der Methode zu suchen sein, und zwar wohl eher in der Ersteren. Nimmt man $C = 0.0031$ als richtig an, so erfährt danach Pseudocumoldiazoniumchlorid 4–5-mal rascher, als gewöhnliches Benzoldiazoniumchlorid und rund 40-mal rascher als Paratoluoldiazoniumchlorid in wässriger Lösung die Phenolspaltung.

B. Zersetzung von Diazoniumhaloïden mit kleinen Mengen Wasser (und Eisessig).

(Nach Versuchen des Hrn. Dr. W. Semple.)

Versuchsordnung. Die neutral reagirenden, durch Titration des Halogens auf eventuellen Wassergehalt untersuchten Diazohaloïde wurden in kleinen Kölbchen abgewogen und bei 0° mit bestimmten kleinen Mengen Wasser möglichst genau in molekularen Verhältnissen bei 0° versetzt, wobei zum Zwecke gleichmässiger Durchfeuchtung bisweilen etwas Aether hinzugefügt wurde. Hierauf wurde der Kolben mit einem etwas Wasser enthaltenden U-Rohr verbunden und so lange bei Tagstemperatur sich selbst überlassen, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, worauf schliesslich zur Sicherheit noch kurze Zeit gelinde erwärmt wurde. Der bisweilen gelbe bis braune Inhalt des Kölbchens wurde alsdann sammt dem des U-Rohres mit Wasser und Aether in einen Scheidetrichter übergespült, und nach Abtrennen der farblosen, wässrigen Schicht, die ätherische, meist gefärbte Lösung bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausge-

schüttelt. In den gesammten wässrigen Ausschüttelungen wurde die freie Halogenwasserstoffsäure meist mit Barytwasser und Methylorange, bisweilen auch nach Volhard bestimmt, und dadurch zugleich der Umfang der »Phenolspaltung« ermittelt:



Die Versuche, das in der ätherischen Schicht neben dem Phenol und geringen Mengen dunkelfarbiger, complicirter Zersetzungsproducte enthaltene Halogenbenzol zu bestimmen, ergaben in der Regel aus begreiflichen Gründen (Flüchtigkeit der Halogenbenzole schon mit Aetherdämpfen, schwierige Zersetzung mit Natrium u. s. w.) unbefriedigende Resultate, sodass man sich meist damit begnügte, den Umfang der »Halogenspaltung« $\text{Ar.N}_2.\text{Cl} = \text{Ar.Cl} + \text{N}_2$ aus der Differenz zwischen der Menge der ursprünglich vorhandenen und der nach vollendeter Zersetzung noch vorhandenen Halogenionen annähernd zu ermitteln. So wurde nach diesem allerdings ziemlich rohen Verfahren gefunden:

1 Benzoldiazoniumchlorid + 1—5 Mol. H_2O :

| | | | | | | |
|---|---|----------------------|---|----------------------------------|---|----------------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{Cl}$ | + | H_2O | = | $\text{C}_6\text{H}_5.\text{OH}$ | + | $\text{C}_6\text{H}_5.\text{Cl}$ |
| 1.793 g | | 0.27 g = ca. 1 Mol. | | ca. 42 pCt. | | ca. 58 pCt. |
| 2.172 » | | 0.28 » 1 » | | » 46 » | | » 54 » |
| 2.626 » | | 0.60 » 2.5 » | | » 49 » | | » 51 » |
| 1.383 » | | 1.00 » 5 » | | » 54 » | | » 46 » |

Wie man sieht, stimmen die Versuchsreihen mit annähernd gleichen Wassermengen nur annähernd überein, was theils an der sicher verbesserungsbedürftigen Methode, theils auch an Temperaturschwankungen während der Versuchszeit liegen wird. Trotzdem zeigt sich die wesentliche Erscheinung deutlich; Diazoniumchlorid wird durch 1—2 Mol. Wasser noch nicht einmal zur Hälfte in Phenol zersetzt, sondern zum grösseren Theil in Chlorbenzol umgewandelt, wohl deshalb, weil das noch vorhandene Wasser durch die gebildete Salzsäure gebunden und somit wirkungslos gemacht wird.

Benzoldiazoniumbromid + 1 Mol. H_2O

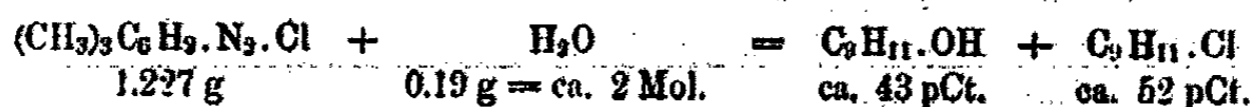
ergab bei zwei analog. aber unabhängig von einander ausgeführten Versuchen:

| | | | | | | |
|---|---|----------------------|---|----------------------------------|---|----------------------------------|
| $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{Br}$ | + | H_2O | = | $\text{C}_6\text{H}_5.\text{OH}$ | + | $\text{C}_6\text{H}_5.\text{Br}$ |
| 3.134 g | | 0.39 g = ca. 1 Mol. | | ca. 40 pCt. | | ca. 60 pCt. |
| 3.013 » | | 0.32 » 1 » | | » 38 » | | » 62 » |

Auch hier ist also weniger als die Hälfte Phenol gebildet worden; die Menge desselben, die beim Chlorid 42—46 pCt. betrug, ist beim Bromid sogar auf rund 39 pCt. gesunken, was wohl damit zusammenhängt, dass Diazobromide wegen ihrer etwas grösseren Neigung zur Bildung von Synkörpern, auch etwas leichter in Stickstoff und Brombenzol zerfallen, als die Chloride.

Pseudocumoldiazoniumhaloride zersetzen sich erheblich rascher und glatter; versetzt man z. B. das Chlorid mit einigen Tropfen Wasser, so ist es nach kurzer Zeit vollständig zu einem rein weissen Gemisch von Chlorcumol und Cumenol zersetzt, das sich völlig in Aether löste und aus der alkalischen Ausschüttelung beim Ansäuern sofort reines Cumenol, im Rückstande reines Chlorcumol ergab. Wegen der glatten Umsetzung wurde hier auch die Menge des Letzteren annähernd bestimmt, indem nach vollendeter Zersetzung und Titration der entstandenen Salzsäure in der wässrigen Schicht die ätherische Schicht mit Natriumdraht und Alkohol am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht wurde. Das hierdurch eliminierte Chlor des Chlorcumols wurde nach Volhard titriert.

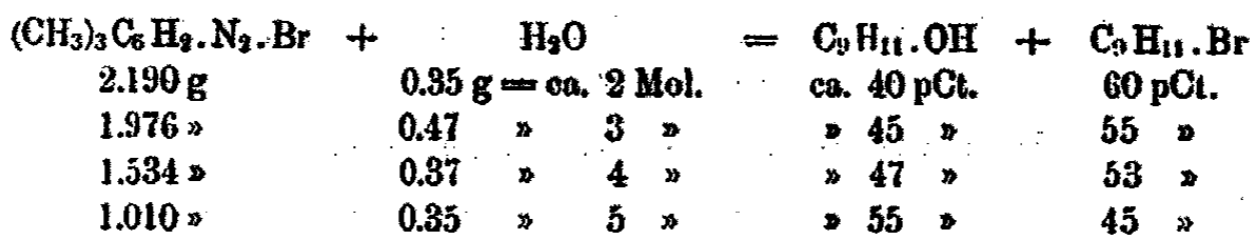
Diese directe Bestimmung ergab:



Der Verlust von ca. 5 pCt. dürfte durch partielle Löslichkeit des Chlorcumols in der mit Aether gesättigten wässrigen Schicht oder auch durch Unzersetzbleiben einer geringen Menge bei der Behandlung mit Natrium erklärt werden.

Ein zweiter, aber mit 3 Mol. Wasser angestellter Versuch (1.585 g Salz + 0.45 g Wasser) ergab durch Titration der Salzsäure, dass 48 pCt. Pseudocumenol gebildet worden waren.

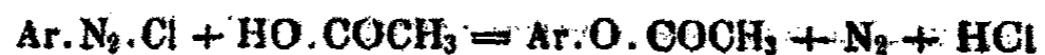
Pseudocumoldiazoniumbromid lässt sich ohne schon beginnende Zersetzung schwer trocken erhalten, weshalb das neutral reagirende, mit Alkohol und Aether gewaschene und dann abgepresste Salz noch etwas feucht durch Titration auf seinen Gehalt untersucht und die meist einige Procente betragende Differenz als Wasser in Rechnung gezogen wurde. So ergab sich:



Bei dem letzteren Versuch wurde auch die Menge des Bromcumols in der oben angegebenen Weise direct bestimmt und zu 43 pCt. gefunden, also in befriedigender Uebereinstimmung mit den in der Tabelle enthaltenen, durch Differenz berechneten 45 pCt.

Die Zersetzung von Diazoniumsalzen durch Eisessig wurde in analoger Weise mit reinen Chloriden, bezw. Bromiden und wasserfreiem Eisessig in dem oben skizzirten Apparate studirt; sie vollzog sich indess erheblich langsamer als durch Wasser, sodass stets, als nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erwärmt wurde, sich noch Stickstoff entwickelte. Alsdann wurde nach

Zusatz von Wasser und Aether in der wässrigen Schicht die freie Halogenwasserstoffsäure titirt und aus deren Menge die des nach der Gleichung



gebildeten Phenolacetats berechnet, während die Differenz als Halogenbenzol angesehen wurde.

Auch hier haben die so erhaltenen Zahlen natürlich nur annähernd quantitative Bedeutung.

Benzoldiazoniumchlorid + (1–10 Mol.) Eisessig.

| | $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{Cl}$ | + | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | = | Phenolacetat | + | Chlorbenzol |
|-----|---|---|----------------------------------|---|--------------|---|-------------|
| 1. | 0.3689 g | | 0.16 g = ca. 1 Mol. | | ca. 57 pCt. | | ca. 43 pCt. |
| 2a. | 0.8710 » | | 0.74 » 2 » | | » 66 » | | » 34 » |
| 2b. | 0.4900 » | | 0.42 » 2 » | | » 66 » | | » 34 » |
| 3. | 0.4164 » | | 0.54 » 3 » | | » 71 » | | » 29 » |
| 4. | 0.6473 » | | 1.11 » 4 » | | » 70 » | | » 30 » |
| 5. | 0.5992 » | | 2.56 » 10 » | | » 75 » | | » 25 » |

Pseudocumoldiazoniumbromid + (2–40 Mol.) Eisessig.

| | $\text{C}_9\text{H}_{11}.\text{N}_2.\text{Cl}$ | + | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | = | Cumenolacetat | + | Bromcumol |
|----|--|---|----------------------------------|---|---------------|---|-------------|
| 1. | 1.1460 g | | 0.77 g = ca. 2 Mol. | | ca. 47 pCt. | | ca. 53 pCt. |
| 2. | 0.6290 » | | 0.50 » 3 » | | » 47 » | | » 53 » |
| 3. | 0.7270 » | | 2.00 » 10 » | | » 60 » | | » 40 » |
| 4. | 0.8150 » | | 4.43 » 20 » | | » 67 » | | » 34 » |
| 5. | 1.081 » | | 12.25 » 40 » | | » 72 » | | » 28 » |

Die letzteren Versuche mussten jedoch (wegen der Empfindlichkeit des Bromids) mit einem nur abgepressten, durch Titration meist als 94–95-proc. erkannten Salz ausgeführt werden und haben, da der Eisessig dadurch natürlich etwas wasserhaltig wurde, nicht Anspruch auf grosse Genauigkeit.

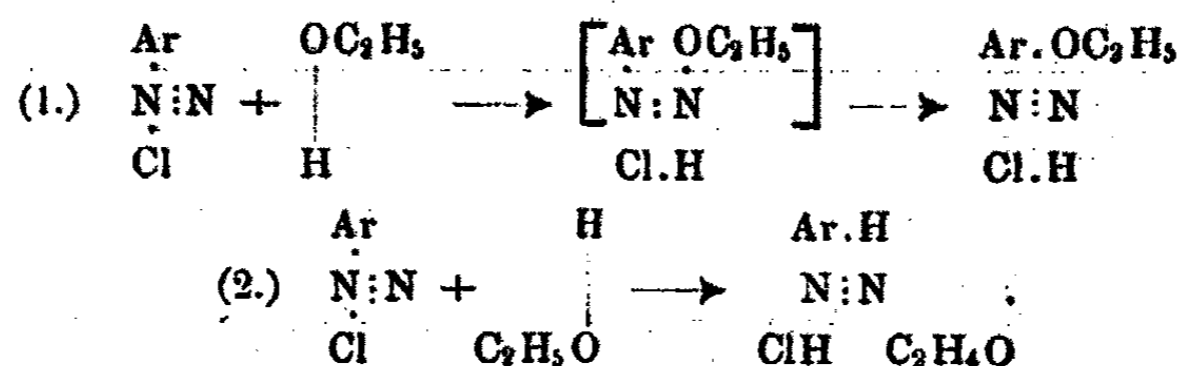
Setzt man dem Gemisch (Diazoniumsalz + Eisessig) Kaliumacetat zu, so vermindert sich in Folge der Bindung der freien Salzsäure die Menge des Halogenbenzols, und es wächst die des Phenolacetats unter Umständen fast bis zu 100 pCt.; doch liessen sich exacte quantitative Versuche deshalb schwer anstellen, weil sich auch dunkelfarbige, theerartige Producte beigesellten.

II. Die Spaltung der Diazoniumhaloide durch Alkohol.

Dass dieselbe entweder zu Kohlenwasserstoffen oder zu Phenoläthern führt, ist schon längst bekannt und auch durch zahlreiche neuere Untersuchungen, namentlich von Romsen und seinen Schülern für verschiedene Diazoniumsalze nachgewiesen worden, wobei namentlich constatirt wurde, dass ausser den Kohlenwasserstoffen gleichzeitig fast stets Phenoläther gebildet werden und die Menge der Letzteren bei steigendem Zersetzungsdruck des Diazosalzes zunimmt. Die folgen-

den, von Hrn. S. Spear ausgeführten Versuche an reinen, festen Diazohaloïden bestätigen erstens, dass dieselben mit absoluten Alkoholen ausser Benzolkohlenwasserstoffen stets auch Phenoläther liefern, zweitens, dass die letzteren, an sich schon in der Regel untergeordneten Producte noch mehr zurücktreten, wenn statt der Diazochloride die Diazobromide reagiren und wenn Halogenatome in den Benzolring eintreten, sodass z. B. Tribromdiazoniumbromid, das mit Wasser gar kein Tribromphenol bildet, auch mit Alkohol nur eine minimale Menge von Tribromphenoläther erzeugt.

Nach den obigen Entwicklungen beruht die Bildung von Phenoläthern (1) auf spontaner Zersetzung intermediär erzeugter Syndiazothäther, die Bildung von Kohlenwasserstoffen (2) auf einer vorherigen Anlagerung von Alkohol im umgekehrten Sinne:



Für den Vorgang (2), die Bildung von Kohlenwasserstoffen, könnte man auch noch eine andere Erklärung finden: die eigenthümliche Oxydationswirkung der Diazoniumhaloïde auf Alkohole könnte darauf beruhen, dass sie sich vorher in Syndiazohaloïde, $\text{Ar.N:N}(\text{Cl,Br})$, umlagern und diese Verbindungen vom Chlorstickstofftypus den Alkohol zu Aldehyd oxydiren, wie dies ja für analoge Verbindungen nachgewiesen ist. Hiermit würde übereinstimmen, dass nach den unten folgenden Versuchen Diazobromide unter gleichen Bedingungen eine grössere Ausbeute an Benzolkohlenwasserstoffen liefern, als Diazochloride, entsprechend ihrer grösseren Tendenz, in Syndiazohaloïde überzugehen, und dass die Zunahme der Halogene im Benzolkern, die an sich dem Syndiazotypus günstiger ist, auch bei Diazohaloïden die Tendenz zum Zerfall in Kohlenwasserstoff und Aldehyd steigert. Doch ist gegen die allgemeine Anwendung dieser Erklärung daran zu erinnern, dass nicht nur Diazohaloïde, sondern auch alle anderen Diazoniumsalze die Kohlenwasserstoff-Spaltung zeigen, und dass sie bisweilen auch in sehr verdünnter, wässriger Lösung (z. B. bei den Tribromdiazosalzen) eintritt, also unter Bedingungen, die der vorherigen Bildung eines Syndiazohaloïds nicht günstig zu sein scheinen.

Die in Folgendem nur kurz beschriebenen Versuche wurden in der Regel so angestellt, dass reine, feste Diazohaloïde mit einem gewissen, nicht zu erheblichen Ueberschuss an absolutem Holzgeist oder Weingeist

übergossen wurden; nach Vollendung der meist heftigen Reaction wurden die sauren Producte durch Waschen mit Natron entfernt und dann der Phenoläther durch Destillation abgeschieden und so seine Menge annähernd ermittelt.

Gewöhnliches Benzoldiazoniumchlorid und absoluter Methylalkohol reagiren schon in der Kälte so heftig, dass die immer stürmischer werdende Reaction durch Kühlen zu mässigen ist. Bei Anwendung von durchschnittlich 4–5 g des Diazosalzes und 8–10 g Methylalkohol wurden rund 20–25 pCt. der berechneten Menge an Anisol erhalten; daneben entstand eine kleine Menge eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs, wohl Diphenyl, und einer in allen Lösungsmitteln kaum löslichen, festen, amorphen Substanz, wohl eines Condensationsproductes des gebildeten Formaldehyds.

Diazoniumchlorid und Aethylalkohol reagiren erheblich langsamer; die Zersetzung, bezw. Lösung des Diazochlorids wird erst durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollständig. Die Menge des erhaltenen Phenetols betrug rund 25 pCt. Bei Verwendung nicht absoluten Alkohols löst sich das Chlorid rascher, erzeugt aber in zunehmender Menge Phenol.

Diazoniumbromid und Methylalkohol. 15.5 g des Bromids lösten sich in der 10-fach molekularen Menge absoluten Methylalkohols erst beim Erwärmen langsam auf; hierbei entstand aber zugleich ein schwer lösliches, hochmolekulares, stickstoff- und brom-freies Condensationsproduct, das nicht näher untersucht wurde. Die Ausbeute an Anisol war weitaus geringer als bei Anwendung von Diazochlorid und betrug nur etwa 10 pCt.; dafür traten in grösserer Menge hochsiedende, ölige Producte auf.

Diazoniumbromid und Aethylalkohol ergaben unter gleichen Bedingungen, auch erst beim Erwärmen, eine rothe Lösung, ohne das oben erwähnte Condensationsproduct abzusecheiden. Durch Fractioniren erhielt man aber fast 30 pCt. Phenetol, also etwa dreimal soviel Phenoläther, als bei der Reaction des Methylalkohols. Auch die höher siedenden Antheile traten hier sehr zurück.

p-Bromdiazoniumbromid und Aethylalkohol ergaben nur eine sehr geringe Menge *p*-Bromanisol, dafür aber ausser Brombenzol harzige Zersetzungsproducte.

Tribromdiazoniumbromid und Aethylalkohol, die erst beim Erwärmen reagirten, lieferten glatt und fast ausschliesslich das bei 119° schmelzende Tribrombenzol; in einem Falle jedoch konnte bei Anwendung von Tribromdiazoniumsulfat in den letzten Mutterlaugen des aus Alkohol umkrystallisirten Reactionsproductes auch noch eine sehr geringe Menge von Tribromphenetol durch den bei 72° liegenden Schmelzpunkt nachgewiesen werden.

III. Die Zersetzung der Diazoniumsalze durch Jodkalium (nach Versuchen des Hrn. J. Spear),

ist bisher anscheinend noch nie zum Gegenstande eines annähernd quantitativen Studiums gemacht worden. Die hierauf bezüglichen Versuche beruhten, wenigstens vorwiegend, auf dem Principe, dass aus Jodkalium und Diazoniumhaloïden bei vollständiger Umsetzung zu Jodbenzolen die Hälfte der Halogenionen, aus Jodkalium und sauren Diazoniumsalzen sämtliche Halogenionen verschwunden sein müssten:



sodass durch Titration der Halogenionen der jeweilige Umfang der Umsetzung annähernd ermittelt werden konnte.

Die Genauigkeit der Methode wurde jedoch dadurch sehr beeinträchtigt, dass häufig freies Jod auftrat, das theils von einer Oxydation der von vornherein anwesenden oder in Folge der gleichzeitig eintretenden Phenolspaltung secundär gebildeten freien Jodwasserstoffsäure herrührte, theils aber auch nachweislich durch die folgende Nebenreaction:

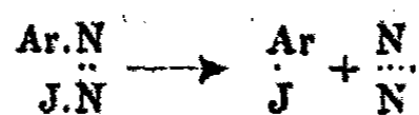


also durch einen Reductionsvorgang gebildet wurde. Deshalb waren annähernd quantitative Versuche nur in ziemlich verdünnter, wässriger Lösung durchführbar, in der diese Störungen, obgleich nie völlig, zurücktraten.

Unter diesen Bedingungen concurriren natürlich Phenolspaltung und Jodidspaltung mit einander. Hierbei ergab sich, in Uebereinstimmung mit der bekannten Vorschrift zur Ueberführung von Diazosalzen in Jodbenzole, dass durch Erhöhung der Concentration und namentlich auch der Temperatur die Spaltung der Diazosalze in Jodbenzole mehr begünstigt, bzw. beschleunigt wird, als die Spaltung in Phenole. Ferner ergab der Vergleich verschiedener Diazoniumsalze unter gleichen Bedingungen sehr deutlich, dass Methylgruppen im Benzolkern die Jodidspaltung gegenüber der Phenolspaltung zurücktreten lassen, während umgekehrt Halogene im Benzolkern in zunehmender Menge Jodbenzole erzeugen. Nun begünstigen bekanntlich nach meinen letzten Untersuchungen¹⁾ Methylgruppen den Diazoniumtypus, Halogene den Syndiazotypus, wie denn auch die alkylirten Diazojodide im festen Zustande als feste Lösungen von viel Diazoniumjodid mit wenig Syndiazojodid, die halogenisirten Diazojodide als feste Lösungen von wenig Diazoniumjodid mit viel Syndiazojodid anzusprechen sind. Da nun alkylirte Diazoniumsalze mit Jodkalium wenig Jodbenzole, halogenisirte Diazoniumsalze aber viel Jodbenzole liefern, so

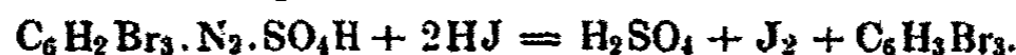
¹⁾ Diese Berichte 33, 2161 und 2179.

spricht dies Alles zu Gunsten der Annahme, dass sich auch an dieser Diazospaltung nicht die Diazoniumsalze, sondern die Syndiazokörper betheiligen, dass also Jodbenzole nicht aus Diazoniumjodiden, sondern aus Syndiazojodiden entstehen.



Experimentelles.

Vorversuche über die Reaction zwischen Diazoniumsalzen und Jodwasserstoff oder Jodkalium in alkoholischen oder Eisessig-Lösungen ergaben unter allen Umständen eine so rasche Oxydation der Jodwasserstoffsäure, und zwar auch bei Abwesenheit der Diazoniumsalze, dass diese Spaltung auch nicht annähernd quantitativ verfolgt werden konnte. Indess wurde doch constatirt, dass die durch Titration mit Thiosulfat bestimmte Menge freien Jods bei Anwesenheit verschiedener Diazoniumsalze noch stärker zunimmt; und noch deutlicher zeigte sich dies in wässriger Lösung, in der sich bei Zusatz gewisser Diazoniumsalze sehr rasch eine erhebliche Menge freien Jods bildete. Dass dieses Jod durch die obige Nebenreaction (Reduction zu Kohlenwasserstoffen) entsteht, wurde am Tribromdiazoniumsulfat festgestellt, das in wässriger Lösung mit Jodwasserstoff oder Jodkalium nicht nur Tribromjodbenzol, sondern auch freies Jod und Tribrombenzol erzeugte, gemäss der Gleichung:



Denn beim Zusammengeben der Lösungen trat auch in der Kälte unter kräftiger Stickstoffentwicklung ein sich zunehmend dunkler färbender Niederschlag auf, der sich in Chloroform violett löste, und, wie die Titration zeigte, erhebliche Mengen freies Jod enthielt; der feste Rückstand ergab dem entsprechend durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol ausser dem Hauptproduct, dem bei 104° schmelzenden, etwas leichter löslichen Tribromjodbenzol noch eine geringe Menge des bei 119° schmelzenden Tribrombenzols. Diese Nebenreaction wird durch stärkere Verdünnung etwas begünstigt, da sich z. B. bei v_{85} nur ca. 11 pCt. freies Jod, bei v_{255} schon ca. 22 pCt. und bei v_{510} sogar rund 33 pCt. durch Titration nachweisen liessen.

Annähernd quantitativ wurde die Jodkaliumreaction aus oben angegebenen Gründen nur in verdünnt wässriger Lösung verfolgt und zwar meist mit Diazoniumsulfaten, da Letztere glatter reagirten und weniger Harz bildeten, als die anderen Salze. Es wurden also Lösungen von Jodkalium und Diazoniumsulfaten von bekanntem Gehalt in bestimmter Verdünnung vermischt, von Zeit zu Zeit bestimmte Volumina herausgenommen und das in ihnen noch vorhandene ionisirte Jod nach Volhard bestimmt.

Gewöhnliches Benzoldiazoniumsulfat reagierte auch mit Jodkalium weniger glatt als andere Salze, sondern bildete erhebliche Harzmengen. Deshalb wurde nur durch Annäherungsversuche ermittelt, dass z. B. in $\frac{1}{10}$ -norm.-Lösung bei 0° nur wenige Procente Jodbenzol, bei $+10^\circ$ aber bereits reichlich 40 pCt. gebildet wurden. Der Rest war in Phenol, bezw. harzartige Producte verwandelt.

p-Toluoldiazoniumsulfat ergab mit Jodkalium in $\frac{1}{20}$ -norm.-Lösung bei 0° nur äusserst langsame Reaction; bei gewöhnlicher Temperatur waren nach etwa 24 Stunden etwa 84 pCt. des Salzes in Jodtoluol verwandelt und der Rest zu Folge eines fast negativen Kupplungsversuches in anderer Weise zerstört worden. Aus der abgetrennten, mit etwas Harz durchsetzten Krystallmasse wurde durch Wasserdampfdestillation *p*-Jodtoluol vom Schmp. 35° gewonnen.

p-Toluoldiazoniumchlorid war unter gleichen Bedingungen ebenfalls schliesslich zu etwa 84 pCt. in Jodtoluol verwandelt worden. *o*-Toluoldiazoniumsulfat ergab ebenso etwa 53 pCt. Umsetzung im Sinne der Jodidreaction; *m*-Toluoldiazoniumsulfat reagierte jedoch in dieser verdünnten Lösung überhaupt nicht mit Jodkalium; ebenso wenig asymmetrisches Metaxylol-Diazoniumsulfat und Pseudocumol-Diazoniumsulfat; denn hier blieb unter allen Bedingungen, selbst beim Kochen, die Menge der Jodionen ungeändert, und es liessen sich nur die entsprechenden Phenole nachweisen. Erst bei grösserem Ueberschuss von Jodkalium und stärkerer Concentration traten Jodkohlenwasserstoffe auf, jedoch stets in weit geringerer Menge als die zugehörigen Phenole. Methylgruppen im Benzolkern hemmen also die Jodidreaction und begünstigen die Phenolreaction.

Umgekehrt ist, wie oben schon hervorgehoben, die Wirkung von Halogenen im Benzolkern. Halogenisirte Diazoniumsalze erzeugten in $\frac{1}{10}$ -normaler Lösung mit $\frac{1}{20}$ -normalem Jodkalium sofort starke, farbige Niederschläge der Diazojodide unter gleichzeitiger starker Stickstoffentwicklung und spontanem Zerfall in halogenisirte Jodbenzole.

Parachlordiazoniumsulfat + Jodkalium ergab in $\frac{1}{20}$ -normaler Lösung bei 0° eine dichte Fällung des Diazojodids. Die Menge des sofort gebildeten Chlorjodbenzols betrug zu Folge Titration der noch vorhandenen Jodionen etwa 22 pCt., nach zweistündigem Stehen bei 0° 58 pCt., nach 24 Stunden und nach Erhitzen bis zum Sieden 72 pCt.; Parabromdiazoniumsulfat wurde unter denselben Bedingungen bis zu über 80 pCt. in Bromjodbenzol übergeführt, Tribromdiazoniumsulfat war fast sofort schon zu 80 pCt. und schliesslich zu 94 pCt. in Tribromjodbenzol verwandelt. Der im letzteren Fall vorhandene Fehlbetrag von etwa 6 pCt. ist vorwiegend auf Rechnung von etwas Harz zu setzen, das bei der Dampfdestillation zurückblieb, nicht aber auf Bildung von Tribromphenol, nach dem auch hier vergeblich gefahndet wurde.

412. A. Hantzsch: Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper.

(Eingegangen am 1. August.)

In dem jüngst erschienenen Heft dieser Berichte erklärt Hr. Bamberger in seiner Mittheilung über »die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan«¹⁾, es sei von ihm und seinen Schülern zuerst festgestellt worden, dass hierbei gar nicht das echte Nitromethan, CH_3NO_2 , sondern das Isonitromethan, $\text{CH}_2\text{:NOOH}$, bzw. dessen Alkalisalz reagire; er habe aus dieser Thatsache bereits früher²⁾ geschlossen, dass die Salze des Nitromethans sich nicht von diesem selbst, sondern von einem Isomeren ableiten, und fügt auf S. 2044 an: »Später ist das nämliche nochmals (beim Nitroäthan) von Hantzsch und Kissel festgestellt worden, welche unsere Arbeit, wie es scheint, übersehen oder vergessen haben, denn sie erwähnen dieselbe nicht (diese Berichte 32, 3146).«

Hierbei muss ich erstens daran erinnern, dass die Thatsache, dass nicht freie Nitroparaffine, sondern nur Nitroparaffine in alkalischer Lösung, also in Form ihrer Alkalisalze, die merkwürdige typische Reactionsfähigkeit gegen Brom, salpetrige Säure, sowie auch gegen Diazobenzol zeigen, bekanntlich schon von V. Meyer entdeckt und ausdrücklich hervorgehoben worden ist. Dass aber allein aus dieser Thatsache die Verschiedenheit der Constitution von freien Nitrokörpern und ihren Salzen nicht geschlossen zu werden braucht, zeigt schon der Umstand, dass dieser Schluss von V. Meyer auch nicht gezogen worden ist, wie denn bekanntlich viele Reactionen erst dann eintreten, oder anders eintreten, wenn die Flüssigkeit nicht neutral, sondern entweder alkalisch oder sauer ist. Wohl aber ist erst durch die Arbeit von Kissel und mir sicher bewiesen, dass nicht nur Isonitrosalze, sondern auch, was durchaus nicht nöthwendig zu erwarten war, auch die freien, sauren Isonitrokörper mit Brom und salpetriger Säure, und natürlich auch mit Diazobenzol genau so reagiren wie ihre Salze, dass also die bekannte typische Reactionsfähigkeit unabhängig von der Anwesenheit des Alkalis und nur abhängig von der Anwesenheit der Isonitrogruppe ist.

Darin liegt der principiell wichtige, aber von Hrn. Bamberger, wie es scheint, übersehene oder vergessene Unterschied zwischen seinen und unseren Versuchen. Es ist also danach die Behauptung des Hrn. Bamberger, dass wir das nämliche nochmals festgestellt haben sollten, umgekehrt dahin abzuändern, dass eine — übrigens nicht von Hrn. Bamberger allein vertretene — Ansicht gerade erst durch unsere Arbeit bewiesen ist, welche angeblich nichts principiell Neues in dieser Richtung enthalten soll. Da ferner die Thatsache, dass freies,

¹⁾ Diese Berichte 33, 2043.²⁾ Diese Berichte 31, 2627.

echtes Nitromethan reactionslos ist, schon aus V. Meyer's Arbeiten hervorgeht, und wohl allgemein als selbstverständlich angesehen wurde, erschien und erscheint mir ein besonderer Hinweis auf die Bamberger'sche Arbeit unnöthig gewesen zu sein. Wohl aber glaube ich auf Folgendes aufmerksam machen zu müssen. In derselben Arbeit, in der Hr. Bamberger die Erwähnung einer Notiz durch mich vermisst, bespricht und benutzt er folgende Thatsachen: dass die Isonitrokörper im Allgemeinen leicht veränderliche Substanzen sind; dass sie leicht in Oxime übergehen (S. 2047), dass sich echte Nitrokörper in alkalischer Lösung in Isonitrosalze und freie Isonitrokörper umgekehrt zu echten Nitrokörpern isomerisiren (S. 2045) u. s. w. Dazu ist zu bemerken, dass die erste Mittheilung über einen freien Isonitrokörper von mir und O. W. Schultze¹⁾ herrührt, und dass in einer alsbald erfolgten zweiten Mittheilung alle wesentlichen Eigenschaften und Reactionen der Isonitrokörper von uns beschrieben worden sind²⁾, worunter beispielsweise auch die Reduction des Phenylisonitromethans zu Benzaldoxim³⁾ und die leichte Veränderlichkeit der Isonitrokörper gehört; ferner, dass ich mit A. Veit zuerst bewiesen habe, dass sich echte Nitrokörper (als Pseudosäuren) in alkalischer Lösung mit einer nachweisbaren Geschwindigkeit zu Isonitrosalzen, und ebenso freie Isonitrokörper zu echten Nitrokörpern isomerisiren⁴⁾, sowie, dass freie Isonitroparaffine in wässriger Lösung wirklich existiren. Trotzdem citirt Hr. Bamberger als anscheinend alleinige Autoren für diese von ihm verwertheten grundlegenden Thatsachen wohl verschiedene andere Forscher, wie Nef, Hollemann und Konowalow, in deren an sich wichtigen und verdienstvollen Arbeiten gerade auch auf meine Untersuchungen wiederholt Bezug genommen wird⁵⁾, — er erwähnt aber gerade an den hierauf bezüglichen Stellen (z. B. S. 2047), wo es sich um Angabe und Benutzung dieser Thatsachen handelt, meine Arbeiten mit keinem Worte — was ich ohne weitere Bemerkung hiermit wenigstens feststellen möchte.

¹⁾ Diese Berichte 29, 699; dass Hr. Hollemann das Phenylisonitromethan etwa gleichzeitig entdeckt hat, stelle ich gern nochmals fest; die Publication erfolgte aber später.

²⁾ Diese Berichte 29, 2251.

³⁾ l. c. S. 2252.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 575; 31, 607.

⁵⁾ Diese Berichte 29, 2193; Chemikerzeitung 1898, 1013 u. s. w.

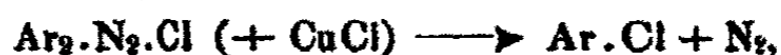
418. A. Hantzsch und J. W. Blagden: Zur Reaction von Diazoniumsalzen mit Cuproverbindungen.

(Eingegangen am 1. August.)

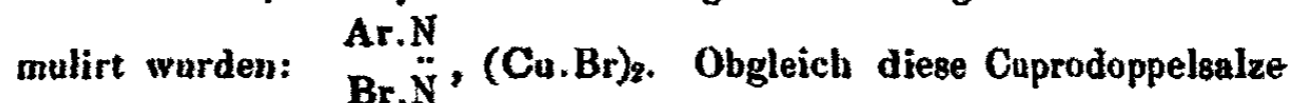
Gemäss den vorangehenden Arbeiten und Entwicklungen vollziehen sich die typischen Diazospaltungen niemals direct an den unveränderten Diazoniumsalzen als solchen, sondern an mehr oder minder labilen Syndiazokörpern, die aus den Diazoniumsalzen unter activer Betheiligung eines zweiten Stoffs gebildet, aber mehr oder minder rasch zerstört werden.

Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir auch die allbekannten, wichtigen »Sandmeyer'schen Reactionen« nochmals untersucht und hierbei die obige Auffassung ebenfalls bestätigt gefunden.

Dass sich Diazoniumhaloide durch Cuprohaloide nicht im Sinne der einfachsten katalytischen Reaction in Halogenbenzole verwandeln:



folgt bereits aus der Existenz der von Lellmann und auch von Sandmeyer dargestellten farbigen, unbeständigen Doppelsalze von Diazohaloïden mit Cuprohaloïden, die von dem Einen von uns¹⁾ im Gegensatz zu den farblosen beständigen Doppelsalzen, z. B. mit Quecksilberhaloïden, als Syndiazoverbindungen etwa folgendermassen formulirt wurden:



jetzt wohl richtiger analog den farbigen Diazo-Bromiden und -Jodiden als feste Lösungen von farbigen Syndiazohaloïden in farblosen Diazoniumhaloïden aufzufassen sein dürften, so ist doch jedenfalls, ganz unabhängig von jeder Formulirung dieser Doppelsalze, die Frage aufzuwerfen, ob bei der Zersetzung der Diazoniumhaloïde durch Cuprohaloïde das am Diazoniumstickstoff befindliche Halogen oder das Halogen des Cuprosalzes sich mit dem Benzolrest zu Halogenbenzol vereinigt. Zu diesem Zwecke lag es offenbar am nächsten, die Darstellung gemischter Doppelsalze zu versuchen, also z. B. der Salze $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + 2 \text{Cu} \cdot \text{Br}$ oder $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br} + 2 \text{Cu} \cdot \text{Cl}$, und deren Zersetzung zu studiren. Allein die Isolirung derartiger Haloïddoppelsalze scheiterte aus verschiedenen, im experimentellen Theil angeführten Gründen. Doch ist es gewissermassen als Ersatz wenigstens gelungen, andere Diazoniumdoppelsalze darzustellen, deren Zersetzung eine gewisse Aehnlichkeit mit derjenigen der Cuprohaloïdverbindungen aufweist.

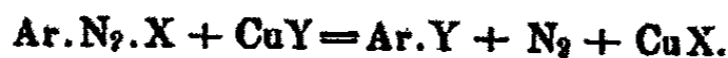
Es sind dies leicht zersetzliche Doppelsalze mit Quecksilbernitrit, die aus Diazoniumsalzen und Kaliumquecksilbernitrit bei tiefer Temperatur entstehen. Von denselben ist namentlich bemerkenswerth das

¹⁾ Diese Berichte 27, 1741.

Diazoniumnitrat-Quecksilbernitrit, $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_2)_2$, welches durch Kupferpulver sehr glatt und fast quantitativ Nitrobenzol liefert, woraus also hervorgeht, dass wenigstens in diesem Falle nicht das am Diazonium haftende Säureradical, sondern das des addirten Componenten, d. i. die Nitrogruppe, sich mit dem Benzolrest verbindet. Auch Diazoniumchlorid-Quecksilbernitrite sind erhalten worden, doch ist deren katalytische Zersetzung durch Kupferpulver nicht gelungen, weil wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser eine innige Berührung mit Kupferpulver nicht zu Stande gebracht werden kann.

Nach dem Misslingen der Versuche zur Isolirung reiner gemischter Diazo-Cupro-Haloide blieb nur übrig, die Reaction zwischen Diazoniumchloriden und Kupferbromür, sowie zwischen Diazoniumbromiden und Kupferchlorür genauer zu studiren und ihr Endproduct in Gestalt des erhaltenen Halogenbenzols zu untersuchen.

Diese ebenfalls vielfach varirten Versuche verliefen zwar niemals nur in einem einzigen Sinne, also weder unter Bildung von reinen Chlorbenzolen noch von reinen Brombenzolen, was auch schwerlich zu erwarten gewesen wäre, wohl aber zeigen sie, und zwar gerade je sorgfältiger sie angestellt wurden, z. B. in indifferenten Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur, dass vorwiegend nicht das am Diazonium, sondern das am Kupfer gebundene Halogen sich mit dem Benzolrest vereinigt, dass also die Reaction vorwiegend in folgendem Sinne stattfindet:



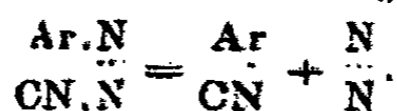
Ein glatter Umsatz im Sinne dieser Gleichung wäre aber auch unmöglich, weil ja auch das durch diese primäre Umsetzung entstehende CuX auf das noch unveränderte $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{X}$ einwirken und so RX (ausser dem nach der primären Umsetzung entstandenen ArY) bilden wird. Auch Kupferjodür ergab mit Diazonium-Bromiden und -Chloriden wenigstens theilweise Jodbenzole; ebenso reagiren auch die von uns zuerst dargestellten und bereits beschriebenen Diazoniumjodide mit Kupferbromür und Kupferchlorür unter partieller Bildung von Brom- und Chlor-Benzolen.

Aehnlich setzte sich auch Kupfercyanür mit Diazoniumhaloïden stets unter Bildung eines Gemisches von Cyanbenzolen (Nitrilen) und Halogenbenzolen um, wobei freilich die Unlöslichkeit des Cuprocyanids in allen indifferenten Lösungsmitteln einem glatten Umsatz besonders hinderlich war.

Normale Diazocyanide verhalten sich gegen Cuprohaloïde ganz anders als Diazoniumhaloïde; was damit übereinstimmt, dass Erstere

eben keine Diazoniamcyanide, $\text{Ar} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$, sondern Syncyanide, $\text{Ar} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CN}$ sind, also einem andern Typus angehören. Sie erzeugen nicht

wie die Diazoniumhaloide Cupro-Doppelsalze und werden selbst in concentrirter, alkoholischer Lösung durch festes Kupferchlorür nur äusserst langsam zersetzt. Diese relativ grosse Indifferenz ist jedenfalls eine Folge der Azobenzol-ähnlichen Constitution der normalen Cyanide und kann dadurch erklärt werden, dass in den Syndiazocyaniden die Synstelle, an welcher das Halogen des Cuprohaloide unter Zersetzung der Diazoniumsalze eingreift, durch das fester haftende Cyan schon besetzt ist. Dagegen werden die Syncyanide, wie schon Hantzsch und O. W. Schultze fanden, im Gegensatz zu den Anticyaniden durch Kupferpulver zersetzt gemäss der Gleichung:



Diese Reactionsfähigkeit der Syncyanide mit Kupferpulver gegenüber ihrer Indifferenz gegen Cuprohaloide weist entschieden darauf hin, dass bei der Reaction mit Gattermann'schem Kupferpulver auch eine direct katalytische Wirkung mit in's Spiel kommt. Andererseits geht aus Obigem deutlich hervor, dass umgekehrt die Reaction des Cuprohaloides nicht wie die des Kupferpulvers eine katalytische ist, sondern dass sich das Cuprohaloide unter Bildung labiler Doppelsalze activ an der Reaction theiligt.

Eine ganz andere Zersetzung, welche bereits von Sandmeyer angedeutet und von H. Erdmann¹⁾ genauer nachgewiesen wurde, tritt namentlich bei den Salzen der Pseudocumolreihe in den Vordergrund, nämlich die Bildung von Azokörpern aus Diazoniumsalzen und Cuprohaloiden gemäss der Gleichung:



wobei sich also das Cuprochlorid gleichzeitig zu Cuprichlorid oxydirt.

Praktisch wichtig ist, dass vermittelt der oben erwähnten Diazonium-Quecksilbernitrit-Doppelsalze ein besonders glatter Uebergang von Amidokörpern zu Nitrokörpern nach der Sandmeyer'schen Reaction ermöglicht wird. Dieser Ersatz der Amido-, bezw. Diazo-Gruppe durch die Nitrogruppe ist bereits von Sandmeyer durch Einwirkung von Natriumnitrit und Kupferhydroxydul auf Diazoniumsulfate ausgeführt worden. Die Ausbeuten liessen jedoch, entsprechend den ungünstigen Bedingungen, sehr zu wünschen übrig.

Eine wesentliche Verbesserung dieses Verfahrens wurde gelegentlich verschiedener, freilich an sich nicht erfolgreicher Versuche zur Isolirung von festem Cupronitrit erzielt. Eine aus Cuprosalzen und Alkalinitriten darstellbare Mischung reagirt nämlich wie Cupronitrit, trotzdem sie wegen ihrer raschen Oxydation kein festes Salz zu isoliren gestattet; sie enthält also wohl vorübergehend das dem Kalium-Quecksilber-Nitrit

¹⁾ Ann. d. Chem. 272, 144.

entsprechende Kalium-Kupfer-Nitrit. Als Cuprosalz eignet sich hierzu besonders das von Chevreul dargestellte rothe Cupro-Cupri-Sulfit. Mit einer solchen Mischung erhält man aus Diazoniumsulfaten ausserordentlich glatt (bisweilen bis 80 pCt. der theoretischen Ausbeute) Nitrobenzole, sodass man damit auch an sich schwer zugängliche Nitrokörper, wie β -Nitro-Naphtalin, relativ bequem gewinnen kann. Diese Reaction deutet auch rein theoretisch wieder darauf hin, dass nicht das im Diazonium-, sondern das im Cupro-Salz enthaltene Säureradical mit dem Benzolrest zusammentritt.

Versuche, durch Variation dieses sehr wirksamen Verfahrens, nämlich durch Reaction des Cuprosulfits mit Lösungen von Fluoriden und Natriumbyponitrit, Fluor, bezw. die Gruppe NO oder O.N:N.O in das Benzol einzuführen, waren nahezu erfolglos. Dagegen wurde zum Schluss noch constatirt, dass mit Diazoniumsalzen auch alle anderen Cuprosalze reagiren; nämlich ausser dem bereits hierauf von Gattermann und Haussknecht zur Wirkung gebrachten Kupfer-rhodanür, auch Cuprosulfit, Cuprocuprisulfit, Cuprosulfid, Cuproferrocyanid und Cuproferriocyanid. Die ersten drei scheinen hauptsächlich Phenol, die beiden Ferrocyanide vorwiegend Nitril zu liefern. Das Rhodanür erzeugt bekanntlich Phenylrhodanide und Phenole. Wirkungslos aber sind die dem Kupferchlorür nächst verwandten Chloride, Quecksilberchlorür und Goldchlorür.

Nach diesen und den früheren Arbeiten lässt sich also über die vorliegende Reaction etwa Folgendes sagen:

Die Sandmeyer'sche Reaction ist mit allen Cuproverbindungen, aber auch nur mit diesen, möglich. Sie ist ferner nicht einfacher Natur, sondern umfasst wesentlich drei neben einander verlaufende Reactionen:

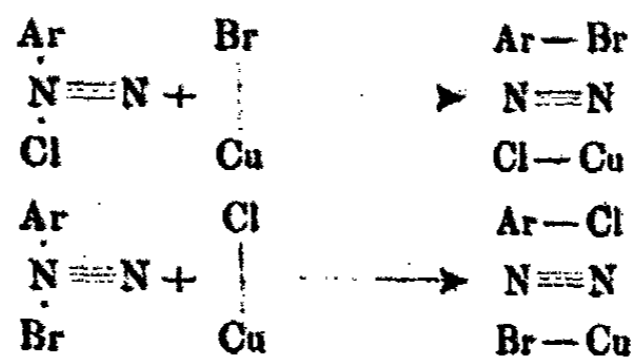
1. Die Bildung von labilen Cuprohaloïd-Doppelverbindungen, bezw. die Zersetzung von Diazoniumhaloïden mit Cuprohaloïden (oder Cupronitrit), wobei primär das ursprünglich am Kupfer haftende Halogen, bezw. die Nitrogruppe an den Benzolrest wandert.

2. Eine anscheinend katalytische Reaction (hauptsächlich durch Kupferpulver), welche bezüglich des Endresultats der ersten entgegenwirkt, indem sie nur den Stickstoff aus dem Diazokörper austreibt, sodass die am Diazostickstoff haftende Gruppe sich mit dem Benzolrest verbindet.

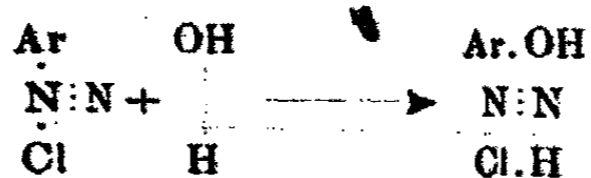
3. Die Bildung von Azokörpern, welche von einer Oxydation des Cuprosalzes zu Cuprisalz begleitet wird.

Der wirkliche Verlauf der beiden ersten Reactionen lässt sich noch nicht in allen Einzelheiten befriedigend erklären. Jedoch lässt sich wenigstens die erste und wichtigste Reaction, z. B. von Diazo-

niumchlorid mit Cuprobromid, oder von Diazoniumbromid mit Kupferchlorür etwa so darstellen:



Diese Reaction erscheint also in gewisser Parallele zu der bekannten Zersetzung der Diazoniumsalze mit Wasser:



Man begreift damit auch, dass normale Diazocyanide keine Cuprodoppelsalze geben und überhaupt gegen Cuprohaloide beständiger sind; denn da sie gemäss der Formel $\begin{array}{c} \text{Ar CN} \\ \text{N} : \text{N} \end{array}$ von vornherein in der Synthese das fester haftende Cyan enthalten, werden sie vor der Bildung der Doppelverbindungen und damit vor Zersetzung besser geschützt sein, als die Diazoniumhaloide.

Experimentelles.

I. Reaction von Diazoniumhaloïden mit Cuprohaloïden.

Die zuerst angestellten Versuche zur Darstellung von Doppelsalzen des Kupferchlorürs mit Diazoniumbromiden, bzw. des Kupferbromürs mit Diazoniumchloriden seien wegen ihrer Erfolglosigkeit nur kurz angedeutet.

Aus einer Lösung von Cuprochlorid in möglichst wenig Halogenwasserstoffsäure wurde durch Diazoniumbromide, wie eigentlich zu erwarten war, zu Folge der Analyse stets ein Salzgemisch von wechselnder Zusammensetzung erhalten, das dementsprechend bei der Zersetzung auch ein Gemisch von Chlor- und Brom-Benzolen ergab. Es wurde sodann nach anderen indifferenten Lösungsmitteln für Cuprohaloide gesucht. Als solche kamen Natriumthiosulfat, Pyridin, Thioharnstoff und Methylsulfid in Betracht.

Von diesen ebenfalls erfolglosen Versuchen sei nur kurz die Reaction mit Thioharnstoff erwähnt. Eine Lösung von Cuprohaloïd in wässrigem Thioharnstoff erzeugt mit Diazoniumhaloïden in concentrirter, kalter, wässriger Lösung eine zuerst ölige, dann langsam krystallinisch werdende Verbindung, die Diazostickstoff, aber auch Kupfer

und Schwefel enthält, und wegen dieser complicirten Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde. In den übrigen Lösungsmitteln bewirkten Cuprohaloide schon unter 0° eine Zersetzung des Diazoniumsalzes. Deshalb musste auf die Darstellung und Untersuchung gemischter Diazoniumcuprohaloide verzichtet, also die Reaction zwischen Diazoniumhaloïden und Cuprohaloïden an sich genau studirt werden.

Die Sandmeyer'sche Reaction wird bekanntlich in ihrer ursprünglichen Form, in der nur die Amidogruppe einer Anilinbase durch Halogen ersetzt werden soll, so ausgeführt, dass die wässrige Lösung des betreffenden Diazoniumsalzes mit dem in Halogenwasserstoffsäure gelösten Cuprohaloïd (und zwar meist bei höherer Temperatur) zusammengebracht wird.

Da die folgenden Versuche in erster Linie den Zweck hatten, den wirklichen Verlauf dieses Processes näher aufzuklären, so musste selbstverständlich nach anderen, subtileren Reactionsbedingungen gesucht werden.

Lösungen von Diazoniumsalzen reagiren schon bei 0° energisch unter Stickstoffentwicklung auf in Wasser suspendirte Cuprohaloïde; deshalb wurden die nächsten Versuche folgendermaassen ausgeführt:

Gleichmolekulare Mengen von reinem neutralem Diazoniumbromid und Kupferchlorür, bzw. von reinem Diazoniumchlorid und Kupferbromür wurden in wässriger Lösung resp. Suspension zusammengebracht und zwar, um eine katalytische Reaction möglichst zu vermeiden, bei 0°. Ferner wurden vorwiegend *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazoniumhaloïde verwendet, da die so entstandenen *p*-Dihalogenbenzole bekanntlich fest und deshalb durch Schmelzpunktbestimmungen leicht zu charakterisiren oder in Form von Gemischen leichter zu trennen sind. In einigen Fällen wurden auch Analysen des Endproducts durchgeföhrt.

Die zahlreichen Einzelversuche, welche hier nicht näher angeführt sind, ergaben stets Gemische der beiden möglichen Halogenbenzole.

Da die eben besprochene Reaction eines gelösten Stoffes mit einem suspendirten unmöglich glatt verlaufen kann, so wurde für das Cuprohaloïd ein indifferentes Lösungsmittel gesucht, um durch Zusatz der Diazoniumlösung eine homogene Flüssigkeit zu erhalten. Auch hier erwiesen sich die meisten bereits zur Darstellung von festen Cuprodiazoniumhaloïden untauglichen Lösungsmittel als unzweckmässig, da in einigen Fällen Nebenreactionen, in anderen das nicht genügende Lösungsvermögen den glatten Verlauf der Reaction verhinderten. Dagegen hat sich recht gut das von A. Werner als Lösungsmittel für Cuprohaloïde entdeckte Methylsulfid bewährt. Cuprohaloïde in Methylsulfidlösung reagiren mit festen Diazoniumhaloïden, aber auch mit ihrer alkoholischen oder Eisessig-Lösung äusserst energisch, sodass sich beim Zusammengeben schon weit unter 0° augenblicklich Stickstoff

entwickelt. Nach der sehr rasch beendeten Gasentwicklung wurde zuerst das Methylsulfid abdestilliert, dann die entstandenen Halogenbenzole im Dampfstrom übergetrieben und untersucht.

Die hier nicht im Einzelnen wiedergegebenen Versuche mit *p*-Bromdiazoniumbromid und Kupferchlorür ergaben bei allen Variationen stets vorwiegend Chlorbrombenzol vom Schmp. 67° und nur untergeordnet Dibrombenzol vom Schmp. 89°.

Noch entscheidender sind die Umkehrungen der obigen Versuche. Aus *p*-Bromdiazoniumchlorid und Kupferbromür entstand unter gleichen Bedingungen fast durchweg Dibrombenzol und nur ganz wenig Chlorbrombenzol. Die Reaction verläuft also entschieden vorzugsweise unter Eintritt des ursprünglich am Kupfer gebundenen Halogens in den Benzolrest.

Auch mit Kupferjodür wurden ähnliche Versuche gemacht, doch mussten dieselben wegen der Schwerlöslichkeit des Jodürs in Methylsulfid in wässriger Suspension, also unter ungünstigeren Bedingungen ausgeführt werden. Sie erwiesen aber gleichfalls die Bildung von Jodbenzolen, also die active Betheiligung des Cuprojodids an der Reaction.

Die Umsetzung von Mesitylen- und Pseudocumol-Diazonium-Jodid mit Cuprohaloïden verläuft auf ähnliche Weise wie die der Chloride und Bromide. Z. B. gaben berechnete Mengen Pseudocumoldiazoniumjodid und Kupferchlorür ein Gemisch, dessen Schmp. 58—60° dem des Chlorpseudocumols (70—71°) sehr viel näher lag, als dem des Jodpseudocumols (37°); also zeigt sich wieder deutlich, dass auch Diazoniumjodide und Kupferchlorür vorwiegend Chlorbenzole und nicht Jodbenzole erzeugen, trotzdem Diazojodide bekanntlich besonders leicht in Jodbenzole übergehen.

Normale oder Syn-Diazocyanide und Cuprohaloïde erzeugen dagegen nicht den Diazoniumhaloïden analoge Doppelsalze und reagiren im Vergleich zu den Diazoniumhaloïden weit weniger energisch.

So wird z. B. eine alkoholische Lösung von *p*-Bromsyndiazocyanid durch eine Methylsulfidlösung von Kupferchlorür selbst beim Siedepunkt des Methylsulfids nicht verändert, während bei den Diazoniumsalzen die Reaction unter diesen Bedingungen selbst unter 0° äusserst heftig ist. Auch feste Cuprohaloïde wirken auf verdünnte alkoholische Syncyanidlösungen so gut wie garnicht, auf concentrirte nur langsam unter Stickstoffentwicklung ein. Um so merkwürdiger ist es, dass bekanntlich die Syncyanide mit Gattermann'schem Kupferpulver sich sehr rasch katalytisch unter Bildung von Nitril zersetzen.

Diazoniumhaloïde und Cuprocyanid reagiren dagegen ganz ähnlich, wie Diazoniumhaloïde und Cuprohaloïde, sodass sich bei Anwendung gleichmolekularer Mengen stets neben Halogenbenzol auch

eine ganz erhebliche Menge Nitril bildet. Nur sind die Bedingungen für glatteren Umsatz — Anwendung beider Salze in Lösung — deshalb hier nicht herzustellen, weil sich Kupfercyanür, wie übrigens auch Kupferjodür, im Gegensatz zum Chlorür und Bromür äusserst schwer in Methylsulfid löst.

Auf die Anführung der betreffenden Versuche kann deshalb verzichtet werden.

II. Reaction von Diazoniumsalzen mit Nitriten.

Nitritdoppelsalze und deren Zersetzung.

Kaliumquecksilbernitrit erzeugt anscheinend mit allen Diazoniumsalzen Doppelsalze, in denen das am Diazonium haftende Säureradical noch enthalten ist, weil aus Diazoniumnitraten, Sulfaten und Chloriden ganz verschiedene Fällungen erhalten werden, was bei der Bildung von »Diazoniumnitrit-Quecksilbernitrite« nicht möglich wäre.

Diazoniumnitrat-Quecksilbernitrit, $2C_6H_5.N_2.NO_3, Hg(NO_2)_2$.

Fügt man zu einer concentrirten Lösung von Diazoniumnitrat unter Kühlung eine ebenfalls concentrirte Lösung von Kaliumquecksilbernitrit, so fällt sofort ein öliger Niederschlag aus, welcher nach kurzer Zeit krystallisirt. Derselbe stellt nach dem Filtriren ein hellgelbes, gut krystallisirtes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz vom Schmp. 76° dar, das aber nicht umkrystallisirt werden kann.

Die Analysen fielen in Anbetracht der Leichtlöslichkeit und Zersetzlichkeit des Salzes nicht ganz scharf aus.

Ber. N 17.88, Hg 31.39.
Gef. » 18.00, 17.88, » 32.87.

Dass dieses schwer rein zu erhaltende Salz wirklich ein Doppelsalz von Quecksilbernitrit mit Diazoniumnitrat und nicht etwa mit Diazoniumnitrit ist, lässt sich zwar durch die Analyse nicht sicher entscheiden, da das Doppelnitrit 18.85 pCt. Stickstoff und 33.66 pCt. Quecksilber enthalten würde. Jedoch spricht auch das Verhalten des Salzes für die Anwesenheit von Salpetersäure, denn es lässt sich nach dem Ansäuern und Kochen bis zur Austreibung der salpetrigen Säure noch sehr viel Salpetersäure nachweisen; zweitens spricht entschieden für die Nitratformel der Umstand, dass dieses Salz von den aus Diazonium-Sulfaten und -Chloriden mit Kaliumquecksilbernitrit entstehenden Fällungen ganz verschieden ist, und dass in Letzteren auch Schwefel- resp. Salz-Säure nachgewiesen werden kann. Läge ein einfaches Nitritdoppelsalz vor, so müssten alle diese Fällungen identisch sein.

Die wässrige Lösung dieses Doppelsalzes zersetzt sich beim Kochen in normaler Weise in Phenol, bezw. Nitrophenol. Fügt man aber Gattermann'sches Kupferpulver hinzu, so entsteht unter leb-

hafter Stickstoffentwicklung so gut wie quantitativ Nitrobenzol. Bei der Destillation mit Wasserdampf blieb fast kein Harz zurück; das übergegangene Nitrobenzol siedete sofort constant bei 210°, während sich Phenol nicht nachweisen liess.

Diazoniumsulfat-Quecksilbernitrit

ist noch bedeutend leichter in Wasser löslich, als das soeben beschriebene Nitrat, und kann deshalb nur aus äusserst concentrirten Lösungen von Diazoniumsulfat durch concentrirtes Kaliumquecksilbernitrit als ein bald krystallisirendes Oel gefällt werden, welches schon bei Handwärme wieder schmilzt. Wegen der Schwierigkeit, grössere Mengen des Salzes in reinem Zustande zu erhalten, wurde auf eine quantitative Analyse verzichtet und nur qualitativ nachgewiesen, dass es Schwefelsäure enthält und dass es ähnlich dem Nitrat mit Kupferpulver Nitrobenzol liefert. Parabrom- und Paranitro-Diazoniumnitrat geben mit Kaliumquecksilbernitrit ganz ähnliche Doppelsalze, die jedoch auch nicht leichter zu isoliren sind.

Die aus Diazoniumhaloïden und Kaliumquecksilbernitrit entstehenden Doppelsalze sind zwar umgekehrt äusserst schwer löslich, aber wegen ihrer grossen Veränderlichkeit nicht zu analysiren. Sie bilden weisse, in Wasser fast unlösliche, krystallinische Pulver. Wohl ihrer Unlöslichkeit wegen zersetzen sie sich auch nicht durch Berührung mit Kupferpulver; mit Wasser gekocht, liefern sie wie alle anderen Doppelsalze Phenole.

Die Einführung der Nitrogruppe an Stelle der Diazogruppe nach der bekannten Sandmeyer'schen Vorschrift giebt bekanntlich mit Ausnahme der Bildung des Nitrobenzols aus Anilin nur sehr geringe Ausbeuten. Unsere Versuche, Capronitrit in fester Form darzustellen und zur Umsetzung zu verwenden, sind zwar erfolglos geblieben; jedoch konnten wenigstens Salzlösungen erhalten werden, in welchen die Gegenwart des Capronitrits oder richtiger eines dem Kaliumquecksilbernitrit analogen Kaliumcupronitrits anzunehmen ist, und welche auch dem entsprechend reagiren.

Dass durch Einwirkung von Natrium- bzw. Kalium-Nitrit auf Kaliumkupferchlorürlösung die zu erwartende Umsetzung stattfindet, wird durch das Gelbwerden der Lösung höchst wahrscheinlich gemacht; ein festes Nitritdoppelsalz konnte jedoch trotz allen Bemühens nicht erhalten werden; es entsteht nur ein geringer Niederschlag von Cuprohydrat. Allein diese Lösung bildet mit Diazoniumsulfat unter lebhafter Reaction Nitrobenzol, aber natürlich wegen ihres Gehaltes an Chloriden auch Chlorbenzol; so wurden z. B. aus 5 g *p*-Chlor-diazoniumsulfat ca. 2 g eines Productes erhalten, das zu Folge einer Analyse der direct mit Wasserdampf übergetriebenen Masse zu rund

75 pCt. aus Nitrochlorbenzol, zu den übrigen 25 pCt. also wohl aus Dichlorbenzol bestand.

Die Bildung von Halogenbenzolen lässt sich jedoch völlig ausschliessen, wenn an Stelle der Cuprohaloide Cuprosulfat verwendet wird, wobei das etwas schwieriger zu erhaltende weisse Etard'sche Salz eben so gut durch das bequemer darstellbare rothe Chevreul'sche Cuprocuprisulfat ersetzt werden kann. Diese in Wasser unlöslichen Cuprosulfate werden durch Uebergiessen mit einer Lösung von Kaliumnitrit sofort gelb, wahrscheinlich indem sich das sehr zersetzliche und deshalb nicht analysirbare Kaliumcupronitrit bildet.

Dieses frisch bereitete Gemisch reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft und glatt mit Diazoniumsulfaten unter Bildung von Nitrobenzolen. Als Beispiele seien folgende Versuche angeführt, zu denen bemerkt sei, dass sich der von uns angewandte grosse Ueberschuss des Alkalinitrits bei rationeller Durchbildung des Verfahrens zweifellos verringern lassen würde.

p-Chlornitrobenzol aus *p*-Chlordiazoniumsulfat.

4 g reines *p*-Chlordiazoniumsulfat werden in Wasser gelöst und zu dem frisch bereiteten Gemisch von 5 g Cuprocuprisulfat und einer concentrirten wässrigen Lösung von 15—20 g Kaliumnitrit oder Natriumnitrit unter Umschütteln gegossen. Die Reaction verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur so stürmisch, dass die Stickstoffentwicklung nach etwa einer Viertelstunde beendigt ist. Die Lösung wird sodann schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Reactionsproduct war reines *p*-Chlornitrobenzol vom Schmp. 82—83°; die Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. N 8.9. Gef. N 9.1.

Die Ausbeute betrug 1.7 g, also 64 pCt. der theoretischen.

p-Bromnitrobenzol aus *p*-Bromdiazoniumsulfat. Aus *p*-Bromdiazoniumsulfat entstand genau auf die soeben beschriebene Weise ebenfalls sofort reines *p*-Bromnitrobenzol vom richtigen Schmp. 125—126°. Die Ausbeute betrug 45 pCt. der Theorie; Sandmeyer erhielt rund 17 pCt.

Tribromnitrobenzol aus Tribromdiazoniumsulfat entsteht in besonders guter Ausbeute. Erhalten wurden nämlich aus 3.5 g Tribromdiazoniumsulfat und aus 4 g mit Kaliumnitritlösung versetztem Cuprocuprisulfat 1.9 g reines, sofort bei 125° schmelzendes Tribromnitrobenzol = 65 pCt. der theoretischen Ausbeute.

$C_6H_2Br_3.NO_2$. Ber. N 3.9. Gef. N 3.9.

β -Nitronaphtalin aus β -Naphtalindiazoniumsulfat nach dem verbesserten Verfahren darzustellen, hatte deshalb ein besonderes Interesse, weil sich dieses Nitroderivat bekanntlich durch directes

Nitriren von Naphtalin nicht erhalten lässt. Deshalb galt das alte Sandmeyer'sche Verfahren, trotzdem es nur 7 pCt. der theoretischen Ausbeute ergab, doch noch als die beste Darstellungsweise dieses Körpers. Nach der folgenden Modification lässt sich die Ausbeute auf 25 pCt. erhöhen.

Eine wässrige Lösung von 3 g β -Naphtalindiazoniumsulfat, oder ebenso gut eine in üblicher Weise diazotirte Lösung von p -Naphtylaminsulfat wird bei Zimmertemperatur in ein Gemisch von 5 g Cuprocuprisulfid und ca. 20 g Kaliumnitritlösung unter gutem Umrühren eingetragen. Sobald die lebhafte Stickstoffentwicklung beendigt ist, wird schwach alkalisch gemacht und mit überhitztem Wasserdampf destillirt, wobei das auch so nur schwierig flüchtige β -Nitronaphtalin langsam übergeht. Erhalten wurden 0.7 g = 25 pCt. der Theorie an reinem Nitrokörper vom richtigen Schmp. 78°.

$C_{10}H_7NO_2$. Ber. N 8.09. Gef. N 7.92.

Bei den soeben beschriebenen ersten Versuchen wurden zur Erprobung des Verfahrens reine, vorher in fester Form dargestellte Diazoniumsulfate verwendet. Da Letztere bekanntlich saure Sulfate sind, vollzog sich die Reaction in saurer Lösung. Aber auch mit einer auf gewöhnliche Weise aus Aminem bereiteten »Diazolösung« wurden gute Ausbeuten an Nitrokörpern erhalten.

So z. B. ergaben 4 g p -Chloranilin, mit 3.15 g Schwefelsäure und 2.33 g Natriumnitrit diazotirt und dann mit einem Gemisch von 5 g Cuprocuprisulfid + 20 g Natriumnitrit behandelt, 3.2 g reines p -Chlornitrobenzol, also 66 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Weitere Versuche mit p -Chloranilin, bei welchen die reagirenden Lösungen bald schwach sauer, bald schwach alkalisch gehalten wurden, ergaben fast dasselbe Resultat. In einem Falle wurde sogar eine Ausbeute von 70 pCt. der theoretischen an p -Chlornitrobenzol erhalten.

Da in dem Gemisch von Cuprocuprisulfid mit Kaliumnitritlösung als wirksamer Bestandtheil das Cupronitrit anzusehen ist, war es demnach möglich, durch einen Versuch mit molekularen Mengen die Einwirkung des Cupronitrits auf ein Diazoniumhaloïd quantitativ zu verfolgen und dabei festzustellen, wie viel Nitrobenzol und wie viel Halogenbenzol hierbei entsteht. Dieser »Austausch«-Versuch, auf dessen Wichtigkeit schon oben hingewiesen wurde, verlief folgendermaassen:

1 Mol.-Gew. reines p -Chlordiazoniumchlorid wurde auf einmal mit einem Gemisch von genau 1 Mol.-Gew. reinem Natriumnitrit mit 1 Mol.-Gew. Cuprocuprisulfid bei 0° zusammengebracht; die Stickstoffentwicklung verlief zwar weniger energisch, war jedoch nach ungefähr einer halben Stunde beendigt, trotzdem die Temperatur stets auf 0° gehalten wurde. Das Reactionsproduct wurde in der üblichen

Weise isolirt. Erhalten wurde aus 3 g *p*-Chlordiazoniumchlorid, 1.26 g 94-procentigem Natriumnitrit und 3.2 g Cuprocuprisulfit beim Uebertreiben mit Wasserdampf ein Product vom Schmp. 63—65°, welches zu Folge directer Analyse aus etwa 74 pCt. *p*-Chlornitrobenzol und 26 pCt. *p*-Dichlorbenzol bestand.

Dieser Versuch zeigte also wieder unzweideutig, dass bei der Sandmeyer'schen Reaction vorwiegend nicht das am Diazonium haftende Halogen, sondern die Gruppe NO₂ des Cupronitrits an den Benzolrest tritt.

Nachdem sich die aus Cuprocuprisulfit und Kaliumnitrit hergestellte »Kaliumkupfernitrilmischung« als vorzüglich geeignet zur Einführung der Nitrogruppe an Stelle der Diazogruppe erwiesen hatte, lag es nahe, aus demselben Kupfersulfit auch andere Cuprosalzlösungen zu bereiten und auf ihre Reaction mit Diazoniumsalzen zu prüfen.

Am meisten hätte wohl die Einführung der Nitroso-Gruppe vermittels »Cuprohyponitritlösung« interessirt, zumal hierbei die zweifache Möglichkeit vorlag, entweder echte Nitrosobenzole, oder die damit polymeren, noch unbekanntenen Phenylhyponitrite, C₆H₅O.N:N.OC₆H₅, zu erhalten. Derartige Versuche sind jedoch leider alle erfolglos geblieben und seien daher hier nicht beschrieben.

Auch die Einführung von Fluor in den Benzolkern vermittelst eines aus Cuprosulfit herzustellenden »Cuprofluorids« wurde auf ähnliche Weise versucht, ergab jedoch so geringe Mengen von Fluorbenzolen, dass diese Methode mit der bisher üblichen Wallach'schen (aus den Diazopiperididen mittels Fluorwasserstoffs) nicht concurren kann. Beispielsweise werden nach einigen, allerdings vielleicht verbesserungsfähigen Versuchen Diazoniumsulfatlösungen mit einem Gemisch von Cuprocuprisulfit und überschüssiger Fluorkaliumlösung zersetzt und dann in üblicher Weise mit Wasserdampf behandelt.

Hierbei wurden noch die relativ günstigsten Resultate in der *p*-Nitroreihe erzielt. So erhielten wir aus 4 g *p*-Nitroanilin etwa 0.1 g des von Wallach und Heusler¹⁾ beschriebenen *p*-Fluornitrobenzols, welches gegen 22° schmolz.

Die oben erwähnte Bildung von Azokörpern bei der Sandmeyer'schen Reaction tritt in der Pseudocumolreihe besonders hervor.

Aus Pseudocumoldiazoniumsalzen und Cuprohaloïden erhält man, besonders bei tiefer Temperatur, auffallend schlechte Ausbeuten an den mit Wasserdampf flüchtigen Halogenpseudocumolen. Schüttelt man aber die röthlichen Destillationsrückstände mit Aether aus, so erhält man nach dem Verdunsten und ein- bis zwei-maliger Krystallisation aus Eisessig reines Azopseudocumol in Gestalt ziegelrother

¹⁾ Ann. d. Chem. 243, 222.

Krystalle vom Schmp. 171–172° und zwar in einer Ausbeute von 50–70 pCt. der Theorie.

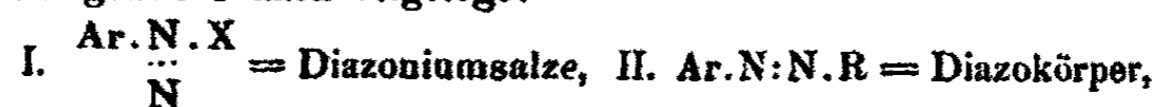


Da Azopseudonmol bisher nur schwierig zu erhalten war, so kann dieses Verfahren sogar als die bequemste Darstellungsmethode dieses Körpers gelten.

Auch aus gewöhnlichem Diazoniumchlorid liess sich durch Kupferchlorür bei 0° etwas Azobenzol vom Schmp. 66° im Rückstande der Dampfdestillation isoliren, freilich höchstens in einer Menge von 10 pCt. der Theorie.

414. A. Hantzsch: Zur Nomenclatur der Diazoverbindungen.
(Eingegangen am 10. August.)

Nachdem die Arbeiten über Diazokörper bis zu einem gewissen Abschluss gelangt sind, möchte ich hiermit einige Vorschläge zur Nomenclatur derselben machen, um die einzelnen Untergruppen möglichst einheitlich durch Namen zu bezeichnen und zu unterscheiden. Den beiden constitutiv verschiedenen Hauptgruppen werden bekanntlich folgende Namen beigelegt:



die beiden configurativ verschiedenen, stereoisomeren Untergruppen der Diazokörper werden charakterisirt als



sogen. normale oder Syn-Diazokörper sogen. Iso- oder Anti-Diazokörper.

Von diesen Bezeichnungen hat sich die der Benzol-Diazoniumsalze gegenüber dem Blomstrand'schen Namen »Phenylazoammoniumsalze« und dem Bamberger'schen »Phenylazoniumsalze« ziemlich allgemein eingebürgert und damit wohl als zweckmässig erwiesen.

Ebenso allgemein ist die Bezeichnung der zweiten Hauptgruppe als Diazokörper, seitdem man die Natur des Griess'schen Diazobenzols, bezw. verschiedener seiner Derivate richtig gedeutet hat. Denn man nennt z. B. ganz allgemein die Metallsalze Ar. N:N. OMe Diazotate, die Verbindungen Ar. N:N. OCH_3 Diazoäther, die Verbindungen $\text{Ar. N:N. SO}_2\text{. OH}$ Diazosulfosäuren, die Verbindungen $\text{Ar. N:N. NH. C}_6\text{H}_5$ in rationeller Weise Diazoanilide u. s. w.; weshalb ich auch in Anlehnung an diese Nomenclatur die von mir entdeckten Körper Ar. N:N. CN als Diazocyanide, Ar. N:N. CO. NH_2 als Diazocarbamide, Ar. N:N. COOH als Diazocarbonsäuren u. s. w. bezeichnet habe.

Allein damit erkennt man zugleich den schwachen Punkt dieser Nomenclatur; denn Verbindungen von ganz ähnlichem Typus sind von anderen Autoren, z. B. Thiele, mit Recht bereits Azokörper genannt worden: z. B. $C_2H_5OOC.N:N.COOC_2H_5$, Azodicarbonsäureäther; $NH_2.CO.N:N.CO.NH_2$, Azodicarbonamid u. s. w. Ferner sind auch verschiedene, aus Diazoniumsalzen erhältliche »Diazokörper« den echten Azokörpern, z. B. dem Azobenzol, viel ähnlicher als einem Diazokörper, und zwar sowohl hinsichtlich ihrer Beständigkeit als auch hinsichtlich ihrer Körperfarbe. Dies gilt z. B. von Verbindungen wie $C_6H_7Br_3.N:N.CN$, $C_6H_5.N:N.SO_2.C_6H_5$ u. s. w.

Ueberhaupt ist gegenwärtig eine Grenze zwischen Diazokörpern und Azokörpern weder bezüglich der Stabilität noch bezüglich der farbigen, bezw. farblosen Beschaffenheit mehr zu ziehen. Denn einerseits folgen den äusserst explosiven Diazojodiden, Diazoxyden und Diazoäthern die noch ziemlich unbeständigen Thiodiazoäther und Diazotate, dann die etwas haltbareren Diazoamide und Diazosulfonate, sowie Diazosulfone, endlich die oben erwähnten, zum Theil sehr stabilen Diazocyanide der Antireihe. Ebenso andererseits: wenn man gemäss der alten Auffassung die farbigen Körper mit der Gruppe $.N:N.$ als Azokörper, die farblosen als Diazokörper unterscheiden wollte, so würde man dadurch die auch hinsichtlich der Isomerieerscheinungen so nahe verwandten Gruppen $Ar.N:N.OMe$, $Ar.N:N.SO_3Me$ und $Ar.N:N.CN$ aus einander reissen, indem Erstere nach wie vor Diazotate, und nur Letztere Azosulfonate und Azocyanide zu nennen waren.

Diesen Schwierigkeiten kann meines Erachtens nur durch eine einheitliche Bezeichnung aller dieser Körpergruppen begegnet werden. Und wenn danach entweder der Name Diazokörper oder der Name Azokörper fallen muss, so kann die Wahl schon mit Rücksicht auf das Azobenzol, das gewissermaassen das Endglied dieser Reihe bildet, nicht zweifelhaft sein. Danach sind in Anlehnung an den Vorschlag v. Baeyer's alle Verbindungen von der Form $Ar.N:N.R$ oder allgemeiner $R_1.N:N.R_2$ ohne Ausnahme als Azokörper zu bezeichnen; der Name Diazokörper ist somit nur für die wirklich im Sinne der Griess'schen Auffassung constituirten ringförmigen

Diazo-Fettkörper mit der Gruppe $C \begin{array}{l} \diagup N \\ \vdots \\ \diagdown N \end{array}$ zu reserviren.

Danach schlage ich folgende Bezeichnungen vor.
 $Ar.N:N.CN$, Benzol-Azocyanide (bisher Diazocyanide),
 $Ar.N:N.COOH$, Benzol-Azocarbonsäuren (bisher Diazocarbonsäuren),
 $Ar.N:N.CO.C_6H_5$, Benzol-Azobenzoyl oder Benzoyl-Azobenzol (bisher Benzoyldiazobenzol),
 $Ar.N:N.SO_2.C_6H_5$, Benzol-Azophenylsulfon (bisher Diazosulfon oder noch unrichtiger benzolsulfinsaures Diazobenzol genannt),

$\text{Ar.N:N.SO}_2.\text{OH}$, Benzol-Azosulfonsäure (bisher Diazosulfonsäure),
 Ar.N:N.OMe , Benzol-Azotate (bisher Diazotate),
 Ar.N:N.OH , Benzol-Azohydrate (bisher Diazobenzolhydrate),
 Ar.N:N.OCH_3 , Benzol-Azomethyläther (bisher Diazobenzolmethyl-
 äther),
 $(\text{Ar.N:N})_2\text{O}$, Benzol-Azooxyd (bisher Diazobenzoloxyd),
 $\text{Ar.N:N.S.C}_6\text{H}_5$, Benzol-Azothiophenyläther (bisher Diazobenzolthio-
 phenyläther),
 $\text{Ar.N:N.NH.C}_6\text{H}_5$, Benzol-Azoanilid (sogen. Diazoamidobenzol, wo-
 gegen $\text{Ar.N:N.C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2 = \text{Benzol-Azoanilin}$),
 $(\text{Ar.N:N})_2\text{NH}$, Bis-Benzolazoamid (bisher Bisdiazoamidobenzol); ein
 Name, der auch in Bis-Benzolazoimid verwandelt werden
 könnte, da eine Verwechslung mit dem Azoimid N_2H
 wohl nicht zu befürchten wäre.

Als Nachteile dieser Nomenclatur käme wohl nur zweierlei in
 Betracht: Erstens, dass die Benennung der Salze $\text{Ar.N}_2.\text{OMe}$ als
 Benzolazotate vielleicht im Französischen zu einer Verwechslung mit
 den Nitraten als Salzen des »acide azotique« führen könnte, eine
 Gefahr, die jedoch nicht gross ist und zudem für ähnliche Fälle
 bereits besteht. Zweitens, dass durch die Namen »Azohydrate, Azot-
 ate, Azosulfonate, Azocyanide« u. s. w. eine scharfe Grenze zwischen
 den Diazoniumsalzen und den aus ihnen so leicht durch Kalihydrat,
 Kaliumcyanid, Kaliumsulfid u. a. m. entstehenden »Azokörpern« ge-
 zogen wird, eine Grenze, die thatsächlich vielfach gar nicht besteht,
 da ja verschiedene, der normalen oder Syn-Reihe zugehörige Azo-
 körper sehr leicht wieder in Diazoniumsalze übergehen, und sogar in
 wässriger Lösung vielfach »Diazo-« und »Azo-«-Körper im Gleich-
 gewichte neben einander bestehen. Denn danach enthält die Lösung
 $\text{Ar.N}_2.\text{OH}$ dissociirtes Diazoniumhydrat und undissociirtes Azohydrat,
 die Lösung $\text{Ar.N}_2.\text{CN}$ dissociirtes Diazoniumcyanid und undissociirtes
 Azocyanid.

Doch wird wohl jede Nomenclatur dadurch, dass sie durch Worte
 künstlich Grenzen zieht, ähnliche Unzulänglichkeiten aufweisen. Ferner
 wird gerade der letzterwähnten Schwierigkeit durch meinen bereits
 früher gemachten Vorschlag begegnet: derartige Lösungen, in denen
 ein Gleichgewicht zwischen Diazoniumverbindung und undissociirter
 Azoverbindung besteht, als »normale Diazolösungen« zu bezeichnen,
 also in diesen Fällen von normalen Diazohydratlösungen, normalen
 Diazocyanidlösungen u. s. w. zu sprechen.

Die beiden stereoisomeren Unterklassen der Verbindungen von
 der Structurformel Ar.N:N.R erhalten natürlich nunmehr die Be-
 zeichnungen:



Ganz aufzugeben ist dagegen meines Erachtens (wenigstens von denen, die meine Beweise für die Stereoisomerie dieser Verbindungen als ausreichend erachten) die rein empirische Unterscheidung dieser Isomeren als normale und als Iso-Verbindungen. Denn man konnte allerdings, vor Allem so lange Constitution und Configuration noch unsicher waren, die labile, leichter zersetzliche und leichter kuppelnde Reihe als die der normalen Diazoverbindungen, und damit die stabilere, weniger zersetzliche und schwieriger kuppelnde Reihe als die der Iso-Diazoverbindungen bezeichnen, um so mehr, als die Erstere besonders innige Beziehungen zu den Diazoniumsalzen aufweist. Aber man kann nicht diese normalen Diazoverbindungen nunmehr normale Azoverbindungen nennen; denn es sind ja bekanntlich gerade die bisherigen Isodiazokörper insofern normale Azokörper, als sie durch grössere Stabilität und auch gewisse chemische Eigenschaften allmählich zu den echten Azokörpern vom Typus des Azobenzols hinüberleiten, die selbst sterisch zweifellos der Anti-Reihe zugehören.

415. Th. Curtius: Darstellung von aromatischen Aldehyden aus den zugehörigen Säuren mittels Hydrazin.

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

(Eingegangen am 13. August.)

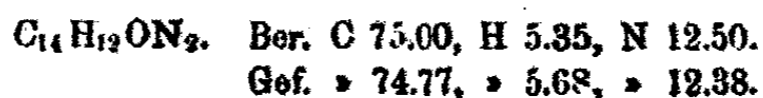
Vor fünf Jahren hat E. Davidis¹⁾ auf meine Veranlassung das Verhalten der Aldosen und Ketosen gegen Hydrazinhydrat und Benzhydrazid untersucht. Dabei glaubte er als Osazone Körper erhalten zu haben, bei deren Bildung 4 Mol. Benzhydrazid z. B. auf 1 Mol. Glucose eingewirkt hätten. Die Beschreibung dieser mit der Entstehung der Phenyl-osazone²⁾ augenscheinlich in Widerspruch stehenden Reaction, welche in alkalischer Lösung und erst bei hoher Temperatur verlief, bewog E. Fischer, die Versuche wiederholen zu lassen, wobei G. Pinkus feststellte, dass die Davidis'schen Körper nichts anderes seien, als ein Gemisch von Benzosazonen des Glyoxals und des Methylglyoxals, hervorgegangen durch Spaltung des Zuckermoleküls. Nun erinnerte ich mich aber, früher beobachtet zu haben, dass Traubenzucker, in sehr schwach alkalischer Lösung mit Benzhydrazid versetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit reichliche Mengen eines prächtig krystallisirenden, schwer löslichen Körpers abscheidet, eine Beobachtung, auf Grund deren ich Hrn. E. Davidis seinerseits zu umfassenderen Versuchen über die Einwirkung von Benzhydrazid auf Zucker veranlasst hatte.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2310.

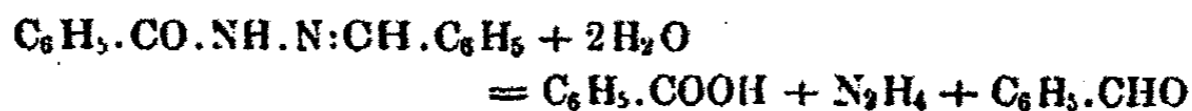
²⁾ Diese Berichte 31, 31.

Ich habe nach dem Erscheinen der Pinkus'schen Arbeit meinen ursprünglichen Versuch wiederholt und gefunden, dass der so erhaltene Körper weder das Osazon von Davidis, noch ein Osazon des Glyoxals oder Methylglyoxala ist, sondern reines Benzalbenzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NH.N:CH.C_6H_5$, vom Schmp. 204—205°, welches bekanntlich ausserordentlich leicht bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzhydrazid in wässriger Lösung bereitet werden kann. Die auf beiden Wegen dargestellten Substanzen stimmten in ihren Eigenschaften vollkommen überein.

Benzalbenzoylhydrazin aus Benzhydrazid in alkalischer Zuckerlösung:



Die Substanz wurde mit verdünnter Schwefelsäure anhaltend gekocht und der überdestillirende Benzaldehyd durch Hydrazinsulfat in Benzalazin übergeführt. Die nach dem Abdestilliren des Benzaldehyds zurückbleibende Lösung von Hydrazinsulfat wurde ebenfalls durch Zusatz von Benzaldehyd in Benzalazin übergeführt. Die beiden gefundenen Mengen Benzalazin standen im Verhältniss 1:2; die Hydrolyse war demnach im Sinne der Gleichung:

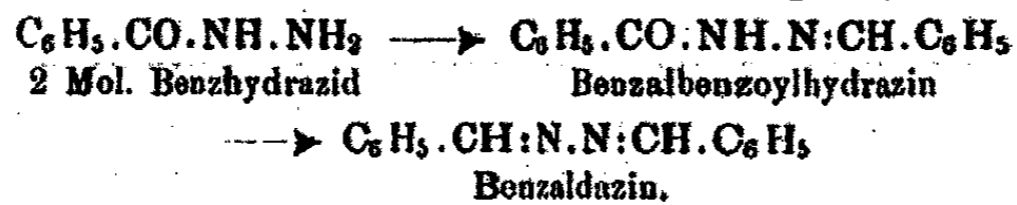


erfolgt, nach welcher das eine Molekül Benzaldehyd halb so viel Benzalazin liefern musste, als das eine Molekül Hydrazin. Die angewandte Substanz war also in der That Benzalbenzoylhydrazin.

Es lag nahe, zu vermuthen, dass der zugesetzte Zucker an dieser Reaction nicht theilnimmt, dass Letztere vielmehr eine Reaction des Benzhydrazids in alkalischer Lösung für sich ist. Diese Ansicht hat sich vollkommen bestätigt. Das Säurehydrazid erleidet in alkalischer Lösung Selbstreduction, indem ein Theil des Hydrazins dazu verbraucht wird. Der wahrscheinliche Verlauf dieser Reaction soll an anderem Orte ausführlich besprochen werden.

Hr. H. Melsbach hat auf meine Veranlassung diese Selbstreduction der Säurehydrazide in alkalischer Lösung bei einer grossen Anzahl von aromatischen Säurehydraziden geprüft und die Bedingungen zur Bildung der entstehenden tertiären Hydrazone $R.CO.NH.N:CH.R$ genau festgestellt. Mit wenigen Ausnahmen lassen sich die letzteren, schwer löslichen Substanzen auf diesem Wege leicht und in guter Ausbeute bereiten. Durch Destilliren derselben mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die zugehörigen Aldehyde, welche besonders leicht isolirt werden können, wenn sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Hr. Melsbach hat weiter die

interessante Beobachtung gemacht, dass die Säurehydrazide in alkalischer Lösung schliesslich in die Aldazine übergehen, z. B.



Die umfangreichen, schon abgeschlossenen Untersuchungen dieser neuen Reaction der Säurehydrazide werden demnächst ausführlich veröffentlicht werden.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche habe ich mich der sachkundigen Hilfe des Hrn. Dr. Rissom erfreut.

416. Th. Curtius: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydrazine.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

(Eingegangen am 18. August.)

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf salzsaures Benzylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2, \text{HCl}^1)$, erhält man das merkwürdig beständige Nitrosobenzylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}_2$. Man vermischt die concentrirten, wässrigen Lösungen der Componenten unter Eiskühlung. Spontan oder auf Zusatz einer Spur von Mineralsäuren erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von farblosen Krystallen.

Ganz so verhält sich *p*-Methylbenzylhydrazin¹⁾ gegen salpetrige Säure.

Nitrosobenzylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}_2$, bildet farblose, geruchlose Blätter oder Nadeln, welche in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform bereits in der Kälte leicht löslich, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Ligroin sind und bei 70° unzersetzt schmelzen.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 55.63, H 5.96, N 27.81.

Gef. » 55.84, » 5.80, » 27.69.

Nitroso-*p*-methylbenzylhydrazin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{NH}_2$, ist dem Vorigen sehr ähnlich. Schmp. 78° .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 25.45. Gef. N 25.34, 25.57.

Nitrosobenzylhydrazin kann aus heissem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction und hat stark reducirende Eigenschaften.

Versetzt man die wässrige Lösung von Nitrosobenzylhydrazin mit Benzaldehyd, so tritt keine Veränderung ein, auch nicht auf Zu-

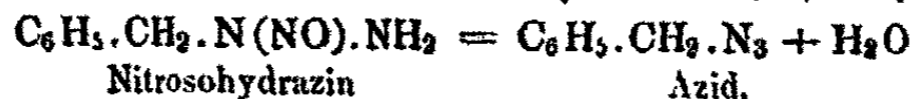
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 83 ff.

satz von Essigsäure. Säuert man dagegen mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheidet sich beim Schütteln alsbald das bekannte Nitroso-Benzalbenzylhydrazon, $C_6H_5.CH_2.N(NO).N:CH.C_6H_5$, in gelben Flocken aus. Dasselbe zeigte alle Eigenschaften der Verbindung, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzalbenzylhydrazin entsteht. Schmp. 89° ¹⁾.

$C_{11}H_{13}N_3O$. Ber. C 70.30, H 5.44, N 17.57.

Gef. » 70.41, » 5.31, » 17.42.

Erwärmt man Nitrosobenzylhydrazin schwach mit verdünnter Schwefelsäure, so zerfließt es zu Benzylazid, $C_6H_5.CH_2.N_3$.



Das ausgeschiedene Oel wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Soda und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum fractionirt.

Benzylazid bildet eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche etwas höher als Benzylchlorid (unter 20 mm Druck gegen 85°) unzersetzt siedet. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verpufft es. Benzylazid ist mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser ist es unlöslich; es besitzt täuschend den Geruch des Benzylchlorids. Wie Letzteres ist es auch gegen verseifende Mittel sehr beständig. Der Stickstoffgehalt konnte nach Dumas annähernd ermittelt werden.

$C_7H_7N_3$. Ber. N 31.57. Gef. N 29.16, 29.00.

Hrn. Dr. Darapsky sage ich für die vortreffliche Ausführung obiger Versuche auch an dieser Stelle besten Dank.

417. Albert Baur-Thurgau: Ueber Derivate des Butylxylols.

(Eingegangen am 9. August.)

Die Constitution der Derivate des Butylxylols ist noch nicht bekannt; ich habe deshalb seit einiger Zeit diesbezügliche Untersuchungen unternommen, welche nun zur Lösung der Frage geführt haben. Butylxylol selbst besitzt die Constitution 1,3,5 (diese Berichte 24, 2840), und es sind demnach zwei mono- und zwei di-substituirte Derivate (bei gleichen Substituenten) zu erwarten. Als Ausgangsproduct der meisten moachusartigen Derivate des Butylxylols ist das Mononitrobutylxylol vom Schmp. 85° (diese Berichte 24, 2481), resp. dessen Reductionsproduct, das Butylxylidin, anzusehen. Es wurden deshalb in erster Linie Versuche unternommen, die Constitution dieser Producte aufzuklären.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 83 ff.

Butylxylin wird aus dem festen Nitrobutylxylo (l. c.; Schmp. 85°, Sdp. 164° bei 30 mm) durch Reduction mit Gusseisenspähen und verdünnter Essigsäure gewonnen; mit Wasserdampf abdestillirt, erhält man die Base, welche, von geringen Mengen Nitroverbindung auf bekannte Weise befreit, bei 256° siedet und bald erstarrt. In Alkohol, Aether etc. sehr leicht löslich; beim Verdunsten der Ligroinlösung erhält man dieselbe in grossen, rhombischen Platten, welche bei 32° schmelzen und einen schwachen Geruch nach Metakresol besitzen. Chlorhydrat und Sulfat sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem; Eisenchlorid, Bichromat und Chlorkalk bewirken in deren Lösung keine Färbung. Auch mit Diazoverbindungen konnte keine Einwirkung constatirt werden. Benzaldehyd bildet leicht eine Benzylidenverbindung.

$C_{12}H_{19}N$. Ber. N 7.90. Gef. N 7.95.

Das Acetylderivat schmilzt bei 81° und bildet grosse Tafeln aus verdünntem Alkohol.

$C_{14}H_{21}NO$. Ber. N 6.39. Gef. N 6.52.

Das Benzoylderivat schmilzt bei 233°; feine Nadelchen aus Alkohol.

$C_{19}H_{23}NO$. Ber. C 81.49, H 8.18, N 4.88.
Gef. » 81.06, » 8.23, » 4.88.

Butylxylin, sowie das Acetylderivat lassen sich leicht nitriren; löst man 17 g der Base in 200 g Schwefelsäure und giebt unter Abkühlung 10 g 100-procentiger Schwefelsäure langsam zu, so erhält man ein Mononitroproduct. Dasselbe bildet lange, schwefelgelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 89°.

$C_{12}H_{18}N_2O_7$. Ber. C 64.86, H 8.10, N 12.72.
Gef. » 65.14, » 8.12, » 12.98.

Bei Anwendung von 25 g 100-procentiger Salpetersäure erhält man ein Dinitrobutylxylin (Schmp. 186°), welches mit dem schon längst bekannten identisch ist und durch Reduction von Trinitrobutylxylo mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten wurde. (D. R.-P. No. 90291, Friedländer 94—97, 1300.)

Die im citirten Patent gegebene Darstellungsweise wird zweckmässiger wie folgt abgeändert:

100 g Trinitrobutylxylo werden in 500 g Alkohol gelöst, mit 200 g concentrirtem Ammoniak versetzt und während 5 Stdn. am Rückflusskühler unter fortwährendem Kochen mit Schwefelwasserstoff behandelt; man destillirt alsdann den Alkohol ab, giesst den halb-festen Rückstand in Wasser, versetzt mit etwas Natronlauge und filtrirt. Das gut ausgewaschene und getrocknete Product löst man in 1 kg Toluol auf dem Wasserbade, filtrirt von ungelöstem Schwefel ab und leitet in die schwach gelbe, noch heisse Lösung einen starken Strom von

Salzsäuregas, worauf sich das Chlorhydrat des Dinitrobutylxylidins als weisses Pulver abscheidet. Dasselbe wird abgesaugt und gut mit Toluol gewaschen, alsdann getrocknet und mit Wasser zersetzt; das weisse Pulver wird hellgelb, ist jedoch noch nicht rein, sondern enthält noch Schwefelverbindungen. Nach dem Trocknen wird es noch einmal in Toluol gelöst und auf dem Wasserbade mit pulverisirtem, festem Kali so lange behandelt, bis sich das Kali nicht mehr braun färbt. Man fällt alsdann noch einmal mit Salzsäure, und erhält schliesslich durch Zersetzung des Chlorhydrates mit Wasser oder verdünntem Alkohol das Dinitrobutylxylidin als schwefelgelbes Pulver; ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Ligroin, daraus in Nadeln vom Schmp. 186° krystallisirend. Der Schmelzpunkt im D. R.-P. ist noch zu 170° angegeben.

Die Acetylverbindung des Butylxylidins bildet, nach letzterem Verfahren nitriert, das Dinitroacetylbutylxylidin. Schmp. 192°; kleine Blättchen aus Alkohol.

$C_{14}H_{19}N_3O_5$. Ber. N 13.57. Gef. N 13.97.

Bemerkenswerth ist, dass das Dinitrobutylxylidin sich nur mit Acetanhydrid acetylirend lässt und sofort ein Diacetylproduct vom Schmp. 154° liefert; kleine, körnige Krystalle aus Alkohol.

$C_{16}H_{21}N_3O_6$. Ber. N 11.97. Gef. N 12.12.

Von anderen Derivaten des Butylxylidins wurden noch dargestellt: Das Formylderivat; dasselbe bildet lange seidenglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 173°.

$C_{13}H_{19}NO$. Ber. C 76.09, H 9.27, N 6.87.

Gef. » 75.44, » 9.70, » 7.16.

Der Thioharnstoff wurde durch Kochen der Base mit Alkohol und Schwefelwasserstoff erhalten; schwer lösliche, kleine Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 234°. Daneben bildet sich in geringen Mengen das Senföl. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt in dicken Nadeln, welche beim Erhitzen schwachen Senföl-Geruch entwickeln. Schmp. 83°.

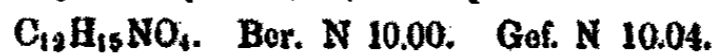
$C_{13}H_{17}NS$. Ber. N 6.39. Gef. N 6.47.

Verschiedene Versuche, dahin zielend, durch Oxydation des Acetylbutylxylidins zu Carbonsäuren zu gelangen, aus welchen man durch Abspaltung von Kohlensäure bekannte Derivate von Butyl-Toluidinen oder -Xylidinen hätte erhalten können, missglückten, indem z. B. die Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung, neben viel Farbstoffen, die verschiedensten Producte sauren Charakters in kleiner Ausbeute lieferte, welche zu trennen nicht gelang.

Die Oxydation des festen Nitrobutylxylois selbst lieferte mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Nitrobutylisophtalsäure. Schmp. über 300°; weisse, lichtempfindliche Nadeln aus Alkohol.

$C_{13}H_{13}NO_6$. Ber. N 5.24. Gef. N 5.37.

Mit verdünnter Salpetersäure von 20 pCt. erhält man hingegen eine Dinitrobutyltoluylsäure, Schmp. 219°.



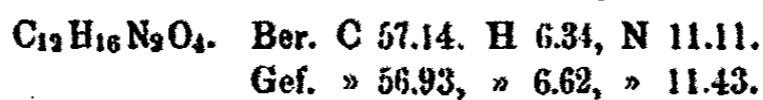
Beide Producte sind für den Abbau nicht geeignet. Hingegen lieferte die Untersuchung eines der beiden Dinitrobutylxylols Resultate, welche es ermöglichten, die Constitution fast sämtlicher, bis jetzt bekannter Derivate des Butylxylols aufzuklären

Von den beiden Dinitrobutylxylolen enthält das eine beide Nitrogruppen in Ortho-Stellung zur Butylgruppe, das andere jedoch eine Nitrogruppe in Ortho- und die zweite in Para-Stellung zu derselben. Gelingt es nun, in einem Dinitrobutylxylol die Stellung der Nitrogruppen nur relativ festzustellen, so ist damit die Constitution beider Dinitrobutylxylols sicher bestimmt, und mit Hilfe schon bekannter und theilweise schon oben beschriebener Beziehungen zwischen Butylxylidin und Nitrobutylxylidinen lässt sich alsdann die Constitution dieser ebenfalls ableiten.

Als Ausgangsproduct wurde das leicht zugängliche Dinitrobutylxylol vom Schmp. 68° gewählt. Dasselbe wurde zuerst dargestellt und beschrieben von A. Meyer, Inaugural-Dissertation Basel 1894 (Chemieschule Mülhausen i. E.).

Er erhielt dasselbe durch geeignetes Nitriren von festem Mononitrobutylxylol (Schmp. 85°); schwach gelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 68°.

Analyse (aus der Dissertation von A. Meyer):

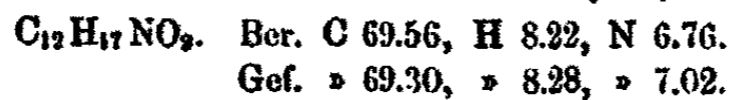


Die Nitrirung des Mononitrobutylxylols wird wie folgt ausgeführt:

50g desselben werden langsam in einem kalt gehaltenen Gemisch von 80 g Salpetersäure von 85 pCt. und 200 g gewöhnlicher Schwefelsäure eingetragen und alsdann auf 50–60° erhitzt; nach einigen Stunden giesst man auf Eis, worauf sich das Dinitroproduct sofort fest abscheidet.

Ich kann seinen Angaben noch beifügen, dass das von demselben ebenda beschriebene flüssige Nitrobutylxylol bei weiterem Nitriren nach derselben Methode dasselbe Dinitrobutylxylol (Schmp. 68°) liefert. Dieses flüssige Nitrobutylxylol siedet in reinem Zustande unzersetzt bei 258° bei 746 mm, im Vacuum von 30 mm bei 158° und besitzt ein spec. Gewicht von 1.042 bei 21°. Dasselbe konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Analyse (aus der Dissertation von A. Meyer):



Das zweite Dinitrobutylxylol wurde zuerst von E. Sack dargestellt und zwar aus der Diazoverbindung des Dinitrobutylxylidins durch Kochen mit Alkohol.

20 g Dinitrobutylxylidin werden in 400 g Schwefelsäure gelöst, unter Eiskühlung mit 7 g getrocknetem Natriumnitrit unter fortwährendem Rühren diazotirt, nach 6 Stdn. auf Eis gegossen und die mittels Harnstoff von salpetriger Säure befreite Diazolösung zu 500 g 10-procentigem Alkohol, welcher am Rückflusskühler kocht, zugegeben. Das Rohproduct, mit Alkali gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet schwach-gelbe, derbe Nadeln, aus Ligroin jedoch rhombische Tafeln. Schmp. 84°.

$C_{12}H_{16}N_2O_4$. Ber. N 11.11. Gef. 11.15.

Das Dinitrobutylxylol vom Schmp. 68° wurde ebenfalls in Arbeit genommen und reducirt, und zwar mit alkoholischem Schwefelkalium. 100 g desselben wurden in 500 g Alkohol gelöst, nach Zusatz von 50 g festem Kali zum Kochen erhitzt und während 3 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man destillirt alsdann den Alkohol ab, nimmt das rückständige Oel in Toluol auf und fällt die Base mit Salzsäuregas. Man erhält ein Chlorhydrat als schwach gelbes Pulver, welches mit Wasser sich zersetzt und eine Nitrobase vom Schmp. 89° liefert, die mit der oben beschriebenen, durch Nitriren von festem Butylxylidin erhaltenen vollständig identisch ist.

Beim Nitriren ergab diese Nitrobase, wie zu erwarten, das schon beschriebene Dinitrobutylxylidin vom Schmp. 186°. Demnach ist die Nitrogruppe, welche hier reducirt wurde, identisch mit derjenigen des festen Nitrobutylxylols, wobei es noch unentschieden ist, ob diese Nitrogruppe in Ortho- oder in Para-Stellung zur Butylgruppe steht.

Um nun auch die zweite Nitrogruppe kennen zu lernen, wurde die Nitrobase entamidirt.

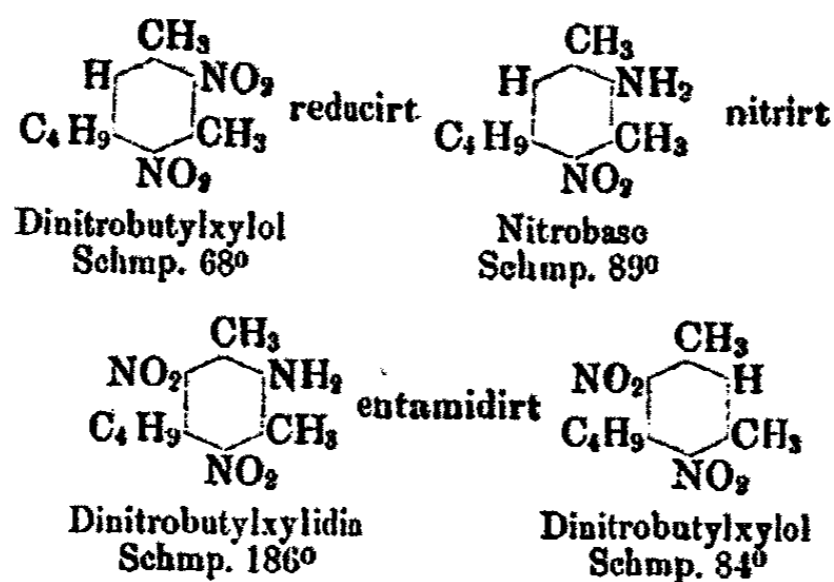
50 g derselben wurden in 500 g Schwefelsäure gelöst, unter guter Kühlung und lebhaftem Rühren mit 20 g trockenem Natriumnitrit diazotirt und nach 6 Stunden auf 2 kg Eis gegossen, die salpetrige Säure mit Harnstoff zerstört und die Diazolösung zu 500 g kochendem Alkohol von 20 pCt. zugegeben. Man treibt mit Wasserdampf ab und erhält nach dem Alkohol ein schwer mit Wasserdampf destillirendes Oel vom Sdp. 158° bei 30 mm Vacuum, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte und also das flüssige Nitrobutylxylol vorstellt.

Unterwirft man es der Reduction in gleicher Weise wie das feste Nitrobutylxylol, so erhält man aus ihm das entsprechende Butylxylidin als nicht krystallisirendes Oel, welches bei 246° siedet und sich gegen Eisenchlorid, Bichromat und Chlorkalk in gleicher Weise indifferent verhält wie das feste Butylxylidin. Chlorhydrat und Sulfat sind in

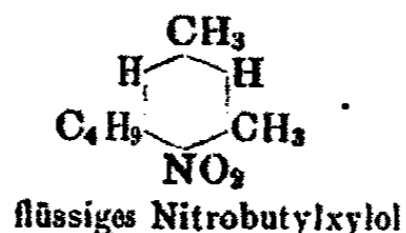
kaltem Wasser ebenfalls schwer löslich. Das Benzoylderivat schmilzt bei 206°.

$C_{10}H_{23}NO$. Ber. C 81.49, H 8.18, N 4.88.
Gef. » 80.74, » 8.15, » 4.92.

Hiermit ist festgestellt, dass im vorliegenden Dinitrobutylxylo die beiden Nitrogruppen relativ verschiedene Stellung einnehmen, weil die eine dem festen und die andere dem flüssigen Mononitrobutylxylo entspricht, d. h. die eine Nitrogruppe muss in Para- und die andere in Ortho-Stellung zur Butylgruppe stehen. Demnach muss das zweite Dinitrobutylxylo vom Schmp. 84° beide Nitrogruppen in Ortho-Stellung zur Butylgruppe haben, und da dasselbe erhalten wird durch Entamidierung von Dinitrobutylxyloidin, so muss die Aminogruppe des Letzteren die Para-Stellung zur Butylgruppe einnehmen. Diese Parastellung kommt demnach auch der Aminogruppe des festen Butylxyloids (aus festem Nitrobutylxylo) zu, welches, wie wir oben gesehen, beim Nitriren dasselbe Dinitrobutylxyloidin giebt. Folgende Formelbilder veranschaulichen die ausgeführten Operationen:



Die Nitrobase, Schmp. 89°, entamidirt, giebt:



Damit ist auch die Constitution aller derjenigen Derivate des Butylxylo festgelegt, welche sich vom Dinitrobutylxyloidin (Schmp. 186°) ableiten, diese sind:

Butylxylycyanid (Schmp. 88°) aus Butylxyloidin (Schmp. 32°) und dessen Dinitroproduct (Schmp. 110°) (Cyanid-Moschus des D. R.-P. Nr. 84336, Friedländer 94—97, 1296), ferner Dinitrobutylxylyl-

azimid (Schmp. 89°) (Azimid-Moschus des D. R.-P. Nr. 99256, C 98II, 1232).

Bei allen diesen Derivaten steht der die Aminogruppe ersetzende Substituent in Para-Stellung zur Butylgruppe. Es lässt sich nun auch die Constitution des Butylxylylmethylketons (diese Berichte 31, 1344) und seiner Derivate mit Sicherheit feststellen. Butylxylylaloxim (diese Berichte 32, 3647) giebt, mit Acetanhydrid gekocht, ein Butylxylylcyanid, weisse Nadeln aus Lignoïn, Schmp. 70°.

$C_{13}H_{17}N$. Ber. N 7.48. Gef. N 7.54.

Dasselbe ist somit verschieden vom Butylxylylcyanid aus Butylxylylidin (Schmp. 32), welches bei 88° (und nicht bei 83°, wie im D. R.-P. angegeben) schmilzt.

Demnach muss die Cyanidgruppe in demselben (und also auch die Aldehyd- resp. Methylketon-Gruppe) in Ortho-Stellung zur Butylgruppe stehen. Erfreulicher Weise konnte dieses Ergebniss durch die Untersuchung der Oxydationsproducte des Butylxylylmethylketons bestätigt werden.

Wie bereits diese Berichte 31, 1346 gezeigt wurde, ergiebt die weitgehende Oxydation dieses Ketons u. A. eine Glyoxylcarbonsäure, welche durch Ueberführung in ein Phtalid als Orthoderivat charakterisirt wurde. Oxydirt man diese Säure, welche bisher noch nicht krystallinisch erhalten werden konnte, in schwefelsaurer Lösung mit Mangansuperoxyd, so erhält man eine Butylmethylphtalsäure, charakterisirt durch Bildung von Phtaleinen beim vorsichtigen Verschmelzen mit Resorcin oder Dimethylamidophenol; körnige Krystalle aus 60-procentiger Essigsäure. Schmp. 173°.

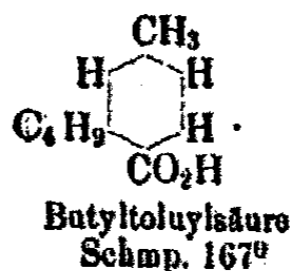
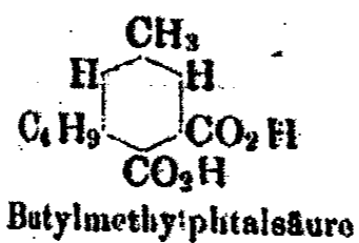
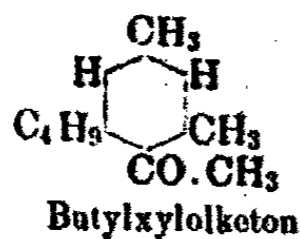
$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66.10, H 6.77.
Gef. » 67.78, 67.87, » 7.18, 7.24.

Schon beim Trocknen der Säure bei 110°, vollständig beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt, zersetzt sich dieselbe, spaltet aber kein Wasser, sondern Kohlensäure ab und liefert eine Butyltoluylsäure vom Schmp. 167°, weisse Blättchen aus verdünntem Alkohol.

$C_{13}H_{16}O_2$. Ber. C 75.00, H 8.33.
Gef. » 74.93, » 8.88.

Diese Säure kann nur ein Derivat des Metabutyltoluols sein; solche sind bis jetzt drei bekannt von vieren, welche überhaupt möglich sind. Diese sind: die Säure 1-Butyl-3-Methyl-2-Carboxyl (Schmp. 132°) und 1-Butyl-3-Methyl-4-Carboxyl (Schmp. 140°), beide von Efront (diese Berichte 17, 2334, 2343); ferner ist bekannt die Butyltoluylsäure-1.3.5 (diese Berichte 31, 1346), und es kann somit

die neue nur die Constitution 1-Butyl-3-Methyl-6-Carboxyl besitzen, deren Bildung durch nachstehende Formelbilder vollständig klar wird.



Demnach ist die Stellung der Ketongruppe als in Ortho zur Butylgruppe bestätigt und damit die Constitution aller von diesem Keton sich ableitender Derivate erledigt.

Bemerkenswerth ist bei dieser Butylmethylphtalsäure noch die Leichtigkeit, mit welcher sich das in symmetrischer Stellung befindliche Carboxyl abspaltet, während bei der Butyltoluylsäure-1.3.5 diese Abspaltung nur durch Glühen mit Kalk und auch dann nur unter theilweiser Zerstörung des Moleküls bewirkt werden kann. Der auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoff bestand nämlich zum größten Theil aus Butylbenzol. Beim Erhitzen mit syrupöser Phosphorsäure, Bromwasserstoffsäure, Anilin, Diphenylamin bleibt die Säure unverändert.

Die Butyltoluylsäure vom Schmp. 167° unterscheidet sich noch dadurch von den Säuren von Effront, dass dieselbe bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nicht wie diese eine Butylphtalsäure liefert. Eine solche wurde z. B. aus der bei 140° schmelzenden Butyltoluylsäure erhalten und wird bei anderer Gelegenheit beschrieben werden.

Die Constitution des Methylketons aus *m*-Butyltoluol, welche diese Berichte 81, 1345 noch unsicher war, konnte auf diese Weise unzweifelhaft bestimmt werden. Dieses Keton lieferte bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure die Effront'sche Säure vom Schmp. 140° und bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Butylphtalsäure. Demnach steht in diesem Keton der Ketorest in Para-Stellung zur Butylgruppe.

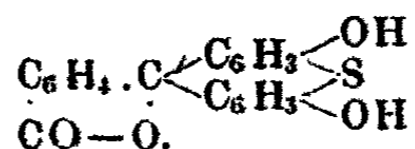
Mülhausen i. Els., Juli 1900.

418. Richard Meyer: Ueber gefärbte Schwefelverbindungen der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe. I.

(Eingegangen am 13. August.)

Die Untersuchung, über welche nachstehend berichtet werden soll, und welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. J. Szanecki unternommen habe ¹⁾, bezweckte die Gewinnung neuer Beiträge zur Frage der Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Fluorescenz organischer Verbindungen. Besonders sollte der Einfluss des Austausches von Sauerstoff gegen Schwefel studirt werden. Hierüber liegt bisher nur ein beschränktes Beobachtungsmaterial vor. Die Fluorescenz der Thiazinfarbstoffe, der Thiopyronine und der Thiazolkörper habe ich schon a. a. O. erörtert ²⁾.

Vor längerer Zeit nahm die Soc. Gilliard P. Monnet und Cartier in Paris ein Patent auf die Darstellung geschwefelter Fluoresceine ³⁾, nach welchem Dichlorfluorescein durch Erhitzen mit Schwefelnatrium in ein Thiodichlorfluorescein übergeht, dessen Brom- und Jod-Derivate Wolle und Seide violett färben und als Cyclamine bezeichnet worden sind. Die Alkalisalze der Bromverbindung sollen sich in Wasser mit fuchsinrother Farbe, ohne Fluorescenz, lösen ⁴⁾. Die Muttersubstanz dieser Körper, das entsprechend geschwefelte Fluorescein, ist später auf K. Henmann's Veranlassung von M. Wyler dargestellt und untersucht worden ⁵⁾. Seine Analysen zeigten, dass beim Erhitzen von Fluorescein mit Schwefelnatrium ein Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt wird; wahrscheinlich erfolgt diese Substitution im Pyronringe und der Körper besitzt die Formel



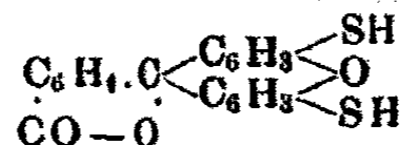
Ich werde noch darauf zurückkommen. Dieses einfach geschwefelte Fluorescein — von Wyler Thiofluorescein genannt — zeigt in seinen Alkalilösungen eine viel schwächere Fluorescenz als Fluorescein; die Lösung seines Tetrabromderivates fluorescirt garnicht. Wyler stellte auch das Chlorid seines Thiofluoresceins dar, und mittels desselben die einfach geschwefelten Rhodamine; ihre Lösungen fluoresciren gelb.

¹⁾ Die ersten Ergebnisse dieser Arbeit wurden kurz schon auf der Münchener Naturforscher-Versammlung (Sept. 1899) mitgetheilt.

²⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 24, 500, 506; diese Berichte 21, 512.

³⁾ D. R.-P. 52139, 26. April 1899. ⁴⁾ Schultz-Julius. Tabellen der künstl. organ. Farbstoffe, III. Aufl., S. 141. ⁵⁾ Inaug.-Dissert. Zürich 1894.

Im vergangenen Jahre hat ferner L. Gattermann ein »Thiofluorescein« beschrieben¹⁾, welches er durch Umsetzung von Fluoresceinchlorid mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid erhielt und dem unzweifelhaft die Formel



zukommt. Es bildet tiefblaue, alkalische Lösungen, von welchen Fluorescenz nicht erwähnt wird. Ich habe es darstellen lassen und mich überzeugt, dass Fluorescenz in der That nicht vorhanden ist.

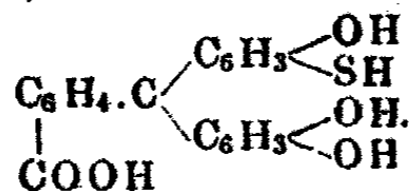
Der Wyler'sche Körper ist bisher nur in der Dissertation seines Entdeckers beschrieben. Es schien daher wünschenswerth, ihn nochmals darzustellen, um wo möglich die über ihn gemachten Angaben zu bestätigen. Ausserdem aber war zu hoffen, dass man mit seiner Hilfe auf ähnlichem Wege wie der, welcher früher vom Fluorescein zum Fluoran führte, zu einem geschwefelten Fluoran gelangen könnte, ein Wunsch, der freilich nicht in Erfüllung ging.

Unsere Beobachtungen über Darstellung und Eigenschaften des Körpers stimmen mit denen Wyler's überein. Obwohl sein Constitutionsbeweis durchaus nicht stichhaltig ist, hat er mit seiner Formel doch höchst wahrscheinlich das Richtige getroffen. Er stützt sich auf die Thatsache, dass er durch Erhitzen seines Thiofluoresceinchlorids mit Ammoniak ein Imid erhielt, welches sich als identisch erwies mit dem auf dieselbe Weise aus Fluoresceinchlorid und Ammoniak entstehenden Körper²⁾.

Für diesen nimmt er die Formel



als erwiesen an, wofür aber keinerlei Anhaltspunkt vorliegt. — Dagegen folgt in der That die von ihm angenommene Formel seines Thiofluoresceins mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit aus einem anderen Versuche Wyler's. Er erhielt durch Eindampfen des Körpers mit Natronlauge eine Substanz, welche sich in Alkali mit blauvioletter Farbe löst und sich leicht wieder in Thiofluorescein zurückverwandelt. Wyler vermuthet in derselben das Analogon von Baeyer's »wahrem Phtalein des Resorcins«:

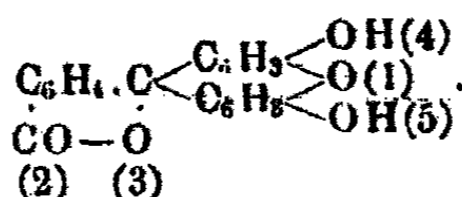


¹⁾ Diese Berichte 32, 1127.

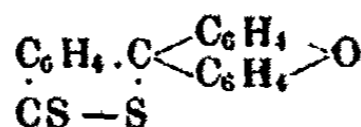
²⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. D. R.-P. 48980.

Obwohl die Substanz nicht analysirt wurde, zeigt doch ihre leichte Rückverwandlung in Thiofluoresceïn, dass dem Letzteren der Schwefel durch Erhitzen mit concentrirter Natronlauge nicht entzogen wird. Nach den weiter unten mitzutheilenden Erfahrungen ist nun der Schwefel im Lactonringe sehr lose, im Pyronringe sehr fest gebunden; das Wyler'sche Thiofluoresceïn enthält ihn daher wohl sicher im Pyronringe.

Einige Schwierigkeiten bereitet die Nomenclatur dieser Körper, besonders da Wyler und Gattermann zwei verschiedene Verbindungen mit demselben Namen belegt haben. Ich möchte deshalb für die Thioderivate des Fluorans bezw. Fluoresceïns eine Bezifferung vorschlagen:



Der Wyler'sche Körper erhält dann den Namen 1-Thiofluoresceïn; der Gattermann'sche 4.5-Dithiofluoresceïn; der weiter unten besprochene Körper

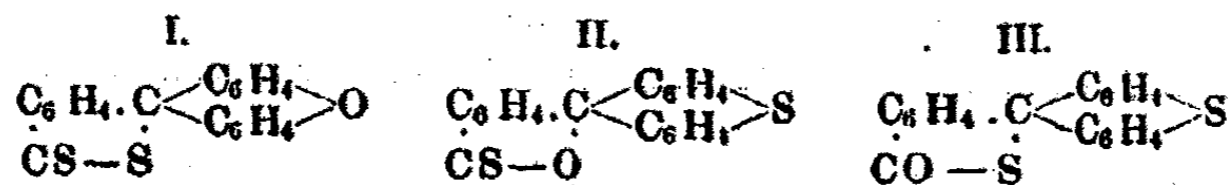


aber wäre als 2.3-Dithiofluoran zu bezeichnen.

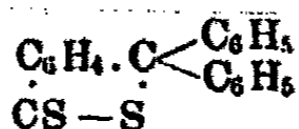
Da es nicht geglückt war, vom 1-Thiofluoresceïn zu dem entsprechenden 1-Thiofluoran zu gelangen, so suchten wir diesen Zweck mittels des Fluorans selbst zu erreichen. Versuche, in diesen Körper durch Schmelzen mit Schwefelnatrium oder mit Natriumthiosulfat Schwefel einzuführen, hatten indessen negative Resultate. Auch durch Einwirkung von Schwefelsesquioxid auf Diphenylphtalid gelangten wir nicht zum Ziele. Dagegen zeigte sich, dass Fluoran sehr leicht mit Phosphorpentasulfid reagirt. Das Ergebniss war ein in schönen rothen Nadeln krystallisirender Körper, dessen Analysen aber zeigten, dass nicht ein, sondern zwei Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt worden waren: wir hatten ein Dithiofluoran der Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{OS}_2$ in Händen. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; bei gewöhnlicher Beobachtung ist keine Fluorescenz zu bemerken. Beim Durchleuchten mittels Geissler'scher U-Röhre ¹⁾ zeigte sich aber, dass doch eine sehr schwache grüne Fluorescenz vorhanden ist. Der Schwefel ist sehr lose gebunden: durch Kochen mit alkoholischem Alkali wird Fluoran regenerirt.

¹⁾ R. Meyer, diese Berichte 31, 513.

Für die Constitution dieses Dithiofluorans ergeben sich zunächst die folgenden 3 Möglichkeiten:



Um einen Anhalt hierfür durch Analogie zu gewinnen, haben wir Phosphorpentasulfid auf Diphenylphthalid einwirken lassen. Das Ergebnis war ein ganz ähnliches: ein in ziegelrothen Nadeln krystallisirender Körper, dessen Analysen zur Formel eines Dithiodiphenylphthalids, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{S}_2$, führten. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und verliert den Schwefel ebenso leicht wie das Dithiofluoran. Dem Dithiodiphenylphthalid kann nur die Formel



zukommen. In Folge der Analogie beider Körper in der Bildung, in den Eigenschaften und im Verhalten wird aber dadurch für das Dithiofluoran die obige Formel I im höchsten Grade wahrscheinlich.

Das Verhalten des Diphenylphthalids zeigt, wie leicht der Sauerstoff der Kohlenoxydgruppe in der Phosphorpentasulfidschmelze durch Schwefel ersetzt wird; bei Annahme der Formel I für das Dithiofluoran ergibt sich ferner, dass der Pyronsauerstoff von dieser Reaction unberührt bleibt. Ein Mittel, die Richtigkeit dieses Schlusses zu controlliren, bot sich in der Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf Xanthon. Es war zu erwarten, dass hierbei ein Körper von der Formel I entstehen würde; da der isomere Körper II bereits bekannt war¹⁾, so mussten die Zusammensetzung und die Eigenschaften des zu erwartenden Reactionsproductes ohne Weiteres Aufschluss über dessen Constitution geben.



Xanthon reagirt mit Phosphorpentasulfid ebenso leicht wie Fluoran und Diphenylphthalid. Dabei entsteht ein ausserordentlich schöner Körper, welcher in langen, stahlblau glänzenden, im durchfallenden Lichte granatrothen Nadeln krystallisirt und sich von dem, bei Ausführung unserer Versuche allein bekannten Thioxanthon (II) als vollkommen verschieden erwies. Denselben Körper hat C. Graebe in-

¹⁾ J. H. Ziegler, diese Berichte 23, 2469; C. Graebe und O. Schulz, Ann. d. Chem. 263, 1.

zwischen auf anderem Wege erhalten und mit dem Namen Xanthion (I) belegt ¹⁾.

Durch Phosphorpentasulfid wird somit der Ketonsauerstoff ebenso leicht gegen Schwefel ausgetauscht, wie der Sauerstoff des Lactonringes; derjenige des Pyronringes aber widersteht der Einwirkung. — Im umgekehrten Verhältnisse zur Leichtigkeit des Eintrittes steht die Festigkeit, mit der der Schwefel in diesen Körpern gebunden ist. Aus dem Xanthion wird er ebenso leicht eliminirt wie aus Dithiofluoran und Dithiodiphenylphthalid: durch Kochen mit alkoholischem Natron wird daraus Xanthion regenerirt. Das Thioxanthion dagegen giebt den Schwefel selbst beim Schmelzen mit Alkali nicht ab, sondern liefert dabei, wie Graebe ²⁾ gezeigt hat, — unter Sprengung des Thiopyronringes — Phenylthiosalicylsäure,

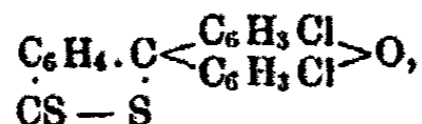


Nach den mit der Phosphorsulfidschmelze gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass es mittels derselben gelingen müsste, in das Thioxanthion ein zweites Schwefelatom einzuführen und so das bis dahin unbekannte Dithioxanthion,



zu erhalten. Dies ist in der That der Fall. Der Körper bildet ein gelbes Pulver, dessen Schwefelsäurelösung nur geringe Fluorescenz zeigt.

Wir haben dann noch einige Körper, deren Constitution eine Umsetzung mit Phosphorpentasulfid erwarten liess, auf ihr Verhalten in dieser Richtung geprüft. Phthalid und Phthalsäureanhydrid, Fluoresceïn, 1-Thiofluoresceïn und Phenolphthaleïn gaben negative Resultate; dagegen liefert das Fluoresceïnchlorid ein dem Dithiofluoran ganz ähnliches 2, 3-Dithiofluoresceïnchlorid (Dithiodichlorfluoran),



doch war die Ausbeute viel geringer als bei der Darstellung des Dithiofluorans. Die Schwefelsäurelösung des Dithiofluoresceïnchlorids zeigt auch bei innerer Durchleuchtung keine Fluorescenz ³⁾.

Versuche, auf verschiedenen Wegen zu einem höher geschwefelten Fluoresceïn zu gelangen, hatten keinen Erfolg.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1689.

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 9.

³⁾ Dagegen konnte an der Schwefelsäurelösung des Fluoresceïnchlorids beim Durchleuchten mittels der Geissler'schen U-Röhre eine sehr schwache, grüne, früher unbemerkt gebliebene Fluorescenz constatirt werden.

Die vorstehend skizzirten Ergebnisse dieser Arbeit fordern nach verschiedenen Richtungen zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes auf. Soweit die bisherigen Erfahrungen allgemeinere Schlüsse zulassen, ergibt sich aus ihnen Folgendes:

1. In den Körpern der Fluoresceingruppe lässt sich der Sauerstoff des Pyronringes durch Schmelzen mit Alkalisulfid gegen Schwefel austauschen; die Reaction scheint aber an die Anwesenheit von Hydroxylgruppen, bzw. an den sauren Charakter der betreffenden Körper gebunden zu sein.

2. Durch Schmelzen mit Phosphorpentasulfid tritt Schwefel an Stelle von Sauerstoff in den Lactonring und die Ketogruppe, während der Pyronsauerstoff unberührt bleibt. Diese Umsetzung erfolgt, im Gegensatz zu der vorigen, gerade an hydroxylfreien Körpern leicht.

3. Der in den Pyronring eingetretene Schwefel ist in demselben ausserordentlich fest gebunden.

4. Dagegen wird der Schwefel des Thiolactonringes und der Thioketogruppe sehr leicht wieder rückwärts durch Sauerstoff substituirt.

5. Hinsichtlich der Fluorescenz ergeben sich keine bestimmten Regelmässigkeiten. Beim Xanthon wird die Fluorescenz durch den Eintritt je eines Schwefelatoms an Stelle von Sauerstoff, sowohl in der Ketogruppe wie im Pyronringe, bedeutend erhöht; sobald aber beide Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind, wird sie wieder sehr viel schwächer. Ebenso zerstört der Schwefel die Fluorescenz des Fluorans beim Eintritt in den an der Fluorescenz an sich ganz unbetheiligten Lactonring fast vollständig; beim Fluorescein wird sie durch Schwefelung des fluorophoren Pyronringes bedeutend geschwächt, durch Schwefelung der Hydroxylgruppen — bzw. der Hydroxyl- und Chinon-Gruppe — vollkommen vernichtet.

6. Die intensive Färbung der besprochenen Thiolactone und Thioketone im Gegensatz zu der Farblosigkeit der schwefelfreien Verbindungen ist ein neuer Beweis für die stark chromophoren Eigenschaften des Schwefels in gewissen Atomverbindungen. Es sei in dieser Hinsicht an das in rothen Nadeln krystallisirende Thioderivat des Michler'schen Ketons, sowie an die von L. Gattermann vor einigen Jahren beschriebenen, intensiv gefärbten, aromatischen Thioketone¹⁾ erinnert. Auf die chromophore Natur der Ketogruppe ist man schon seit geraumer Zeit aufmerksam geworden. Sie ist an sich nur schwach und bedarf bestimmter unterstützender

¹⁾ Diese Berichte 28, 2869. Diese, sowie das Michler'sche Keton, werden auch sehr leicht, unter Bildung der entsprechenden Sauerstoffverbindungen, entschwefelt.

Umstände, um sie in die Erscheinung treten zu lassen. Die Thioketo- und Thiolacton-Gruppe, bezw. der doppelt an Kohlenstoff gebundene Schwefel ist ein viel stärkerer Chromophor. Uebrigens zeigt sich diese spezifische Eigenschaft des Schwefels ja auch schon bei vielen anorganischen Verbindungen; denn Xanthion, Dithiodiphenylphtalid und Dithiofluoran unterscheiden sich in der Farbe von ihren Sauerstoffanalogen nicht mehr wie etwa die Schwefelverbindungen des Arsens, Antimons oder Bleis von den entsprechenden Oxyden. Auffallend ist nur, dass die so sehr intensive Farbe des Xanthions durch Eintritt des zweiten Schwefelatoms an Stelle von Sauerstoff wieder bedeutend geschwächt wird.

7. Bemerkenswerth sind auch die Schmelzpunkte der besprochenen Körper, im Vergleiche mit denen der entsprechenden Sauerstoffverbindungen:

| | | | |
|--------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------|
| | Fluoran | 1.2-Dithiofluoran | |
| | 180° | 155° | |
| Fluoresceïnchlorid | 1-Thiofluoresceïnchlorid | 2.3-Dithiofluoresceïnchlorid | |
| 252° | 219° | 196° | |
| | Diphenylphtalid | Dithiodiphenylphtalid | |
| | 112° | 162° | |
| Xanthon | Thioxanthon | Xanthion | Dithioxanthon |
| 173° | 209° | 155° | 215° |
| | | | unter Zersetzung. |

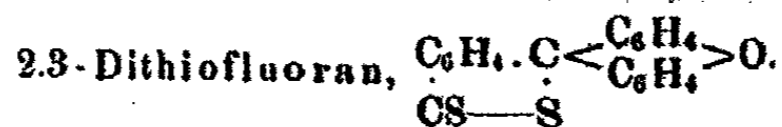
In der Fluoranreihe schmelzen also alle Schwefelverbindungen niedriger als ihre Sauerstoffanalogen; bei dem an sich niedrig schmelzenden Diphenylphtalid bewirkt dagegen die Schwefelsubstitution eine Erhöhung des Schmelzpunktes; beim Xanthon wird der Schmelzpunkt durch Eintritt des Schwefels in die Carbonylgruppe erniedrigt, durch Eintritt in den Pyronring dagegen erhöht.

Die experimentellen Einzelheiten dieser Arbeit finden sich in der folgenden Abhandlung.

Braunschweig, Techn. Hochschule, Laborat. für analyt. und techn. Chemie.

419. Richard Meyer und J. Szanecki: Ueber gefärbte Schwefelverbindungen der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe. II.

(Eingegangen am 13. August.)



Etwa gleiche Theile Fluoran und Phosphorpentasulfid, beide trocken und fein pulverisirt, wurden in einer Reibschale gut gemengt, das Gemisch in einen trocknen Kolben gebracht und im Oelbade erwärmt. Bei ca. 125° (Thermometer im Bad) begann die Reaction; die Temperatur wurde noch etwas gesteigert und ungefähr eine Stunde lang auf 140—150° gehalten. Nach Entfernung des Kolbens aus dem Oelbade wurde dann lauwarmes Wasser tropfenweise hinzugegeben, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelte und die Masse porös wurde. Sie wurde darauf so oft mit Wasser ausgekocht, bis dieses nicht mehr saure Reaction annahm. Der Rückstand wurde getrocknet und mit Alkohol ausgekocht; nach dem Abfiltriren vom Ungelösten krystallisirte beim Erkalten das Dithiofluoran in dicken, hochrothen Nadeln aus. Unsere anfängliche Vermuthung, die Farbe könne durch eine Verunreinigung bedingt sein, bestätigte sich nicht, da sie auch bei häufigem Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle nichts von ihrer Tiefe verlor.

0.1648 g Sbst.: 0.4358 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — 0.1714 g Sbst.: 0.4586 g CO₂, 0.0534 H₂O. — 0.1579 g Sbst.: 0.2255 g BaSO₄. — 0.1502 g Sbst.: 0.2121 g BaSO₄.

C₂₀H₁₂OS₂. Ber. C 72.22, H 3.61, S 19.28.

Gef. » 72.12, 72.17, » 3.49, 3.45, » 19.56, 19.37.

Das aus der heissen alkoholischen Lösung bei langsamem Erkalten abgeschiedene Dithiofluoran gleicht in seinem Aeusseren dem sublimirten Alizarin; es schmilzt bei 155—156° (also etwa 25° niedriger als Fluoran) zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol, Xylol, Schwefelkohlenstoff. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe und einer sehr schwachen, bei gewöhnlicher Beobachtung nicht zu bemerkenden grünen Fluorescenz.

Durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge — 5 g Dithiofluoran, 20 g Aetznatron, 200 ccm Alkohol — wird der Körper, unter Elimination des Schwefels, in Fluoran übergeführt (identificirt durch die gelbgrüne Fluorescenz der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, den Schmp. 180° und die Abwesenheit des Schwefels). Dem entsprechend bildet sich durch Einwirkung von alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub auf Dithiofluoran Hydrofluoransäure. Die Erscheinungen waren genau dieselben, wie die bei der Reduction des Fluorans

und Fluoresceïn bromids unter entsprechenden Umständen beobachtet¹⁾. Das isolirte Reactionsproduct erwies sich als schwefelfrei; es zeigte den Schmelzpunkt (226—228°) und die so charakteristische Phtalidinreaction der Hydrofluoransäure.

Von verschiedenen Versuchen, welche angestellt worden waren, um die Stellung der Schwefelatome im Dithiofluoran zu bestimmen, sei hier nur noch einer kurz erwähnt: die Destillation des Körpers mit Kalk. Da auf diesem Wege Fluoran in Xanthon übergeht²⁾, so konnte hierbei, je nachdem sich ein Schwefelatom im Pyronringe befand oder nicht, Thioxanthon oder Xanthon entstehen. 10 g Dithiofluoran und 40 g gebrannter Kalk wurden, gut gemischt, aus einer tubulirten Retorte im Wasserstoffstrom destillirt; bei späterer mehrmaliger Wiederholung des Versuches wurde die Destillation einfach aus einer Nickelschale mit aufgesetztem Trichter ausgeführt. Unter den Destillationsproducten konnte Phenol und Xanthon nachgewiesen werden. Daneben hatte sich ein aus farblosen Blättchen bestehendes Sublimat gebildet, welches viel schwerer flüchtig und schmelzbar war als Xanthon. Der zurückgebliebene Kalk entwickelte beim Uebergiessen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff. Die schwerflüchtigen Krystalle waren in den meisten der üblichen Lösungsmittel kaum löslich; sie wurden durch Salzsäure vom anhängenden Kalk befreit, darauf noch mit kochendem Alkohol gewaschen und schliesslich aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Beim Erkalten der Lösung schieden sie sich in rhombischen Blättchen ab. Sie enthielten keinen Schwefel und waren bei 360° noch nicht geschmolzen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich erst beim Erwärmen; die Lösung ist im durchfallenden Lichte bräunlich und zeigt eine schöne, violette Fluorescenz. Die Analysen scheinen auf einen Kohlenwasserstoff zu deuten, ergaben aber, obwohl die Substanz ohne Rückstand verbrannte, ein erhebliches Minus.

0.2316 g Sbst.: 0.7660 g CO₂, 0.1608 g H₂O. — 0.1324 g Sbst.: 0.4346 g CO₂, 0.0908 g H₂O.

Gef. C 90.21, 89.52. H 7.71, 7.63.

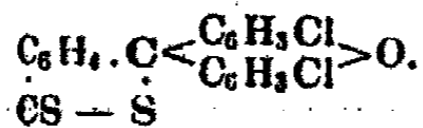
Mangel an Material verhinderte uns leider, die Natur dieses Körpers festzustellen.

Die Auffindung des Xanthon's unter den Producten der Destillation von Dithiofluoran mit Kalk kann, in Rücksicht auf die grosse Resistenzfähigkeit des Schwefels im Thioxanthon, als eine Bestätigung des inzwischen auch durch Analogie gezogenen Schlusses gelten, dass von den beiden Schwefelatomen des Dithiofluorans keines im Pyronringe, folglich beide im Lactonringe stehen.

¹⁾ Vergl. R. Meyer und H. Hoffmeyer, diese Berichte 25, 1388, f.

²⁾ R. Meyer und H. Hoffmeyer, diese Berichte 25, 2118.

Dithiofluoresceïnchlorid (Dithiodichlorfluoran).



10 g Fluoresceïnchlorid und 12 g Phosphorpentasulfid wurden in der bei dem Dithiofluoran beschriebenen Weise verschmolzen. Die Reaction trat bei etwa 170° ein, doch wurde die Temperatur auf 185° gesteigert und so lange erhalten, bis die Masse vollkommen geschmolzen war. Die weitere Behandlung entsprach wieder derjenigen der Dithiofluoranschmelze. Aus kochendem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, schied sich dann das Dithiofluoresceïnchlorid in hellrothen Kryställchen aus. Die Ausbeute war ziemlich gering. Der Körper ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol. Schmp. 196—197° (Fluoresceïnchlorid schmilzt bei 252°). In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelblich-rother Farbe; die Lösung zeigt auch bei innerer Durchleuchtung keine Fluorescenz.

0.2320 g Sbst.: 0.5050 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1910 g Sbst.: 0.1360 g AgCl, 0.2192 g BaSO₄.

C₂₀H₁₀OCl₂S₂. Ber. C 59.85, H 2.49, Cl 17.70, S 15.96.
Gef. » 59.36, » 2.55, » 17.59, » 15.76.

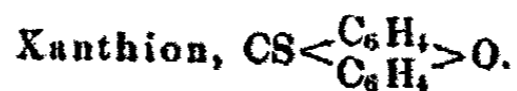


10 g Diphenylphtalid und 10 g Phosphorpentasulfid wurden verschmolzen und die Operation geleitet wie in den früheren Fällen; nur begann die Einwirkung schon unter 100°, weshalb die Temperatur nur bis 130° gesteigert wurde. Die Masse war dann ganz dünnflüssig geworden. Das Reactionsproduct krystallisirte aus Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, in ziegelrothen, prismatischen Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether, Benzol, Toluol, Xylol leicht löslich sind. Schmp. 161—162°. (Diphenylphtalid schmilzt bei 112°.)

0.2109 g Sbst.: 0.5840 g CO₂, 0.0844 g H₂O. — 0.2355 g Sbst.: 0.3403 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄S₂. Ber. C 75.47, H 4.40, S 20.12.
Gef. » 75.52, » 4.44, » 19.84.

Durch Kochen mit alkoholischem Alkali — 5 g Dithiodiphenylphtalid, 20 g Aetznatron, 200 ccm Alkohol — wird Diphenylphtalid regenerirt. Letzteres wurde durch den Schmelzpunkt identificirt und weiter noch durch erneutes Verschmelzen mit Phosphorpentasulfid, wodurch nochmals Dithiodiphenylphtalid gebildet wurde.



10 g Xanthon wurden mit 12 g Phosphorpentasulfid verschmolzen. Die Reaction begann bei 130°; die Temperatur wurde etwa eine Stunde lang auf 140–150° gehalten und die Operation unterbrochen, als bei 160° aus der Schmelze ein Körper zu sublimiren begann, der sich in dem kälteren Theile des Kolbens in Nadeln verdichtete. Die Isolirung des Reactionsproductes geschah wieder in der früher beschriebenen Weise. Es erwies sich in jeder Hinsicht durchaus identisch mit dem inzwischen von C. Graebe und P. Röder¹⁾ auf anderem Wege dargestellten Xanthion. Die Ausbeute betrug etwa 90 pCt. der Theorie. Die langen und dicken Nadeln des aus Alkohol krystallisirten Körpers glichen denen des Kaliumpermanganates; sie zeigten einen stahlblauen Reflex und im durchfallenden Lichte tiefgranatrothe Farbe. Besonders im directen Sonnenlichte gewährt der Körper einen ausserordentlich schönen Aublick. — Bemerkenswerther Weise giebt er ein olivgrünes Pulver und einen Dampf von gleicher Farbe. Xanthion ist in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether, Benzol, Toluol, Xylol leicht löslich.

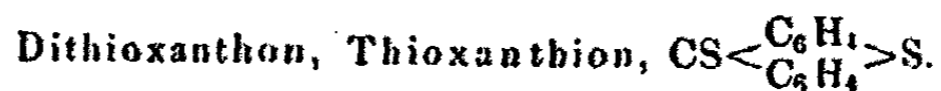
Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt eine sehr schöne und starke, grüne Fluorescenz. Den Schmelzpunkt fanden wir, übereinstimmend mit Graebe und Röder, bei 155–156°. (Xanthon schmilzt bei 173–174°.)

0.2026 g Sbst.: 0.5462 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1796 g Sbst.: 0.1972 g BaSO₄.

C₁₂H₈OS. Ber. C 73.59, H 3.77, S 15.08.

Gef. » 73.53, » 3.79, » 15.03.

Durch Kochen mit alkoholischem Aetznatron wird das Xanthion glatt in Xanthon übergeführt. Dieselbe Umwandlung erfährt es bei der Destillation mit gebranntem Kalk; doch war in diesem Falle nur durch mehrmalige Wiederholung der Operation vollständige Entschwefelung zu erreichen.



Um im Thioxanthon, CO $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle$ S, durch Phosphorsulfidschmelze das zweite Sauerstoffatom des Xanthons gegen Schwefel auszutauschen, stellten wir uns Ersteres nach der von C. Graebe und O. Schultess²⁾ angegebenen Methode dar. Anthranilsäure³⁾

¹⁾ Diese Berichte 32, 1638.

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 1.

³⁾ Dieses Präparat war von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a/Rh. freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

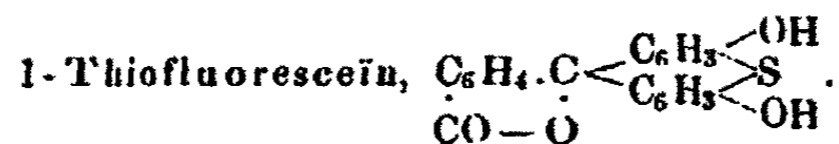
wurde diazotirt, mit Thiophenol zu der Diazoverbindung $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ gekuppelt, aus dieser zunächst Phenylthiosalicylsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und weiter Thioxanthon dargestellt. Der Körper zeigte die von Ziegler ¹⁾, sowie von Graebe und Schultess angegebenen Eigenschaften; ihren Angaben ist noch hinzuzufügen, dass die Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe fluorescirt.

10 g Thioxanthon und 13 g Phosphorpentasulfid wurden in der üblichen Weise verschmolzen. Die bei 120° beginnende Reaction wurde durch Erwärmen auf 165° zu Ende geführt, im Uebrigen verfahren wie in den früheren Fällen. Das in Alkohol sehr schwer lösliche Reactionsproduct konnte aus diesem Lösungsmittel nicht krystallisirt erhalten werden. In Chloroform ist es leicht löslich und wurde daraus durch allmählichen Zusatz von Alkohol als gelbbrauner, amorpher Niederschlag gefällt. Da es nicht gelang, den Körper zur Krystallisation zu bringen, so wurde er im Soxhlet'schen Apparate mit Alkohol unter Zugabe von etwas Chloroform extrahirt. Die Lösung hinterliess ihn beim Verdampfen als schmutzig olivgrünes Pulver, welches bei etwa 180° sinterte und bei 215° zu schmelzen begann. Eine Schwefelbestimmung gab einen, für Dithioxanthon etwas zu hohen Werth (29.87 pCt., statt 28.07). — Die Substanz wurde deshalb zur weiteren Reinigung mit Sodalösung ausgekocht, mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen nochmals der Extraction im Soxhlet unterworfen. Nun gab die Analyse folgende Zahlen:

0.3296 g Sbst.: 0.8206 g CO_2 , 0.1026 g H_2O . — 0.2134 g Sbst.: 0.4328 g BaSO_4 .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}_2$. Ber. C 68.42, H 3.50, S 28.07.
Gef. » 67.90, » 3.46, » 27.83.

Das Dithioxanthon ist ein gelbes Pulver, ähnlich dem Thioxanthon, aber ein wenig dunkler. Es schmilzt, nach vorherigem Sintern, gegen 215° unter Schwärzung und Zersetzung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich kalt sehr langsam, leichter schon bei ganz gelindem Erwärmen; die Lösung ist von rothbrauner Farbe und besitzt eine mässig starke, gelbe Fluorescenz.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden nach M. Wyler's Vorschrift ²⁾ 50 g Fluorescein mit einer zur Lösung nicht ganz hinreichenden Menge concentrirter Natronlauge und der $3\frac{1}{2}$ -fachen Menge krystallisirtem Natriumsulfid im Oelbade langsam bis auf 142° (Temperatur im Kolben) erhitzt. (Die Anwendung von Aetznatron

¹⁾ Diese Berichte 23, 2469.

²⁾ Dissertat. Zürich 1894.

bezweckt eine Ersparniss an Schwefelnatrium, da anderenfalls ein Theil des Letzteren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zur Bildung von Fluoresceïnatrium verbraucht wird.) Ueber 100° beginnt der Kolbeninhalt durch Entweichen von Wasserdampf zu schäumen; dabei wird die Masse dünnflüssig und gegen 130° dunkelrothbraun. Ein nun eintretendes Stossen macht zeitweiliges Entfernen der Flamme nothwendig. Gegen 142° ändert sich die Farbe der Schmelze langsam in Dunkelroth mit starkem blauem Stich. Dabei wird die Masse ruhiger und etwas dickflüssig. Die Temperatur wird nun so lange auf 142° gehalten, bis eine herausgenommene Probe, mit Salzsäure angesäuert und dann wieder alkalisch gemacht, nach sehr starker Verdünnung nicht mehr die Farbe und Fluorescenz der alkalischen Fluoresceïn-lösung zeigt, sondern ein eosinähnliches Rosa mit schwacher Fluorescenz. Die Vergleichung geschieht am besten in Uhrgläsern auf weisser Unterlage. Wenn zwei auf einander folgende Proben keinen Unterschied in der Färbung mehr zeigen — was nach Wyler von dem Zeitpunkte, da 142° erreicht ist, in 30—45 Minuten, nach unseren Beobachtungen in etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden eintritt —, lässt man erkalten, fügt Wasser hinzu, bringt den Kolbeninhalt in eine grosse Porzellanschale und neutralisirt ihn mit verdünnter Salzsäure. Unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung scheidet sich das rohe Thiofluoresceïn als rothbrauner Kuchen ab, welchen man aus der Flüssigkeit herausnimmt und in warmem Wasser gut auspresst.

Aus der sauren Lösung konnte Wyler eine gewisse Menge Dioxybenzoylbenzoëssäure (Baeyer's Monoresorcinphtaleïn) isoliren, welche offenbar durch eine nebenher laufende, alkalische Spaltung des Fluoresceïns entstanden war.

Die Reinigung des Thiofluoresceïns bietet einige Schwierigkeiten, da es in keiner Weise krystallisirt erhalten werden kann. Nach Wyler lösten wir das Rohproduct in warmem 95-procentigem Alkohol, filtrirten, dampften stark ein und fällten dann mit heissem Wasser. Man führt dann den Farbstoff in das neutrale Natriumsalz über und dieses durch Fällung mit Eisenchlorid in das Eisensalz. Dieses wird abfiltrirt, ausgewaschen und durch verdünnte Salzsäure zerlegt. Das mit Aether im Soxhlet'schen Apparate extrahirte Thiofluoresceïn wurde nach dem Verdunsten des Aethers bei 105° getrocknet und analysirt.

0.1748 g Sbst.: 0.4408 g CO_2 , 0.0560 g H_2O . — 0.1574 g Sbst.: 0.1093 g BaSO_4 . — 0.2316 g Sbst.: 0.1600 g BaSO_4 .

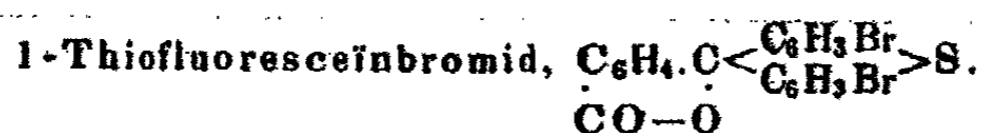
$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 68.96, H 3.45, S 9.22.

Gef. » 68.77, » 3.55, » 9.53, 9.45.

Das reine 1-Thiofluoresceïn stellt ein hochrothes, amorphes Pulver dar, welches sich in Alkali, dem Eosin ähnlich, mit rosenrother Farbe und schwacher grüner Fluorescenz löst. Beim Erhitzen bleibt es bis gegen

180° unverändert, dann wird es dunkler und schmilzt gegen 220° unter Zersetzung. Seide färbt es gelbroth an. Im Uebrigen kann auf die Wyler'sche Dissertation verwiesen werden.

Durch Phosphorpentachlorid entsteht das 1-Thiofluoresceïnchlorid, welches von Wyler u. A. zur Darstellung der geschwefelten Rhodamine benutzt wurde. Wir versuchten, in demselben das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, um so zu dem im Pyronringe geschwefelten Fluoran zu gelangen, indessen ohne Erfolg. Weder mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub, noch mit Natrium und Alkohol liess sich das Chlor entfernen; es zeigt gegen hydrirende Agentien die gleiche Beständigkeit wie im Fluoresceïnchlorid¹⁾. Wir hofften, ebenso wie dies früher beim Fluoresceïn gelang, den Zweck mit dem Bromid besser erreichen zu können.



1 Theil gut getrocknetes Thiofluoresceïn wird mit 6 Theilen Phosphorpentabromid innig gemischt und in einem trocknen Kolben im Oelbade langsam bis 165° erhitzt. Die Masse wird bald dünnflüssig und färbt sich dunkelroth, während Bromwasserstoff entweicht. Nachdem die Reaction beendet, wird die Masse fest; man lässt dann erkalten und zersetzt die Phosphorbromide durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. Darauf fügt man Natronlauge im Ueberschusse zu, filtrirt das Ungelöste ab, wäscht und trocknet es, worauf man mit kochendem Benzol extrahirt. Aus der Benzollösung wird das Bromid durch Alkohol gefällt; durch Wiederholung dieser Operation und schliessliches Waschen mit heissem Alkohol wird es rein erhalten.

0.2250 g Sbst.: 0.1122 g BaSO₄. — 0.2304 g Sbst.: 0.1126 g BaSO₄,
0.1800 g AgBr.

C₂₀H₁₀O₂Br₂S. Ber. S 6.75, Br 33.75.
Gef. » 6.84, 6.68, » 33.24.

Das 1-Thiofluoresceïn bromid wird durch Ausfällung der Benzollösung mit Alkohol als ein braunes Pulver erhalten, welches aus kugligen Aggregaten besteht. Bei etwa 225° backt es zusammen und bei 252° schmilzt es zu einer rothbraunen Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich mit rothbrauner Farbe in heissem Benzol, Toluol, Chloroform. Deutlich krystallisirt konnte es nicht erhalten werden.

¹⁾ A. Baeyer, Ann. d. Chem. 212, 352; R. Meyer und H. Hoffmeyer, diese Berichte 25, 1387.

Auch aus dem Bromid konnte das Halogen durch alkoholische Natronlauge und Zinkstaub, sowie durch Einwirkung von Natrium und kochendem Alkohol nicht entfernt werden.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.

420. Peter Bergell: Darstellung des Lecithins.

[Aus der Medicinischen Klinik der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das Platindoppelsalz des salzsauren Lecithins wurde von Streckor¹⁾ zuerst beschrieben und zur Darstellung des Lecithins aus Eidotter benutzt. Diaconow²⁾ erhielt ziemlich reines Lecithin durch ein Kälteverfahren, das er auf den alkoholischen Auszug der mit Aether vorbehandelten Eidotter anwandte. Unter Anwendung eines Kälteverfahrens und einer Spaltung des Cadmiumdoppelsalzes durch Ammoniumcarbonat gelingt es, reines unzersetztes Lecithin in guter Ausbeute aus Eidotter in folgender Weise zu isoliren.

Je 150 Eidotter = ca. 2.2 kg werden mechanisch vom Eiweiss getrennt und mit 10 L 96-procentigem Alkohol 6 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade extrahirt. Man lässt langsam erkalten, kühlt auf 0° ab und fällt das Filtrat mit 40 g Cadmiumchlorid in alkoholischer Lösung. Nach einigen Stunden wird abgegossen, der krystallinische, weisse Niederschlag abgesogen und mit 96-procentigem Alkohol nachgewaschen. Die lufttrockene Substanz wird mit Aether extrahirt und darauf mit der 8-fachen Menge 80-procentigen Alkohols am Rückflusskühler gesiedet und eine entsprechende Menge Ammoniumcarbonat (ca. 25 g) in concentrirter Lösung langsam eingetragen, bis die Reaction deutlich alkalisch und eine Probe des Filtrats cadmiumfrei ist. Es wird heiss filtrirt, langsam auf - 10° abgekühlt, nach einigen Stunden abgegossen und mit kaltem Alkohol decantirt. Das Ausgeschiedene wird in wenig Chloroform gelöst, mit Aceton (nach Altmann) gefällt, der weisse Niederschlag sofort abgesogen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die aus dieser Fraction erhaltene Ausbeute beträgt 60—70 g.

Der von dem durch Kälte ausgeschiedenen Lecithin abgegossene Alkohol wird abdestillirt, die wässrige Emulsion mit Chloroform geschüttelt und auf der Centrifuge getrennt, die Chloroformschicht noch-

¹⁾ Ann. d. Chem. 148, 77.

²⁾ Hoppe-Seyler, Medicinisch-chemische Untersuchungen, 1867 u. 1868.

mals mit Wasser gewaschen, abgetrennt, mit Aceton gefällt, filtrirt und getrocknet. Ausbeute = 20–30 g.

So erhaltene Präparate (aus 6 verschiedenen Darstellungen) ergaben bei der Analyse:

gewichtsanalytisch:

| | |
|------|--|
| I. | 0.332 g = 0.0438 $Mg_2P_2O_7$ = 8.44 pCt. P_2O_5 |
| II. | 0.830 » = 0.1086 » = 8.37 » » |
| III. | 0.7006 » = 0.0966 » = 8.818 » » |
| IV. | 0.6670 » = 0.0915 » = 8.775 » » |

maassanalytisch:

| | | | |
|-----|----------------------|--------------------|----------------------|
| V. | 0.4372 g verbrauchen | 8.7 ccm Uranlösung | = 8.45 pCt. P_2O_5 |
| VI. | 0.396 » | 8.6 » | = 9.01 » » |
| V. | 0.7156 » | 14.4 » | = 8.42 » » |
| V. | 0.7156 » | 15.1 » | = 8.76 » » |

Titer der Uranlösung: 1 ccm = 0.00415 g P_2O_5 . Bei der N-Analyse nach Kjeldahl verbrauchen:

| | |
|----|--|
| V. | 0.6372 g = 8.20 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsäure = 1.80 pCt. N |
| V. | 0.620 » = 7.45 » » = 1.68 » » |

Alle 6 Präparate sind vollständig cadmiumfrei.

Die äusseren Eigenschaften der Präparate sind im Allgemeinen die von Diaconow und Hoppe-Seyler beschriebenen. Jedoch gelingt es im Gegensatz zu Diaconow's Angaben, die hygroskopische Substanz zu pulvern und im evacuirten Gefäss in Pulverform aufzubewahren. Zersetzung der trocknen Substanz tritt erst beim Erhitzen über 100° ein. Bezüglich der mikroskopischen Myelinreaction ist zu erwähnen, dass dieselbe bei dem trocknen, feingepulverten Cadmiumdoppelsalz in charakteristischer Rosettenform eintritt.

Die Untersuchung auf Fettsäuren ergab die Anwesenheit aller drei Säuren, welche durch Löslichkeit und Schmelzpunkt der Bleisalze, Schmelzpunkte der freien Säuren, Analyse der Baryumsalze identificirt wurden. Die Menge der festen Säuren überwog die der Oelsäure im Verhältniss von 1.4:1.0. Bei Spaltung des Lecithins durch Baryhydrat in alkoholischer Lösung, sowie durch die Fermente des Dünndarmsaftes wurde das Cholin als Spaltungsproduct durch Analyse und Krystallform des Platindoppelsalzes identificirt. $0.0514 \text{ g} = 0.0160 \text{ Pt} = 13.13 \text{ pCt. Pt}$. Zur Differentialdiagnose vom Neurin wurden 0.05 g der freien Base einem Meerschweinchen injicirt und erwiesen sich als ungiftig.

Der Rückstand des Aetherextractes vom Cadmiumchloridniederschlag enthielt noch 7.9 pCt. P_2O_5 . Er wurde durch Ammoniumcarbonat in gleicher Weise vom Cadmium befreit und das Lecithin durch Kälte und Acetonfällung isolirt. Das erhaltene Präparat war mehr gelb gefärbt und hygroskopischer, enthielt 8.4 pCt P_2O_5 , und ergab bei der Barytspaltung nur geringe Mengen fester Säuren neben viel Oelsäure. Ausbeute 20 g.

Ein Versuch, durch fractionirte Fällung des Cadmiumsalzes (aus 60 Eidottern) ein Lecithin zu erhalten, das nur Palmitinsäure oder Stearinsäure enthielt, misslang.

Bezüglich des Platindoppelsalzes ist im Gegensatz zu Strecker zu erwähnen, dass dasselbe, scharf getrocknet, seine Aetherlöslichkeit verliert, sich jedoch auf Zusatz einiger Tropfen Wasser zum Aether sofort wieder löst. Das Cadmiumdoppelsalz ist, wie Strecker angibt, inconstant zusammengesetzt. Das in der Kälte gefällte Salz nähert sich jedoch in seiner Zusammensetzung einer Verbindung zwischen einem Molekül Lecithin mit einem Molekül Cadmiumchlorid.

0.5465 g Sbst.: 0.069 g CdO = 12.626 pCt. Cd. — 0.677 g Sbst.: 0.0935 g CdO = 12.07 pCt. Cd. — 0.6005 g Sbst.: 0.0815 g CdO = 12.23 pCt. Cd. — 0.7170 g Sbst.: 0.104 g CdO = 12.67 pCt. Cd.

0.7008 g verbrauchen = 11.1 ccm Uranlösung = 6.581 pCt. P₂O₅.

0.556 " " " = 9.9 " " = 7.24 " "

Bei der Spaltung des Cadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoff (nach Strecker) ist eine theilweise Zersetzung des Lecithins nicht zu vermeiden. Den Carbonaten der fixen Alkalien ist das Ammoniumcarbonat vorzuziehen.

421. Paul Cohn und Armin Fischer: Ueber die Darstellung von Diphenylmethanderivaten aus *p*- und *o*-Aminobenzylanilin, sowie deren Homologen.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Dr. E. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Eine der wichtigsten Verwendungen des Formaldehyds zur Darstellung von Zwischenproducten in der Farbstoffsynthese ist bekanntlich seine Anwendung zur Herstellung von Diphenylmethanderivaten; sie gründet sich auf dessen Fähigkeit, sich mit primären Aminen zu Anhydroformaldehydverbindungen zu condensiren, die sich durch Behandlung mit den Salzen primärer Amine in Diphenylmethanbasen umlagern und dann weiterhin durch gemeinsame Oxydation mit primären Aminen in Triphenylmethanfarbstoffe übergeführt werden. Diese Reactionen liegen einer grossen Zahl Deutscher Reichspatente zu Grunde.

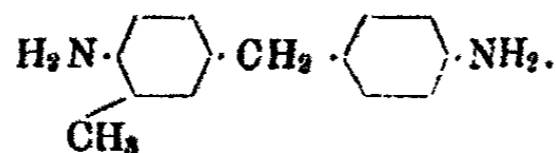
Von besonderem Interesse erschien uns das D. R.-P. No. 107718 der Höchster Farbwerke, welches es ermöglichen sollte, zu einer grossen Anzahl bisher unbekannter Diphenylmethanbasen zu gelangen.

Die Patentnehmer benützen die von ihnen aufgefundenene Thatsache¹⁾, dass sich durch Einwirkung der Anhydroformaldehydverbindungen primärer Amine, wie jener von Anilin und von *p*-Toluidin, auf andere freie Amine und deren Chlorhydrate, als Zwischenproducte Aminobenzylbasen gewinnen lassen, die dann weiterhin durch geeignete Behandlung mit den Chlorhydraten verschiedener Amine mit freier Parastellung in Diphenylmethanbasen übergeführt werden können.

In erster Linie kann so das nach dem D. R.-P. 87 934 erhältliche *p*-Aminobenzylanilin, $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_4.NH_2$, zur Anwendung gebracht werden. Ferner lassen sich eine Anzahl von Homologen dieses Körpers mit besetzter *p*-Stellung darstellen²⁾, während Homologe mit unbesetzter *p*-Stellung zur aminobenzylirten Aminogruppe nicht erhältlich sind, da sie sich beim Versuch der Darstellung gleich in die entsprechenden Diphenylmethanbasen umlagern. Aus diesen Homologen des *p*-Aminobenzylanilins, sowie aus den Homologen des *o*-Aminobenzylanilins, wie sie nach dem D. R.-P. No. 105 797 darstellbar sind, lassen sich gleichfalls neue Diphenylmethanbasen gewinnen.

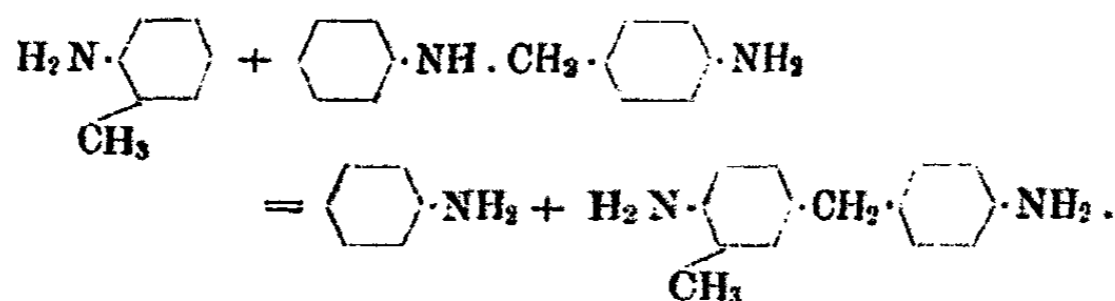
In nachstehender Untersuchung haben wir es unternommen, den Verlauf des D. R.-P. 107 718 nachzuprüfen, die nach den citirten Patenten erhältlichen, noch nicht in der Literatur beschriebenen Aminobenzylbasen näher zu charakterisiren und die daraus darstellbaren, nur mit ihren Schmelzpunkten erwähnten Diphenylmethanbasen genau zu beschreiben und sie zu analysiren. Auch wurden einige neue Salze dargestellt.

Diphenylmethanbasen aus *p*-Aminobenzylanilin.
Diamino-phenyl-tolyl-methan.



Diese Substanz wurde bereits auf anderem Wege von Eberhardt und Welter³⁾ erhalten und nur kurz beschrieben.

Die Bildung aus *p*-Aminobenzylanilin und *o*-Toluidin geht folgendermaassen vor sich.



¹⁾ D. R.-P. 87 934, 104 230, 105 797, 108 064.

²⁾ D. R.-P. 104 230, 108 064.

³⁾ Diese Berichte 27, 1812.

75 g *p*-Aminobenzylanilin wurden mit 38 g *o*-Toluidin, 105 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 1400 g Wasser 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde alkalisch gemacht, das freigewordene Anilin mit Wasserdämpfen überdestillirt und der Kolbenrückstand erkalten gelassen, wobei das abgeschiedene Oel erstarrte. Das so gewonnene Rohproduct liess sich nicht direct umkrystallisiren. Es wurde deshalb in concentrirter Salzsäure gelöst, dann mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Zinnchlorürlösung versetzt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt. Die nun abermals mit Natronlauge ausgefüllte Base liess sich aus Alkohol in derben, blitzenden, schwach gelblich gefärbten Krystalldrusen vom Schmp. 127–128° gewinnen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und unlöslich in Wasser.

0.1741 g Sbst.: 0.5050 g CO₂, 0.1191 g H₂O.

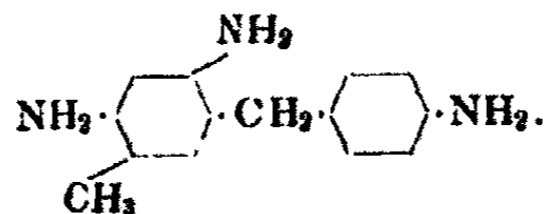
C₁₄H₁₆N₂. Ber. C 79.25, H 7.55.
Gef. » 79.13, » 7.59.

Das Chlorhydrat, C₁₄H₁₆N₂ + 2 HCl, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die warme, concentrirte, alkoholische Lösung der Base und nachherige Fällung mit Aether in weissen Massen erhalten. Eine wässrige Lösung des Salzes mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, färbt sich himbeerroth.

0.3955 g Sbst. (nach Carius): 0.3925 g AgCl.

C₁₄H₁₈N₂Cl₂. Ber. Cl 24.84. Gef. Cl 24.51.

Triamino-phenyl-tolylmethan,



65 g *p*-Aminobenzylanilin wurden mit 39 g *m*-Tolylendiamin (1.24), 120 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 1200 g Wasser etwa 6 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde der Körper in gleicher Weise wie die vorstehende Base isolirt. Das breiige Rohproduct wurde derart gereinigt, dass man es mit concentrirter Salzsäure erwärmte und soviel Wasser zufügte, dass sich das gebildete Chlorhydrat löste; hierauf wurde filtrirt und Salzsäuregas eingeleitet, wobei sich das Chlorhydrat in Krystallen abschied, die nach Entfernung der Mutterlauge mit Natronlauge unter Abscheidung der Base zersetzt wurden. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man den Körper nun rein in derben, glänzenden, gelblichen Krystallen vom Schmp. 139–140°. Das Triamino-phenyl-tolyl-methan ist in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwer in Aether.

0,1733 g Sbst.: 0,4691 g CO₂, 0,1205 g H₂O.
 C₁₄H₁₇N₃. Ber. C 74,09, H 7,49.
 Gef. » 73,74, » 7,72.

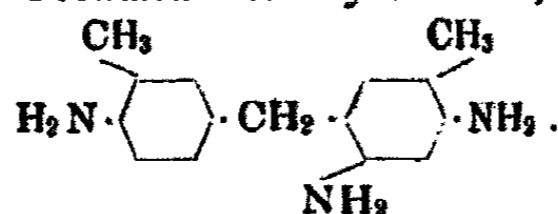
Diphenylmethanbase aus *p*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin,
 CH₃



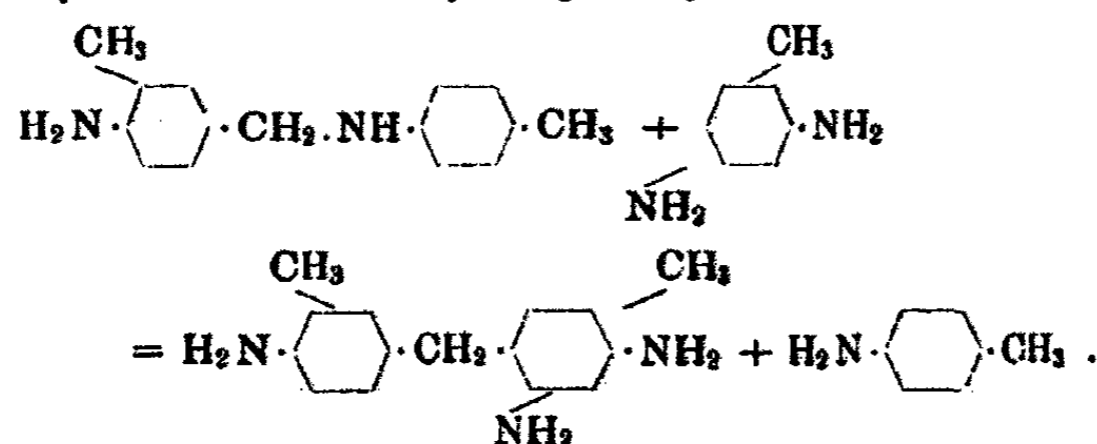
Wir erhielten diesen Körper nach den Angaben des D. R.-P. No. 104230 der Höchstler Farbwerke aus Alkohol in schönen, weissen Krystallen, die an der Luft gleich allen hier angeführten Aminobenzylbasen sich schwach gelblich färben. Schmp. 93–94°. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich.

0,1807 g Sbst.: 0,5245 g CO₂, 0,1315 g H₂O.
 C₁₅H₁₉N₃. Ber. C 79,64, H 7,96.
 Gef. » 79,16, » 8,08.

Triamino-ditolylmethan,



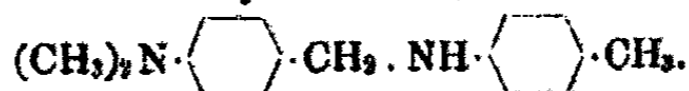
Man erhält diesen Körper aus *p*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin und *m*-Toluyldiamin unter Abspaltung von *p*-Toluidin:



65 g *p*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin, 35 g *m*-Toluyldiamin, 117 g concentrirte Salzsäure und 600 g Wasser wurden einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde alkalisch gemacht und das frei gewordene *p*-Toluidin mit Wasserdampf entfernt. Durch Ausfällung mit Natronlauge erhält man nun die Base, die aus Alkohol in schönen, feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirt, die in Aether, Benzol, Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Schmp. 163°.

0,1713 g Sbst.: 0,4691 g CO₂, 0,1175 g H₂O.
 C₁₅H₁₉N₃. Ber. C 74,69, H 7,88.
 Gef. » 74,67, » 7,62.

Diphenylmethanbasen aus *p*-Dimethylaminobenzyl-
p-toluidin,



Im D. R.-P. No. 108064 ist diese Aminobenzylbase nur kurz mit dem Schmelzpunkt von 103° erwähnt. Wir erhielten den Körper mit dem Schmp. 105—106° folgendermassen:

170 g Dimethylanilin wurden mit 96 g salzsaurem *p*-Toluidin gemischt und hierauf 40 g Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin unter beständigem Rühren allmählich eingetragen. Nach etwa 48 Stunden wurde alkalisch gemacht und das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf abgeblasen. Der Kolbenrückstand, ein Oel, erstarrt beim Erkalten. Aus Alkohol in kleinen, gelblichen Krystallen zu erhalten. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether. Die Base löst sich gleich allen hier erwähnten Aminobenzylbasen in verdünnten Säuren mit goldgelber Farbe, in concentrirten dagegen farblos auf.

0.1770 g Sbst.: 0.5170 g CO₂, 0.1351 g H₂O.

C₁₆H₂₀N₂. Ber. C 80.00, H 8.33.

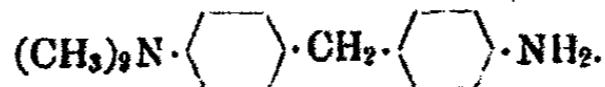
Gef. » 79.66, » 8.47.

Das Chlorhydrat, C₁₆H₂₀N₂ + 2HCl, wird erhalten durch Lösung der Base in concentrirter Salzsäure, Zusatz von etwas Alkohol, sodass die Lösung weingeistig ist, und Ausfällen mit Aether. Schöne, weisse, büschelförmig angeordnete Nadeln.

0.4071 g Sbst. (nach Carius): 0.3671 g AgCl.

C₁₆H₂₀N₂Cl₂. Ber. Cl 22.62. Gef. Cl 22.30.

Unsymmetrisches Dimethyl-diaminodiphenylmethan,



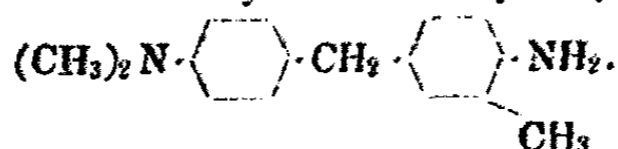
Aus 41 g *p*-Dimethylamino-benzyl-*p*-toluidin, 15.5 g Anilin, 50 g concentrirter Salzsäure und 300 g Wasser in gleicher Weise wie das Triaminoditolylmethan erhalten, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen Krystallen; leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 90—91°.

0.1565 g Sbst.: 0.4569 g CO₂, 0.1169 g H₂O.

C₁₅H₁₈N₂. Ber. C 79.64, H 7.79.

Gef. » 79.62, » 8.30.

Unsymmetrisches Dimethyl-diamino-phenyl-tolyl-methan.

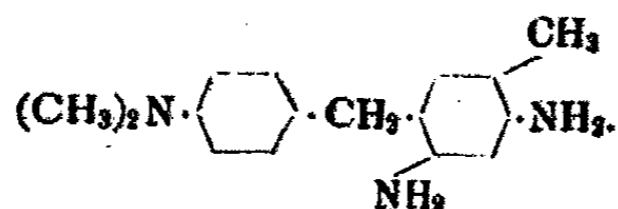


Aus 100 g *p*-Dimethylamino-benzyl-*p*-toluidin, 40.5 g *o*-Toluidin, 124 g concentrirter Salzsäure und 700 g Wasser in gleicher Weise wie die vorher beschriebenen Körper dargestellt. Krystallisirt aus

Alkohol in schönen, asbestartigen, seidenglänzenden, grauweißen Nadeln. Ist leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Schmp. 92—93°.

0.1561 g Sbst.: 0.4590 g CO₂, 0.1215 g H₂O.
 C₁₆H₂₀N₂. Ber. C 80.00, H 8.33.
 Gef. » 80.24, » 8.65.

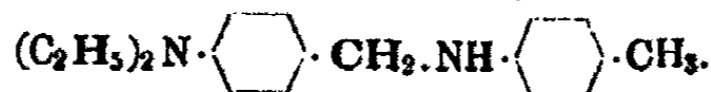
Unsymmetrisches Dimethyl-triamino-phenyl-tolyl-methan,



Aus 90 g *p*-Dimethylamino-benzyl-*p*-toluidin, 45 g *m*-Toluylen-diamin, 150 g concentrirter Salzsäure und 1500 g Wasser unter Abspaltung von *p*-Toluidin in analoger Weise wie die vorhergehenden Diphenylmethanbasen erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in kleinen, schwach gelblich gefärbten Krystallen und ist leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Schmp. 112—113°.

0.1600 g Sbst.: 0.4415 g CO₂, 0.1215 g H₂O.
 C₁₆H₂₁N₃. Ber. C 75.29, H 8.24.
 Gef. » 75.25, » 8.44.

p-Diäthylamino-benzyl-*p*-toluidin,

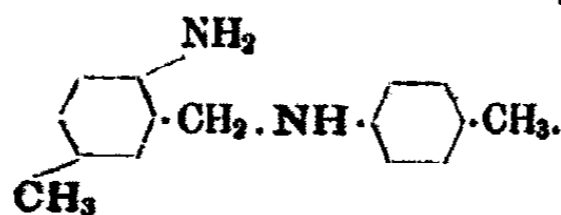


Dieser Körper wurde nach den Angaben des D. R.-P. No. 108064 dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt er in schönen, langen, weißen Prismen, die an der Luft allmählich gelblich werden. Schmp. 59—60°. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht löslich.

0.1745 g Sbst.: 0.5165 g CO₂, 0.1441 g H₂O.
 C₁₈H₂₄N₂. Ber. C 80.60, H 8.95.
 Gef. » 80.71, » 9.10.

Condensationen mit dieser Base sollen noch durchgeführt werden.

Diphenylmethanbase aus *o*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin,



Die Aminobenzyl-Base wurde nach den Angaben des D. R.-P. No. 105797 erhalten. Sie krystallisirt in schönen, weißen Blättchen vom Schmp. 87° aus Alkohol. Sie ist auch leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

0.1745 g Subst.: 0.5075 g CO₂, 0.1275 g H₂O.

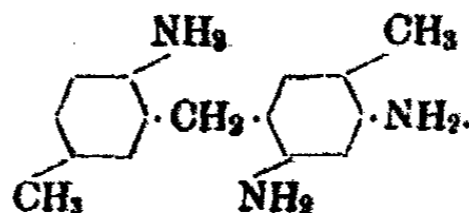
C₁₅H₁₉N₃. Ber. C 79.64, H 7.96.
Gef. » 79.82, » 8.12.

Das Chlorhydrat, C₁₅H₁₉N₃ + 2HCl, ist leicht in schönen, weissen, kurzen Prismen zu gewinnen, wenn man Salzsäuregas in die erwärmte, concentrirte, alkoholische Lösung der Base einleitet. Beim Erkalten fallen die Krystalle aus. Mit einem Tropfen Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung des Salzes dunkelweiroth. Aus dem Chlorhydrat war die unveränderte Base leicht zurück zu gewinnen.

0.4463 g Subst.: 0.4235 g AgCl.

C₁₅H₂₀N₃Cl₂. Ber. Cl 23.68. Gef. Cl 23.43.

Triamino-ditolyl-methan,



Dieser Körper wurde durch 6-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 100 g *o*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin, 54 g *m*-Toluylen-diamin, 180 g concentrirter Salzsäure und 1 L Wasser erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das abgespaltene *p*-Toluidin mittels Wasserdampf entfernt. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in kleinen, derben, schwach gelblichen Krystallen. Er ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Aether. Schmp. 154°.

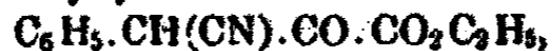
0.1695 g Subst.: 0.4615 g CO₂, 0.1224 g H₂O.

C₁₅H₁₉N₃. Ber. C 74.69, H 7.88.
Gef. » 74.25, » 8.03.

422. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf den Phenylecyanbrenztraubensäureester.

(Eingegangen am 13. August.)

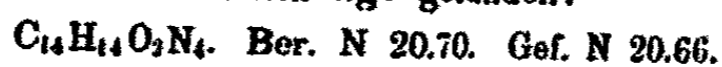
Je nach den Versuchsbedingungen wirkt das Phenylhydrazin verschieden auf den Phenylecyanbrenztraubensäureester,



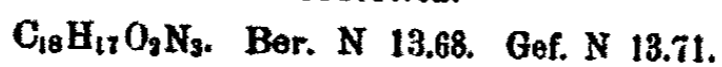
ein. Bei der Einwirkung von freiem Phenylhydrazin bildet sich nur in geringer Menge ein Hydrazon, während die Hauptmenge des Esters in anderer Weise verändert wird.

6 g des Esters werden mit 3 g Phenylhydrazin übergossen und so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis das Gemisch dünnflüssig geworden ist. Nach mehrstündigem Stehen ist das stark gelb gefärbte Reactionsproduct vollkommen erstarrt. Man zerkleinert dasselbe und kocht so lange mit absolutem Alkohol aus, bis deraelbe ungefärbt bleibt. Man filtrirt und wäscht noch mit heissem Alkohol nach. Das so erhaltene Product, welches noch etwas gefärbt erscheint, wird aus siedendem Eisessig krystallisirt und so in fast weissen Blättchen vom Schmp. 265—266° erhalten. Die Unlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln wie der hohe Schmelzpunkt liessen auf eine Identität des Körpers mit dem von E. Fischer¹⁾ durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Oxalester und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin erhaltenen Oxalyldiphenylhydrazin schliessen. Wie dieses wird auch der vorliegende Körper beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure violett gefärbt.

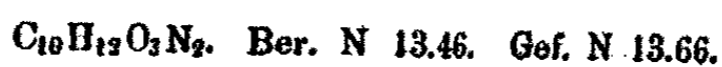
Bei der Stickstoffbestimmung wurde die für Oxalyldiphenylhydrazin berechnete Stickstoffmenge gefunden:



Der zum Auskochen und Auswaschen benutzte Alkohol war rothbraun gefärbt und roch stark nach Benzylcyanid. Beim Einengen schieden sich zuerst gelb gefärbte, prismatische Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren bei 107—108° schmolzen und der Analyse nach ein Hydrazon des Esters vorstellen.



Beim weiteren Verdunsten der Mutterlauge schied sich ein in grossen, quadratischen Tafeln krystallisirendes Product ab, welches nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 118—119° zeigte. Dasselbe ist identisch mit dem von Bülow²⁾ aus Oxalester und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhaltenen Oxalsäuremonophenylhydrazidäthylester.



Erhitzt man diesen Ester einige Augenblicke mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, so erhält man glatt das Oxalyldiphenylhydrazin.

In der letzten Mutterlauge ist ausser Benzylcyanid kein anderer Körper mehr vorhanden.

Unter den angewandten Versuchsbedingungen findet vorzugsweise eine Spaltung des Esters in Benzylcyanid und Oxalsäuremonophenylhydrazidester statt, welche Letzterer theilweise weiter in Oxalyldiphenylhydrazin verwandelt wird.

Diese Spaltung des Esters liess sich vermeiden bei der Einwirkung in Eisessiglösung.

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 131.

²⁾ Ann. d. Chem. 236, 197.

Man löst 1 Mol.-Gew. des Esters in wenig Eisessig und giebt dazu einen geringen Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin, erhitzt einige Minuten auf freiem Feuer und lässt dann erkalten. Aus der stark gelb gefärbten Lösung schieden sich nach einigen Stunden prismatische, gelb gefärbte Krystalle ab. Nach öfterem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol verloren sie ihre Färbung nicht. Sie zeigten den Schmp. 107—108° und erwiesen sich identisch mit dem bei dem ersten Versuche erhaltenen Hydrason. Der Körper ist gut löslich in Alkohol und Eisessig, sehr löslich in Chloroform, kaum löslich in Wasser, Aether und Ligroin.

$C_{18}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 70.35, H 5.53, N 13.68.
Gef. » 70.45, » 5.74, » 13.63, 13.94.

Setzt man zu der Eisessiglösung vorsichtig Wasser, so scheiden sich schwach gelb gefärbte Nadeln ab, welche zu Bündeln vereinigt sind. Nach öfterer Krystallisation aus 96-procentigem Alkohol erhält man dieselben vollkommen farblos. Sie zeigen den Schmp. 112—113°. Durch die Krystallform ist dieser Körper wesentlich unterschieden von dem ersteren Körper, sodass es bei gleichzeitiger Abscheidung beider Producte leicht gelingt, dieselben durch Auslesen zu trennen. Der farblose Körper ist leicht löslich in Chloroform, gut löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in Aether, Ligroin und Wasser.

$C_{18}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 70.35, H 5.53, N 13.68.
Gef. » 70.00, 70.60, » 5.82, 5.68, » 13.98.

Es entstehen also bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester in Eisessiglösung zwei isomere Phenylhydrazone. Worauf in diesem Falle die Isomerie beruht, liess sich vorläufig nicht entscheiden. Die beiden Körper können sowohl stereoisomer wie tautomer sein, ferner ist aber auch an Structur-isomerie in dem folgenden Sinne zu denken:



Oxim.

Zur Darstellung des Oxims wurden 3 g des Esters mit einem Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin (2 g) in alkoholischer Lösung etwa 10 Stdn. unter Rückfluss auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der alkoholischen Lösung lässt sich das gebildete Oxim mit Wasser ausfällen. Nach der Krystallisation aus Alkohol, aus welchem es in centimetergrossen Krystallen erhalten wird, schmilzt der Körper

bei 119–120°. Er ist gut löslich in Alkohol und Eisessig, dagegen sehr schwer löslich in Chloroform, Aether, Ligroin und Wasser.

$C_{12}H_{19}O_3N_2$. Ber. C 62.06, H 5.17, N 12.32.

Gef. » 62.66, » 5.80, » 12.32.

Da der Ester deutlich sauer reagiert, so wurde derselbe, in der Hoffnung, ein Salz zu erhalten, in alkoholischer Lösung mit Cinchonin zusammengebracht. Man erhält auf diese Weise allerdings ein schön krystallisierendes Salz, aus dem sich durch Säuren der Ester wieder in Freiheit setzen lässt; eine Trennung in optisch active Componenten war aber nicht zu erzielen.

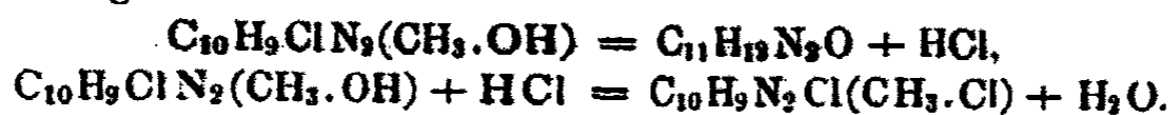
Bei diesen Versuchen wurde ich von Hrn. Dr. Frühstück unterstützt.

423. A. Michaelis und H. Behn: Ueber das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlor- und -5-Brom-Pyrazol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

Der ersten Mittheilung¹⁾ über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol haben wir zunächst hinzu zu fügen, dass die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenylmethylpyrazolon und auf Antipyrin auch beim einfachen Erhitzen am Steigrohr erfolgt und dabei fast ebenso gute Ausbeuten als im Einschmelzrohr erhalten werden. Bezüglich der Ueberführung des Chlormethylats des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols, das man wohl einfacher als Antipyrinchlorid bezeichnet, in Antipyrin, hat sich ferner ergeben, dass diese bei Anwendung von Alkali besser in alkoholischer Lösung ausgeführt wird, da dann auch bei einem Ueberschuss von Alkali keine weitergehende Veränderung unter Auftreten des Geruches nach Carbylamin erfolgt, wie dies leicht in wässriger Lösung geschieht. Man kann auch das Jodmethylat des genannten Chlorpyrazols so leicht in Antipyrin überführen. Bezüglich der Umlagerung des Ammoniumhydroxyds, $C_{10}H_9ClN_2(CH_3.OH)$, in Antipyrin bemerken wir ferner, dass hierbei die frei werdende Salzsäure sich nicht mit dem gebildeten Antipyrin vereinigt, sondern sich mit dem noch nicht veränderten Ammoniumhydroxyd unter Bildung des Chlorids umsetzt. Die Reaction erfolgt also nach den Gleichungen:



¹⁾ Michaelis und Pasternack, diese Berichte 32, 2393.

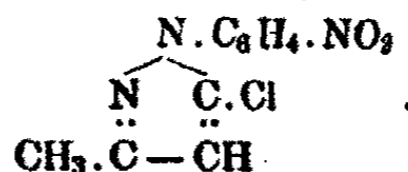
Der Rückstand, den man beim Eindampfen des Ammoniumhydroxyds erhält, hat daher wohl die Zusammensetzung des salzsauren Antipyrins, besteht aber in der That aus gleichen Molekülen Antipyrin und Antipyrinchlorid. Dieselben lassen sich leicht durch siedendes Toluol trennen, in welchem sich das Antipyrin löst, während das Antipyrinchlorid zurückbleibt.

Wir fügen ferner hinzu, dass der Siedepunkt des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols bei 272° liegt, wenn sich die Quecksilbersäule ganz im Dampf befindet. Von den weiteren Derivaten desselben haben wir die Nitro- und Amido-Verbindungen untersucht.

Nitrirung des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols.

Durch Auflösen des Chlorpyrazols in rauchender Salpetersäure wird dasselbe in ein Gemisch der Mononitro- und Dinitro-Verbindung übergeführt. Man vorgeht am besten in folgender Weise: Je 5 g des Chlorpyrazols werden langsam unter Kühlung in 25 g rauchender Salpetersäure eingegossen; das sich durch die eintretende Reaction erwärmende Gemisch wird 4—7 Minuten sich selbst überlassen und dann in viel kaltes Wasser gegossen. Die sich ausscheidende gelbliche, voluminöse Masse wird ausgewaschen, getrocknet und mit concentrirter Salzsäure in der Kälte längere Zeit behandelt. Dadurch geht die gebildete Mononitroverbindung völlig in Lösung, während die Dinitroverbindung zurückbleibt. Letztere wird durch ein Asbestfilter abfiltrirt und aus der sauren Lösung die Mononitroverbindung durch Wasser gefällt.

1-Mononitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,



Die wie oben angegeben erhaltene Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht in reinem Zustand erhalten. Durch Anwendung geringerer Mengen rauchender Salpetersäure oder nur von gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure gelingt es nicht, nur die Mononitroverbindung (ohne die Dinitroverbindung) zu gewinnen. Es ist dies jedoch vermittelst Salpeterschwefelsäure in folgender Weise möglich: 1 Mol.-Gew. Salpetersäure, in Form der gewöhnlichen concentrirten Salpetersäure, deren Gehalt an reiner Säure bestimmt worden ist, versetzt man mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure und trägt die Mischung langsam in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. des Chlorpyrazols in der 10-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure ein. Das warm gewordene Gemisch wird zur Vervollständigung der Reaction $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasser-

bade erhitzt und dann in viel kaltes Wasser gegossen, worauf sich die Nitroverbindung ausscheidet, die vollständig in concentrirter Salzsäure löslich ist. Es genügt daher, die abgeschiedene Verbindung aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren.

Das Mononitrophenyl-methyl-chlorpyrazol bildet lange, dünne, weisse Nadeln, die trocken eine weisse, verfilzte Masse darstellen. Es schmilzt bei 101°.

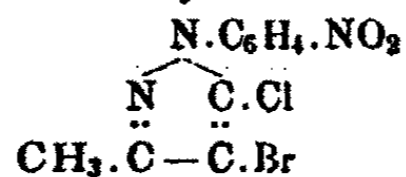
0.2051 g Sbst.: 30.8 ccm N (8.5°, 763 mm). — 0.1670 g Sbst.: 0.0998 g AgCl.

$C_{10}H_8N_3O_2Cl$. Ber. N 17.68, Cl 14.94.
Gef. » 17.87, » 14.69.

Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und, wie schon angegeben, als schwache Base auch löslich in concentrirter Salzsäure.

Um festzustellen, ob die Nitrogruppe in den Benzolkern oder in den Pyrazolkern eingetreten sei, wurde einerseits das Nitrophenyl-methylchlorpyrazol bromirt, andererseits das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-4-brompyrazol nitriert. Die Identität beider Verbindungen ergab unzweifelhaft, dass die Nitrogruppe in den Benzolrest eingetreten war. Während also beim Nitriren des Antipyrins die Nitrogruppe in den stickstoffhaltigen Kern bei 4 eintritt und auch das Phenylmethylchlorpyrazol an dieser Stelle leicht chlorirt und bromirt wird, tritt beim Nitriren des genannten Chlorpyrazols die Nitrogruppe immer in den Benzolkern.

1-Nitrophenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol,



Zur Bromirung der Nitroverbindung versetzt man die ätherische Lösung derselben mit Brom im Ueberschuss, erwärmt kurze Zeit und schüttelt mit Natronlauge bis zur Entfärbung. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann die neue Verbindung in weissen Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt werden.

0.2058 g Sbst.: 0.2168 g Chlor-Brom-Silber. — Gewichtsverlust im Chlorstrom 0.0288 g.

$C_{10}H_7N_3O_2ClBr$. Ber. Br 25.27, Cl 11.21.
Gef. » 25.15, » 11.41.

Das Nitrophenylbromchlorpyrazol stellt feine, weisse Nadeln vom Schmp. 152.5° dar und ist löslich in Alkohol und Aether, sowie, wenn auch nur schwer, in warmer, concentrirter Salzsäure.

Dieselbe Verbindung wird erhalten, indem man das von Michaelis und Pasternack beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol nitriert und zwar in derselben Weise, wie oben beim

Mononitrophenylmethylchlorpyrazol angegeben ist, in schwefelsaurer Lösung, durch die berechnete Menge von Salpetersäure. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz die so dargestellte Substanz bei 152.5° und stimmte auch in allen anderen Eigenschaften mit der durch Bromirung des Nitrochlorpyrazols erhaltenen Verbindung überein.

0.1971 g Sbst.: 0.2065 g Chlor-Brom-Silber. — Gewichtsverlust im Chlorstrom 0.0274 g.

$C_{10}H_7N_3O_2ClBr$. Ber. Br 25.27, Cl 11.21.
Gef. » 24.98, » 11.39.

Es war nun noch zu entscheiden, in welcher Stellung sich die Nitrogruppe zum Pyrazolkern befindet. Hierzu schlugen wir zuerst den einfacheren Weg ein, die durch Reduction der Nitroverbindung erhaltene Amidoverbindung mit Hilfe der Sandmeyer'schen Reaction in das Bromphenyl-methyl-chlor-pyrazol überzuführen, das als *p*-Verbindung, wie aus der folgenden Mittheilung zu ersehen, bekannt ist. Es gelang aber so nicht, eine einheitliche Bromverbindung zu erhalten. Es resultirte zwar immer ein gut krystallisirendes und mit Wasserdämpfen flüchtiges Bromphenylpyrazol, dessen Schmelzpunkt aber zwischen 65° und 75° lag und auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht constant wurde. Wir mussten daher den umständlicheren Weg einschlagen, sämtliche drei Nitrophenylmethylchlorpyrazole synthetisch darzustellen.

1-*m*-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,



Beim Erwärmen von *m*-Nitrophenylhydrazin mit Acetessigester auf dem Wasserbade entsteht das schon von Bischler und Brodsky¹⁾ erhaltene Hydrazon in hübschen, hellgelben Kryställchen, die bei 117—118° schmelzen. Wurde dasselbe im Oelbad auf 140—150° erhitzt, so entwich unter Aufschäumen Alkohol, und nach Verlauf einer Stunde war die Umwandlung in das Pyrazolon beendet, das aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

Das Pyrazolon bildet ein gelbes Pulver, schmilzt bei 185°, ist fast unlöslich in Wasser und in Aether, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Es ist ferner in wässrigem Alkali löslich und wird durch Säuren unverändert gefällt.

0.2218 g Sbst.: 0.4447 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

$C_{10}H_9N_3O_3$. Ber. C 54.79, H 4.11.
Gef. » 54.68, » 4.37.

Durch Erhitzen dieses Pyrazolons mit 2 Mol. Phosphoroxychlorid auf 150° wurde das Chlorpyrazol, jedoch nur mit einer Ausbeute von 20—30 pCt. erhalten. Das Chlorpyrazol schied sich beim Ein-

¹⁾ Diese Berichte 22, 2814.

giessen des tiefvioletten Rohrinhaltes in Wasser krystallinisch aus, wurde mit warmem Aether aufgenommen und durch Schütteln der Lösung mit Natronlauge von unverändertem Pyrazol befreit. Den Verdampfungsrückstand lösten wir zur weiteren Reinigung in concentrirter Salzsäure, fällten das Filtrat mit Wasser und krystallisirten den Niederschlag aus Alkohol um.

Das *m*-Nitrophenylmethylchlorpyrazol bildet weisse, feine Nadeln und schmilzt bei 103°.

0.2175 Sbst.: 0.1295 g AgCl.

$C_{10}H_8N_3ClO_2$. Ber. Cl 14.94. Gef. Cl 14.72.

Obgleich dieses Pyrazol dem durch Nitrirung des Phenylmethylpyrazols erhaltenen sehr ähnlich war, konnte es doch mit demselben nicht identisch sein, da die aus beiden erhaltenen Monobromderivate einen ganz verschiedenen Schmelzpunkt besaßen. Durch Bromirung der *m*-Nitroverbindung in ätherischer Lösung entstand ein Bromderivat, das in weissen Nadeln krystallisirte und bei 170° schmolz.

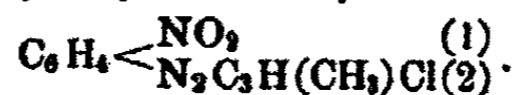
0.2163 g Sbst.: 0.2296 g Chlor-Brom-Silber. — Gewichtsverlust im Chlorstrom 0.0305 g.

$C_{10}H_7N_3O_2ClBr$. Ber. Br 25.27, Cl 11.21.

Gef. » 25.33, » 11.52.

Da nun das oben beschriebene Monobromderivat bei 152.5° schmolz, so konnte das durch Nitrirung erhaltene Chlorpyrazol die Nitrogruppe nicht in der *m*-Stellung enthalten.

1-*o*-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,



Beim Zusammenbringen von 1 Mol. *o*-Nitrophenylhydrazin mit 1 Mol. Acetessigester und Erhitzen im Wasserbade entsteht direct das Pyrazolon als braune, zähflüssige Masse. Um dasselbe krystallisirt zu erhalten, versetzt man die Eisessiglösung mit so viel Wasser, dass eben eine Trübung entsteht, und überlässt dieses Gemisch so lange sich selbst, bis sich feine Nadeln abgeschieden haben. Setzt man nun weiter Wasser hinzu, so scheidet sich die Verbindung nicht ölig, wie es sonst der Fall sein würde, sondern in hübschen, orangefarbenen Nadeln aus.

0.2378 g Sbst.: 0.4754 g CO₂, 0.0958 g H₂O.

$C_{10}H_8N_3O_3$. Ber. C 54.79, H 4.11.

Gef. » 54.52, » 4.47.

Das Pyrazolon schmilzt schon bei 51°. Beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid gab dasselbe ein Chlorpyrazol, das wie bei der *m*-Verbindung angegeben gereinigt wurde, bei 105.5° schmolz und feine, weisse Nadeln bildete.

0.1572 g Sbst.: 0.0960 g AgCl.

$C_{10}H_8N_3O_2Cl$. Ber. Cl 14.94. Gef. Cl 15.10.

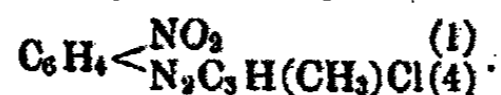
Durch Bromirung dieses Nitrochlorpyrazols wurde eine Mono-Bromverbindung erhalten, die bei 123° schmolz und in dicken, weissen Nadeln krystallisirte.

0.1495 g Sbst.: 0.1556 g Chlor-Brom-Silber. — Gewichtsverlust im Chlorstrom 0.0210 g.

$C_{10}H_7N_3O_2ClBr$. Ber. Br 25.27, H 11.21.
Gef. » 25.24, » 11.07.

Danach war beim Nitriren des Phenylmethylchlorpyrazols auch die Orthoverbindung nicht entstanden.

1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,



Das entsprechende Pyrazolon ist schon von Altschul¹⁾ erhalten. Es ergab ein Chlorpyrazol, das in feinen, weissen Nadeln krystallisirt und bei 101° schmolz.

0.2463 g Sbst.: 0.1503 g AgCl.

$C_{10}H_8N_3ClO_2$. Ber. Cl 14.94. Gef. Cl 15.09.

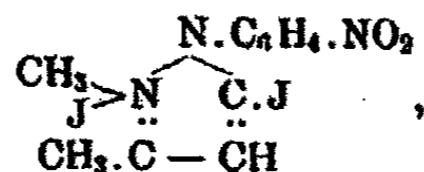
Beim Bromiren dieses Nitrochlorpyrazols wurde eine Monobromverbindung vom Schmp. 152.5° erhalten.

0.2498 g Sbst.: 0.2612 g Chlor-Brom-Silber.

$C_{10}H_7N_3ClBrO_2$. Ber. Br 25.27, Cl 11.21.
Gef. » 25.04, » 11.30.

Danach war ohne Zweifel beim Nitriren des Phenylmethylchlorpyrazols die *p*-Nitroverbindung gebildet worden, während theoretisch ebenso gut die *m*-Nitroverbindung zu erwarten gewesen wäre.

Durch Erhitzen des *p*-Nitrophenylmethylchlorpyrazols mit einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl auf 125° während sechs Stunden entsteht das Jodmethylat,



sodass also gleichzeitig Jodmethyl angelagert und Chlor durch Jod ersetzt wird. Doch erfolgt die Anlagerung nie quantitativ. Das Rohproduct wird durch Ausziehen mit heissem Aether von unverändertem Nitrochlorpyrazol befreit und aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt.

0.2319 g Sbst.: 0.2304 g AgJ (Gesamt-Jod). — Glühverlust im Chlorstrom 0.0903 g. — 0.2031 g Sbst.: 0.1020 g AgJ (angelagertes Jod).

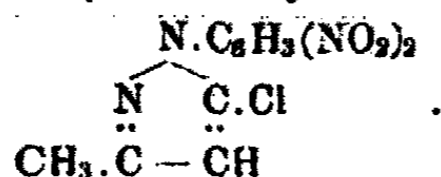
$C_{11}H_{11}N_3O_2J_2$. Ber. J₂ 53.93, J 26.96.
Gef. » 53.68, » 27.13.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1853.

Das Jodmethylat bildet glänzende, gelbe Blättchen, schmilzt unter Zersetzung bei 220° und ist schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in Chloroform.

Wir hatten diese Verbindung dargestellt in der Hoffnung, vermittelst derselben ein im Benzolkern nitrirtes Antipyrin zu erhalten. Leider gelang dies jedoch (wenigstens bis jetzt) nicht, weder durch Einwirkung von Kalilauge, noch durch Silberoxyd. Es wurden immer nur unkristallinische, harzige Stoffe erhalten, aus denen sich ein einheitlicher Körper nicht isoliren liess. Es ist dies um so auffallender als sich aus dem Jodmethylat des *p*-Bromphenylmethylchlorpyrazols und aus dem Jodmethylat der Carbonsäure des Phenylmethylchlorpyrazols glatt substituirte Antipyrine erhalten lassen¹⁾.

1-Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol,



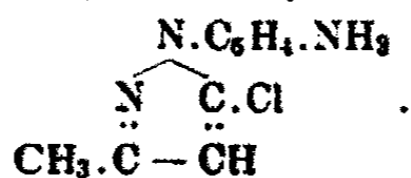
Diese Verbindung bleibt, wie oben angegeben, beim Behandeln der Einwirkungsproducte von rauchender Salpetersäure auf Phenylmethylchlorpyrazol mit Salzsäure zurück und wird durch Ausziehen mit warmem Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Toluol gereinigt.

0.1500 g Sbst.: 24.2 ccm N (30, 761 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4\text{Cl}$. Ber. N 19.82. Gef. N 19.99.

Das Dinitrochlorpyrazol bildet kurze, glänzende, schwach gelbliche Nadeln und schmilzt bei 181°. Die Stellung der Nitrogruppen ergab sich aus dem Verhalten des entsprechenden Diamidophenylmethylchlorpyrazols. Dieses lieferte sowohl mit salpetriger Säure einen dem Bismarckbraun ähnlichen Farbstoff, als auch mit *p*-Phenylendiamin oxydirt ein intensives Toluylenblau, das beim Kochen in Toluylenroth überging. Daraus geht hervor, dass die beiden Nitrogruppen sich zu einander in *m*-Stellung oder zu dem Pyrazolring in *p*- und *o*-Stellung befinden.

1-*p*-Amidophenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol,



Das Mononitrophenylmethylchlorpyrazol lässt sich leicht durch Schwefelammonium oder besser durch Zinn und Salzsäure zu dem entsprechenden Amin reduciren. Man trägt zu diesem Zweck in die

¹⁾ Siehe die folgenden Mittheilungen.

gelbe Lösung der Nitroverbindung in concentrirter Salzsäure bis zur Entfärbung Zinn ein, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Alkali und schüttelt das Amin mit Aether aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe weisse, glänzende Tafeln, die beim Trocknen im Exsiccator zu einer unscheinbaren, glasartigen Masse zusammensintern, indem 1 Mol. Krystallwasser entweicht.

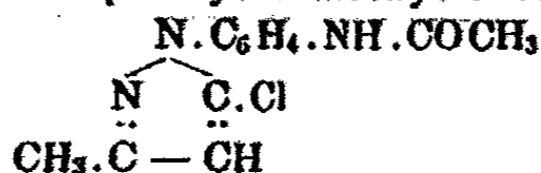
0.1205 g Sbst.: 18.4 ccm N (12°, 776 mm). — 0.2259 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 80° 0.0177.

$C_{10}H_{10}N_3Cl + H_2O$. Ber. N 18.62, H_2O 7.93.

Gef. » 18.50, » 7.83.

Das krystallisirte Amin sintert bei 62° unter Wasserabgabe zusammen und schmilzt bei 76—78°. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und verdünnten Säuren.

1-*p*-Acetylamidophenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol,



Die Verbindung wird leicht erhalten, indem man das Amin in Essigsäureanhydrid löst, kurze Zeit kocht und mit Wasser fällt. Es scheidet sich dann eine weisse, gallertartige Masse aus, die aus Aether umkrystallisirt wird. Man erhält so einen weissen, krystallinischen Körper, der lufttrocken 2 Mol. Wasser enthält. Das Wasser wird im Vacuumexsiccator theilweise, beim Erhitzen auf 80—85° vollständig abgegeben, indem eine glasartige Masse hinterbleibt.

0.1657 g lufttrockne Sbst.: 20.7 ccm N (9°, 740 mm).

$C_{12}H_{12}N_3OCl + 2H_2O$. Ber. N 14.71. Gef. N 14.62.

0.1881 g wasserf. Sbst.: 26.2 ccm N (9.5°, 753 mm).

$C_{12}H_{12}N_3OCl$. Ber. N 16.83. Gef. N 16.80.

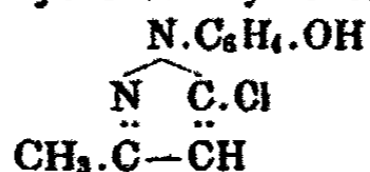
Die Acetylverbindung vereinigt sich bei 4-stündigem Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Jodmethyl auf 110° mit diesem zu einem Jodmethylat, das mit Aether abgeschieden und aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt wird.

0.1725 g Sbst.: 0.1042 g AgJ.

$C_{13}H_{15}N_3OClJ$. Ber. J 32.43. Gef. J 32.63.

Es bildet farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln, die bei 171° schmelzen. Es gelang auch hier nicht, diese Verbindung in ein Antipyrinderivat überzuführen.

1-*p*-Oxyphenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol,



Die Ueberführung des Amins vermittelt Diazotiren in das Phenol ist mit Schwierigkeiten verknüpft und die Ausbeute sehr von Zufällig-

keiten abhängig. Man verfährt am besten in folgender Weise: In die saure, stets unter 0° zu haltende Lösung des Amins, wird genau die berechnete Menge Natriumnitrit, in Wasser gelöst, langsam und unter Umrühren eingetragen, das Ganze eine halbe Stunde sich selbst überlassen und so lange Luft hindurch gesogen, bis die nicht in Reaction getretene, salpetrige Säure entfernt ist. Man übersättigt mit Natronlauge, filtrirt von dem ausgeschiedenen, unveränderten Amin ab und neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure. Das Phenol scheidet sich dann ab und wird aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1411 g Sbst.: 16 ccm N (10°, 753 mm). — 0.1667 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.2401 g Sbst.: 0.1651 g AgCl.

C₁₀H₉N₂ClO. Ber. C 57.55, H 4.81, N 13.42, Cl 17.02.

Gef. » 57.82, » 4.34, » 13.45, » 17.02.

Das Phenol bildet hübsche, glänzende, gelbe Blättchen, schmilzt bei 145.5° und löst sich schwer in Wasser, leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sowie in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien (auch in Ammoniak).

1-Phenyl-3-methyl-5-brom-pyrazol,



Die Verbindung wird erhalten, indem man 1 Mol.-Gew. Phenylmethylpyrazolon mit 1½ Mol.-Gew. Phosphoroxobromid 12 Stdn. lang im zugeschmolzenen Rohr auf 125° erhitzt. Das Reactionsproduct wird in Wasser gegossen und das Brompyrazol mit Aether ausgeschüttelt oder besser mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Es bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 279°, bezw. 287°, wenn der Quecksilberfaden sich ganz im Dampf befindet; Sdp. 153° bei 15 mm Druck. Spec. Gewicht bei 8° 1.4408. Es hat einen ähnlichen Geruch wie das Chlorpyrazol und verhält sich gegen Säuren wie dieses. Die Ausbeute beträgt im günstigsten Fall 68 pCt.

0.1289 g Sbst.: 0.1024 g AgBr. — 0.2534 g Sbst.: 0.2001 g AgBr. — 0.1028 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 769 mm). — 0.2435 g Sbst.: 25.0 ccm N (18°, 762 mm). — 0.1875 g Sbst.: 0.3467 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.2061 g Sbst.: 0.3842 g CO₂, 0.0742 g H₂O.

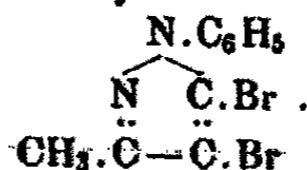
C₁₀H₉N₂Br. Ber. C 50.63, H 3.79, N 11.81, Br 33.75.

Gef. » 50.42, 50.83, » 3.81, 4.00, » 11.99, 11.88, » 33.59.

Statt des Phosphoroxobromids kann man auch das leichter zugängliche Phosphortribromid anwenden, mit dem man das Pyrazolon 10 Stdn. lang auf 140—150° erhitzt, wobei sich eine reichliche Menge amorpher Phosphor ausscheidet, doch ist die Ausbeute so geringer. Eine ganz andere Darstellungsmethode beruht darauf, das Phenylmethylchlorpyrazol mit Bromäthyl im zugeschmolzenen Rohr zu er-

hitzen. Während das genannte Pyrazol mit Jodäthyl das Jodäthylat des Phenylmethyljodpyrazols bildet, tritt beim Erhitzen mit Bromäthyl nur das Bromatom an Stelle des Chloratoms, ohne dass sich das Bromäthyl mit dem gebildeten Brompyrazol vereinigt. Zur Darstellung erhitzt man das Chlorpyrazol mit überschüssigem Bromäthyl 10 Stdn. lang auf 150°, destillirt den dunkel gefärbten Rohrinhalt und schliesst den über 265° siedenden Antheil, welcher noch etwas Chlorpyrazol enthält, nochmals mit Bromäthyl ein. Geht der Rohrinhalt bei der Destillation dann noch zu niedrig über, so ist die Operation eventuell nochmals zu wiederholen.

1-Phenyl-3-methyl-4,5-dibrompyrazol,



Das Dibrompyrazol entsteht immer als Nebenproduct bei der Einwirkung von Phosphoroxobromid auf Phenylmethylpyrazolon und wird leicht erhalten, indem man eine ätherische Lösung des Monobrompyrazols mit Brom versetzt.

0.1113 g Sbst.: 0.1821 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 50.63. Gef. Br 50.50.

Das Dibrompyrazol bildet weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 92° und löst sich in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln und auch noch in concentrirter Salzsäure.

Halogenmethyle des Phenylmethylbrompyrazols.

Das Jodmethylat, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{BrJ}$, CH_3J , durch Erhitzen des Brompyrazols mit überschüssigem Jodmethyl auf 100° erhalten, bildet weisse Nadeln, die bei 233° schmelzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

0.2863 g Sbst.: 0.1791 g AgJ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{BrJ}$. Ber. J 33.50. Gef. J 33.80.

Ein Perjodid, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{BrJ}_5$, scheidet sich auf Zusatz von Jodlösung zu einer Lösung des Jodmethylats als dunkles Oel aus, das beim Abkühlen erstarrt. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in glänzenden, schwarzen Schuppen, die aber leicht etwas weniger Jod enthalten, und schmilzt bei 57°.

Das Brommethylat, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}$, CH_3Br , bildet sich entweder durch Erhitzen des Phenylmethylbrompyrazols mit überschüssigem Brommethyl auf 100–110° oder durch Einwirkung von Phosphoroxobromid auf Antipyrin, die ganz wie die Einwirkung des Phosphoroxochlorids verläuft. Das Brommethylat bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 218° unter Zersetzung. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

0.2500 g Sbst.: 0.1425 g AgBr.

$C_{11}H_{12}N_2Br_2$. Ber. Br 24.09. Gef. Br 24.25.

Versetzt man eine concentrirte Lösung des Brommethylats in Eisessig mit einer eben solchen Lösung von Brom, so scheiden sich orangegelbe Krystalle des Bromids, $C_{10}H_9N_2Br \cdot CH_3Br \cdot Br_2$, aus, die leicht Brom abgeben und bei 146° schmelzen.

Das Chlormethylat, $C_{10}H_9N_2Br \cdot CH_3 \cdot Cl$, aus dem Jodmethylat mittels Chlorsilber erhalten, bildet farblose Nadeln, die nach dem Trocknen im Vacuum wasserfrei sind und bei 214° unscharf schmelzen. Es ist sehr hygroskopisch.

0.2540 g Sbst.: 0.1265 g AgCl.

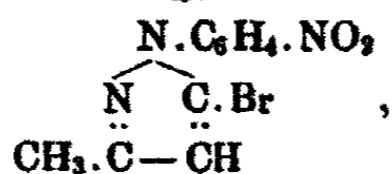
$C_{11}H_{12}N_2BrCl$. Ber. Cl 12.34. Gef. Cl 12.31.

Durch alkoholische Kalilauge oder durch Silberoxyd werden diese Halogenalkylverbindungen ebenso wie die des Phenylmethylchlorpyrazols in Antipyrin (im letzteren Falle neben Brommethylat) übergeführt.

Nitroderivate des Phenylmethylbrompyrazols.

Die Nitrirung des Brompyrazols wird ganz entsprechend der des Chlorpyrazols ausgeführt und auch ganz so, wie dort angegeben, die Mononitroverbindung durch ihre Löslichkeit in Salzsäure von der Dinitroverbindung getrennt.

Die Mononitroverbindung,

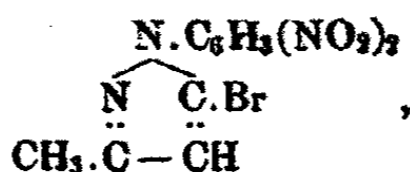


bildet lange, dünne Nadeln, die bei 104.5° schmelzen und die Löslichkeitsverhältnisse der entsprechenden Chlorverbindung zeigen.

0.2578 g Sbst.: 82.9 ccm N (13° , 754 mm).

$C_{10}H_9N_3O_2Br$. Ber. N 14.89. Gef. N 14.95.

Die in concentrirter Salzsäure unlösliche Dinitroverbindung,



wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und bildet weissgelbe Nadeln, die bei 185.5° schmelzen.

0.1260 g Sbst.: 17.9 ccm N (14.5° , 776 mm).

$C_{10}H_7N_4O_4Br$. Ber. N 17.12. Gef. N 16.99.

Reduction der Phenylmethylhalogenpyrazole.

Während man sowohl das Brom- als auch das Chlor-Pyrazol in alkoholischer Lösung durch Natrium leicht zu einem Phenylmethylpyrazolin reduciren kann, ist es schwieriger, dieselben in Phenyl-

methylpyrazol überzuführen. Am leichtesten gelingt die Reduction des Phenylmethylbrompyrazols, da dies schon durch Zinkstaub und Salzsäure völlig in das bromfreie Pyrazol übergeht. Man löst dazu das Brompyrazol in überschüssiger, concentrirter Salzsäure und trägt nach und nach unter Erwärmen auf dem Wasserbade etwa doppelt so viel Zinkstaub ein, als man Brompyrazol anwandte, mit der Vorsicht, dass der Zinkstaub untersinkt und nicht mit dem Schaum an die Oberfläche gehoben wird. Nach einer Stunde etwa ist die Reduction beendet; man übersättigt mit Alkali und schüttelt das Pyrazol mit Aether aus oder treibt es mit Wasserdämpfen über. Das Pyrazol schmolz bei 36.5° und siedete bei 253°.

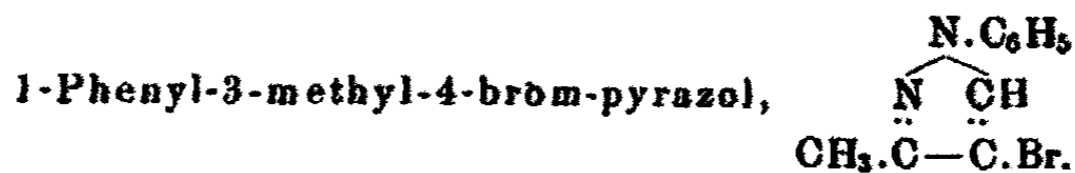
0.2783 g Sbst.: 0.7729 g CO₂, 0.1626 g H₂O.

C₁₀H₁₀N₂. Ber. C 75.95, H 6.32.

Gef. » 75.74, » 6.48.

7 g des Brompyrazols und 14 g Zinkstaub lieferten so 4.5 g Phenylmethylpyrazol (ber. 4.66 g).

Schwieriger ist die Reduction des bei Weitem leichter zugänglichen Phenylmethylchlorpyrazols; 20 g desselben waren, in concentrirter Salzsäure gelöst, auch bei Anwendung von 80 g Zinkstaub nur zum Theil reducirt. Eine Trennung des Pyrazols von noch anhängendem Chlorpyrazol ist annähernd möglich, indem man durch die salzsaure Lösung Wasserdampf leitet, wobei zuerst das Chlorpyrazol übergeht. Viel besser gelingt die Reduction durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor. Das Chlorpyrazol wird zu diesem Zwecke mit der gleichen Menge rothen Phosphors und der vierfachen Gewichtsmenge 20-proc. Jodwasserstoffsäure 10 Stunden auf 170 — 180° im Einschmelzrohr erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man den Rohrinhalt mit Alkali und destillirt mit Wasserdampf. Man erhält so eine quantitative Ausbeute an reinem Phenylmethylpyrazol.



Versetzt man eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylmethylpyrazol in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Brom, gleichfalls in Eisessig gelöst, so verschwindet die Farbe des Broms, während sie auch bei einem geringen Ueberschuss bleibt. Das entstandene Brompyrazol lässt sich leicht durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern gewinnen. Es ergab sich als reines Phenylmethylbrompyrazol.

0.2450 g Sbst.: 0.1914 g AgBr.

C₁₀H₉N₂Br. Ber. Br 33.75. Gef. Br 33.69.

Dasselbe siedet bei 311 — 313° und hatte ein spec. Gewicht von 1.4575 bei 8°. Danach ist es von dem oben beschriebenen 1-Phenyl-3-methyl-5-brompyrazol ganz verschieden und muss deshalb das Brom-

atom in Stellung 4 enthalten, da für dasselbe kein anderer Platz im Pyrazolring übrig bleibt. In diesem muss es aber enthalten sein, da durch weitere Bromirung das oben beschriebene Dibrompyrazol vom Schmp. 92° entsteht. Es löst sich wie die isomere Verbindung in concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

Rostock, 10. August 1900.

424. A. Michaelis und G. Schwabe: Ueber das 1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

Ebenso wie das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon lassen sich zahlreiche andere Pyrazolone durch Phosphoroxychlorid in Chlorpyrazole überführen. Im hiesigen chemischen Institut sind so bereits Monomethyl- und Dimethyl-Chlorpyrazol, Phenyl-dimethylchlorpyrazol, Phenylmethyläthylchlorpyrazol u. A. erhalten worden. In der folgenden Mittheilung beschreiben wir ein im Phenylrest bromirtes Phenylmethylchlorpyrazol, das sich nur synthetisch erhalten lässt, da beim Bromiren des Phenylmethylchlorpyrazols das Brom immer in den Pyrazolring eintritt.

Das zur Darstellung des Bromphenylmethylchlorpyrazols nöthige *p*-Bromphenylmethylpyrazolon lässt sich leicht durch Condensation von *p*-Bromphenylhydrazin¹⁾ mit Acetessigester erhalten, ganz ähnlich wie das gewöhnliche Phenylmethylpyrazolon. Ein sofort reines Product erhält man in annähernd quantitativer Ausbeute, indem man eine Lösung der Componenten zu gleichen Molekülen (10 g Bromphenylhydrazin und 7 g Acetessigester) in 50-proc. Essigsäure 3—4 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das Pyrazolon aus und ist nach dem Absaugen und Abwaschen mit Aether rein.

Das *p*-Bromphenylmethylpyrazolon bildet weisse, derbe Krystalle vom Schmp. 175° und ist auch in heissem Eisessig und in Alkohol nicht sehr leicht löslich.

¹⁾ L. Michaelis, diese Berichte 26, 2190.

0.4284 g Subst.: 0.3171 g AgBr.

$C_{10}H_9N_2OBr$. Ber. Br 81.62. Gef. Br 81.48.

Es condensirt sich leicht mit Aldehyden zu gefärbten, meistens schwer löslichen Verbindungen.

Die Benzaldehydverbindung, $\begin{array}{c} N.C_6H_4.Br \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \quad CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3.C - C:CH.C_6H_5 \end{array}$, bildet

dunkelrothe Nadelchen, die bei 142° schmelzen und aus Eisessig umkrystallisirt werden.

0.1810 g Subst.: 0.0994 g AgBr.

$C_{17}H_{13}N_2OBr$. Ber. Br 23.46. Gef. Br 23.31.

Das Condensationsproduct mit Anisaldehyd schmilzt bei 147° und krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, orangerothern Krystallen; das mit Salicylaldehyd, welches der Benzylidenverbindung ganz ähnlich ist, schmilzt bei 196° .

Zur Darstellung des Chlorpyrazols, $\begin{array}{c} N.C_6H_4.Br \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \quad C.Cl \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3.C - CH \end{array}$, wur-

den je 10 g des Pyrazolons mit 9.7 g Phosphoroxchlorid im Einschmelzrohr 6–8 Stunden auf $150-160^\circ$ erhitzt und das rothbraun gefärbte, dickflüssige Reactionsproduct, mit wenig Aether verdünnt, in kaltes Wasser gegossen. Das abgeschiedene, nach dem Erkalten erstarrende Oel wurde abgewaschen, in Aether gelöst, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether verdunstet. Da das krystallinisch zurückbleibende Chlorpyrazol in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und daher nur unter Verlust umkrystallisiren ist, so wird es am besten durch Destillation im Vacuum gereinigt. Auch bei der Destillation mit Wasserdampf wird es ganz rein erhalten, geht aber nur sehr langsam über. Die Ausbeute ist eine befriedigende; sie beträgt im günstigsten Fall etwa 86 pCt. des angewandten Pyrazolons.

0.2570 g Subst.: 0.3154 g Chlor- + Brom-Silber.

$C_{10}H_8N_2ClBr$. Ber. Br 29.46, Cl 13.07.

Gef. * 28.91, * 13.50.

Das 1-*p*-Bromphenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol bildet lange, weisse Nadeln, schmilzt bei 82° und siedet unter 11 mm Druck bei 165° . In Wasser ist es fast unlöslich, löslich in concentrirter Salzsäure. Durch Platinchlorid wird aus dieser Lösung ein leicht zersetzliches Platindoppelsalz, $(C_{10}H_8N_2BrCl.HCl)_2PtCl_4$, in gelbbraunen Krystallen gefällt.

Jodmethyl vereinigt sich mit dem Chlorpyrazol leicht, wenn beide zusammen im Einschmelzrohr auf 120–130° erhitzt werden. Das Jodmethylat, $C_{10}H_8N_2BrCl, CH_3.J$, bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, lange, weisse Nadeln, die bei 254° unter Zersetzung schmelzen.

0.2650 g Sbst.: 0.1492 g AgJ.

$C_{11}H_{11}N_2ClBrJ$. Ber. J 30.71. Gef. J 30.41.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit heisser Pikrinsäurelösung, so scheidet sich das Pikrat, $C_{11}H_{11}N_2ClBr, C_6H_2(NO_2)_3OH$, in langen, gelben Nadeln aus, die bei 170° schmelzen.

Das Brommethylat, $C_{10}H_8N_2BrCl, CH_3.Br$, wird in der entsprechenden Weise durch Erhitzen des Chlorpyrazols mit Brommethyl auf 150° erhalten und ebenfalls aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es schmilzt bei 260° und zerfällt beim Erhitzen völlig in seine Componenten. In Wasser ist es viel leichter löslich als das Jodmethylat.

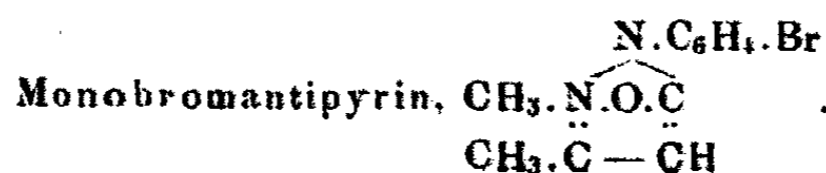
0.3347 g Sbst.: 0.1710 g AgBr.

$C_{11}H_{11}N_2ClBr_2$. Ber. Br 21.81. Gef. Br 21.72.

Das Chlormethylat, $C_{10}H_8N_2BrCl, CH_3.Cl$, wird durch Umsetzung des Jodmethylats mit Chlorsilber erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und wird am besten krystallisirt dargestellt, indem man das beim Eindampfen der wässrigen Lösung möglichst trocken erhaltene Salz in wenig absolutem Alkohol löst und dann mit Aether versetzt. Es schmilzt bei 228° und zerfällt bei höherer Temperatur ganz glatt in seine Componenten.

0.2860 g Sbst.: 0.4198 g Chlor- + Brom-Silber.

$C_{11}H_{11}N_2Cl_2Br$. Ber. Br 24.84, Cl 22.05.
Gef. „ 24.40, „ 22.09.

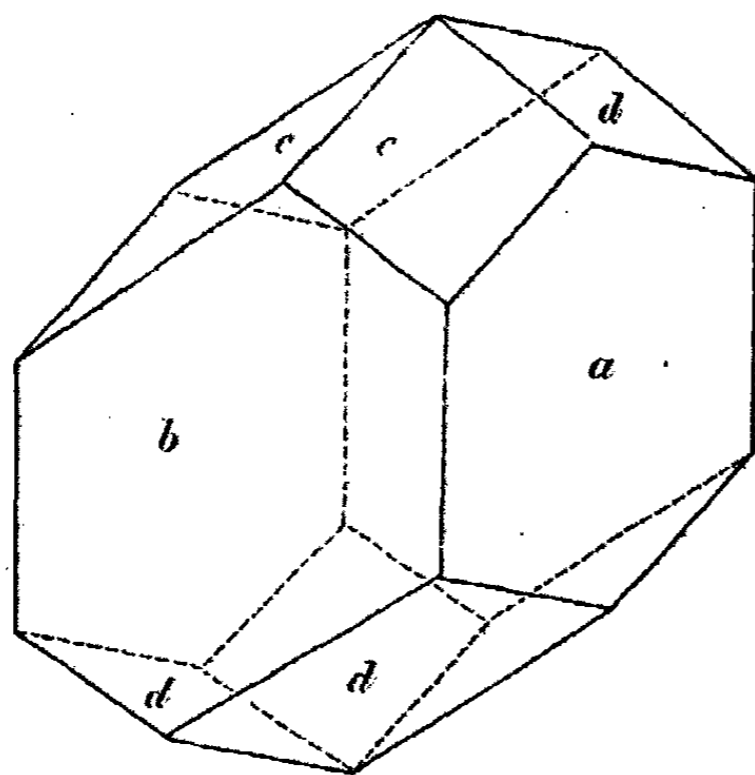


Wenn man eines der beschriebenen Halogenmethylate in alkoholischer Lösung mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt, so wird es leicht in das entsprechende Antipyrin übergeführt. Man entfernt das überschüssige Alkali durch Einleiten von Kohlensäure, verdampft das Filtrat und zieht den Rückstand mit heissem Toluol aus. Aus diesem krystallisirt das Monobromantipyrin leicht aus und wird noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1173 g Sbst.: 0.1048 g AgBr. — 0.1863 g Sbst.: 17.5 ccm N (16°, 7.1 mm).

$C_{11}H_{11}N_2OBr$. Ber. Br 29.96, N 10.98.
Gef. „ 30.21, „ 10.70.

Das *p*-Monobromantipyrin bildet sehr gut ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems. Hr. Dr. v. Arend, der die Freundlichkeit hatte, dieselben zu messen, gab uns über dieselbe Folgendes an:

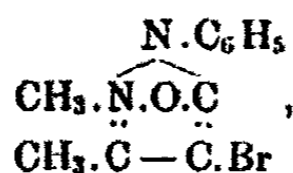


Die monoklinen Krystalle zeigen Combinationen eines Klinopinakoïds $\infty P \infty$ (= a in der Abbildung), Orthopinakoïds (b) eines Klinodomas $P \infty$ (c) und einer Pyramide P (d). Sämmtliche Flächen mit Ausnahme von b spiegeln gut. Die Flächenpaare c sind besonders gut ausgebildet, während die Flächenpaare d nur sehr klein auftreten. Die beobachteten Winkelwerthe sind:

a:b = $89^{\circ}58'$; c:c = $116^{\circ}49'$;
c:a = $121^{\circ}10'$; d:d = $127^{\circ}35'$;
d:a = $117^{\circ}3'$; d:b = $110^{\circ}24'$;
c:d = $121^{\circ}41'$; c:b = $104^{\circ}24'$;

Das Monobromantipyrin schmilzt bei 122° und siedet unter 9 mm Druck gegen 300° fast völlig unzersetzt. Es ist in Alkohol, Chloroform, heissem Toluol, heissem Wasser, heissem Aether löslich und zeigt neutrale Reaction. Auch stark verdünnte Lösungen geben die gewöhnlichen Antipyrinreactionen: Eisenchloridlösung ruft eine tief rothe Färbung hervor, rauchende Salpetersäure giebt zuerst eine grüne Färbung, die nach Zusatz von mehr Säure beim Erhitzen in Roth übergeht. Natriumnitrit erzeugt in verdünnter Lösung beim Ansäuern mit Essigsäure grüne Färbung, in concentrirter Lösung einen grünen Niederschlag von Nitrosobromantipyrin.

Das *p*-Monobromantipyrin ist isomer mit dem von Kuorr¹⁾ beschriebenen Bromantipyrin vom Schmp. 117° ,



welches also das Bromatom in dem Pyrazolring enthält und deshalb gegen salpetrige Säure indifferent ist.

Das *p*-Monobromantipyrin lässt sich auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf *p*-Bromphenylmethylpyrazolon ganz entsprechend dem Antipyrin aus Phenylmethylpyrazolon erhalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 216.

Salzsaures Monobromantipyrin. $C_{11}H_{11}ON_2Br, HCl$, bildet sich leicht beim Verdampfen einer Lösung des Monobromantipyrins in Salzsäure als weisse, krystallinische Masse, die bei 213° unter Abgabe von Salzsäure schmilzt.

0.1049 g Sbst.: 0.0507 g AgCl.

$C_{11}H_{12}ON_2BrCl$. Ber. Cl 11.69. Gef. Cl 11.92.

Versetzt man die Lösung des Salzes mit Platinchlorid, so entsteht ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag des Platindoppelsalzes, $(C_{11}H_{12}ON_2Br)_2PtCl_6$, das bei $208-210^\circ$ unscharf unter Zersetzung schmilzt.

Das Salz enthält kein Krystallwasser.

$C_{22}H_{24}O_2N_4Br_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 20.70. Gef. Pt 20.84.

Ferrocyanwasserstoffsäures Monobromantipyrin,

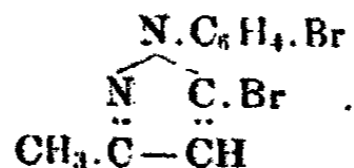
$(C_{11}H_{11}BrN_2O)_2H_4Fe(CN)_6$. Löst man das Bromantipyrin in wenig concentrirter Salzsäure und setzt die berechnete Menge Ferrocyankalium in wässriger Lösung hinzu, so fällt alsbald ein rein weisser, krystallinischer Niederschlag des ferrocyanwasserstoffsäuren Salzes aus. Dasselbe wurde auf dem Filter wiederholt mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0.2310 g Sbst.: 0.0154 g Fe_2O_3 .

$C_{22}H_{26}Br_2N_{10}O_2Fe$. Ber. Fe 7.46. Gef. Fe 7.14.

Das Salz färbt sich an der Luft leicht blau.

1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-brompyrazol.



Man erhält diese Verbindung entsprechend dem Phenylmethylbrompyrazol (siehe die vorhergehende Mittheilung), indem man das Chlorpyrazol mit der zehnfachen Menge Bromäthyl 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf $180-200^\circ$ erhitzt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet das Brompyrazol weisse Nadelchen und schmilzt bei $87-88^\circ$.

0.2890 g Sbst.: 0.3417 g AgBr.

$C_{10}H_9N_2Br_2$. Ber. Br 50.63. Gef. Br 50.31.

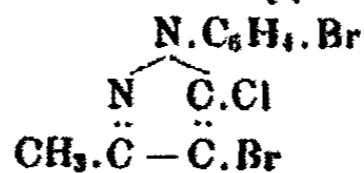
Das Jodmethylat, $C_{10}H_9H_3Br_2, CH_3J$, bildet weisse Nadeln und schmilzt bei 259° .

0.1962 g Sbst.: 0.0998 g AgJ.

$C_{11}H_{11}N_2Br_2J$. Ber. J 27.73. Gef. J 27.47.

Halogenderivate des Bromphenylmethyl-Chlor-
und -Brom-Pyrazols.

Versetzt man eine Lösung des Chlorpyrazols in Petroläther mit Brom¹⁾ und schüttelt nach einiger Zeit mit Natronlauge bis zur Entfärbung, so hinterbleibt beim Verdunsten des Petroläthers das 1-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol,



als krystallinische Masse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

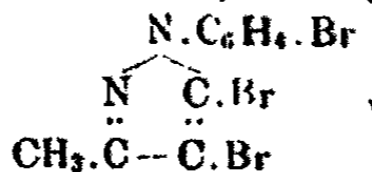
0.4952 g Sbst.: 0.6422 g Chlor- + Brom-Silber. — Gewichtsverlust beim Erhitzen im Chlorstrom 0.1099 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{ClBr}_2$. Ber. Br 45.65, Cl 10.10.

Gef. » 45.35, » 10.13.

Die Verbindung bildet feine, weisse Nadeln, die bei 143° schmelzen.

In ganz entsprechender Weise erhält man aus dem Bromphenylmethylbrompyrazol das Bromphenylmethyldibrompyrazol,

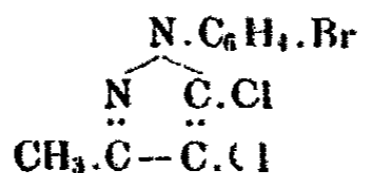


das bei 150–151° schmilzt.

0.1142 g Sbst.: 0.1635 Ag Br.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Br}_3$. Ber. Br 60.76. Gef. Br 60.85.

Erhitzt man das Bromphenylmethylchlorpyrazol mit Phosphor-pentachlorid, so entsteht das Bromphenylmethyldichlorpyrazol,



welches aus heissem Alkohol in seidenglänzenden Nadelchen vom Schmp. 134.5° krystallisirt.

0.2370 g Sbst.: 0.3653 Chlor- + Brom-Silber. — Gewichtsverlust im Chlorstrom 0.0340 g.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}$. Ber. Br 26.11, Cl 23.20.

Gef. » 25.73, » 23.12.

Die Verbindung vereinigt sich noch mit Jodmethyl beim Erhitzen auf 140° im Einschmelzrohr. Das Jodmethylat, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Br}.\text{CH}_3\text{J}$, ist schwer löslich auch in heissem Wasser, aus dem man es umkrystallisirt, und schmilzt unter Zersetzung bei 236°.

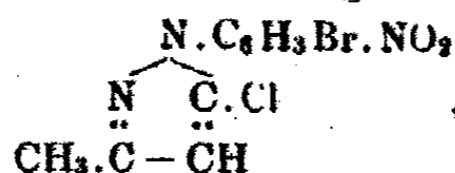
0.1635 g Sbst.: 0.0851 g Ag J.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{BrJ}$. Ber. J 28.34. Gef. J 28.07.

¹⁾ Es entsteht dabei zunächst ein leicht zersetzliches Perbromid.

Nitro- und Amido-Derivate
des Bromphenylmethylchlorpyrazols.

Behandelt man das Bromphenylmethylchlorpyrazol mit rauchender Salpetersäure, so wird immer nur die Dinitroverbindung gebildet. Zur Darstellung der Mononitroverbindung,

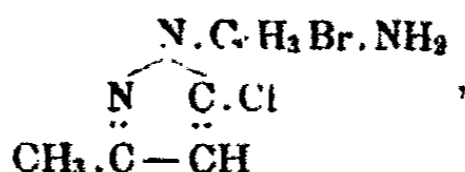


verfährt man wie oben bei dem Mononitrophenylmethylchlorpyrazol angegeben, indem man die berechnete Menge Salpetersäure in concentrirter Schwefelsäure löst und eine Lösung des Chlorpyrazols in concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Nach 24 Stunden giesst man die Mischung in kaltes Wasser und krystallisirt die als weisse, flockige Masse abgeschiedene Nitroverbindung aus verdünntem Alkohol um.

0.1985 g Sbst.: 22.75 ccm N (13.5°, 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_7\text{ClBr}$. Ber. N 13.27. Gef. N 13.42.

Die Verbindung bildet feine, weisse Nadelchen, die bei 115° schmelzen. Durch Reduction in salzsaurer Lösung mit Zinn und Ausschütteln der mit Alkali versetzten Flüssigkeit mit Aether, erhält man die entsprechende Amidoverbindung,



als weisse, krystallinische Masse, die aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

0.1261 g Sbst.: 16.2 ccm N (16°, 762 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{ClBr}$. Ber. N 14.66. Gef. N 14.85.

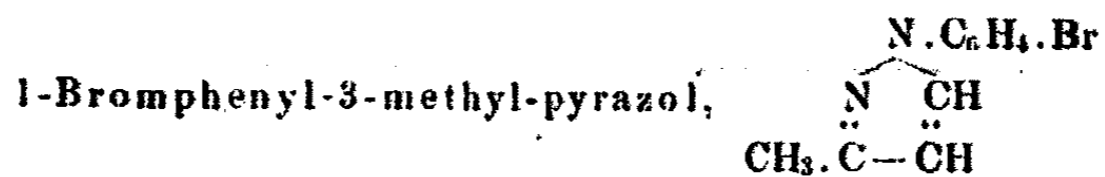
Das Amidobromphenylmethylchlorpyrazol bildet weisse Nadeln, die bei 99–100° schmelzen und auch in heissem Wasser nur wenig, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sowie in verdünnten Säuren leicht löslich sind.

Die Dinitroverbindung wird, wie oben angegeben, durch Auflösen des Chlorpyrazols in der 6–8-fachen Menge rauchender Salpetersäure und Erwärmen während kurzer Zeit oder noch besser durch Lösen in überschüssiger Salpeterschwefelsäure erhalten und durch Eingiessen in Wasser abgeschieden. Die erhaltene, gelbliche, zähe Masse wird nach einiger Zeit hart und dann aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.1758 g Sbst.: 25 ccm N (15°, 735 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{ClBr}$. Ber. N 15.49. Gef. N 15.92.

Die Dinitroverbindung schmilzt bei 158° und löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln, nicht in concentrirter Salzsäure.



Diese Verbindung wird am leichtesten durch Reduction des oben beschriebenen Bromphenyl-3-methyl-5-brom-pyrazols erhalten, indem man dies in concentrirter Salzsäure löst und allmählich und unter Erwärmen auf dem Wasserbade die 5–7-fache Menge Zinkstaub einträgt. Alsdann wird Alkalilauge im Ueberschuss hinzugefügt und das Pyrazol mit Wasserdämpfen überdestillirt. Man kann dasselbe dann noch aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren

0.1964 g Sbst.: 0.1573 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{Br}$. Ber. Br 33.75. Gef. Br 34.06.

Das Pyrazol bildet weisse Krystalle, die bei 94° schmelzen und sich wesentlich leichter in Salzsäure lösen, als das Chlor- oder Brom-Pyrazol. Es verbindet sich leicht mit Jodmethyl, wenn beide auf 110–120° erhitzt werden. Das Jodmethylat schmilzt bei 224° und ist schwer löslich in Wasser. Durch Brom geht das Pyrazol in das 1-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-pyrazol über, das bei 98° schmilzt, während der Schmelzpunkt des isomeren 5-Brompyrazols bei 87–88° lag.

0.1737 g Sbst.: 0.2055 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_3\text{Br}_2$. Ber. Br 50.63. Gef. Br 50.31.

Durch weiteres Bromiren entsteht dasselbe Dibrompyrazol, das aus dem 5-Monobrompyrazol erhalten wurde.

Durch Reduction des Bromphenylmethylchlorpyrazols in alkoholischer Lösung durch Natrium wurde auch das Bromatom im Benzolkern ersetzt, indem 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolin entstand, welches bereits durch die Untersuchungen von L. Knorr¹⁾ und Fr. Ach²⁾ bekannt ist.

Rostock, 10. August 1900.

¹⁾ Diese Berichte 26, 107. ²⁾ Ann. d. Chem. 253, 56.

425 A. Michaelis und Th. Sudendorf: Ueber das *p*-Tolyl-methylchlorpyrazol und die Antipyrin-*Bz*-carbonsäure¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 13. August.)

Das *p*-Tolyl-methyl-chlorpyrazol wird in ganz ähnlicher Weise wie die entsprechende Phenylverbindung erhalten, doch kann man zur Darstellung desselben auch das erste Condensationsproduct von *p*-Tolylphenylhydrazin und Acetessigester verwenden, indem man 1 Mol.-Gew. desselben mit 2½ Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid 8—9 Stdn. lang auf 130° erhitzt. Der Rohrinhalt wird in Wasser gegossen, neutralisirt und das Chlorpyrazol mit Wasserdämpfen überdestillirt. Dasselbe wird dem Destillat mit Aether entzogen, getrocknet und alsdann nochmals im luftverdünnten Raum destillirt.

Da das *p*-Tolylphenylhydrazin nicht immer im Handel zu haben und die Darstellung desselben mühsam ist, kann man sich zur Gewinnung des Chlorpyrazols sehr bequem auch des käuflichen Tolyprins bedienen, indem man 1 Mol.-Gew. desselben längere Zeit mit 1½ Mol.-Gew. Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler erhitzt. Es bildet sich dann ganz entsprechend der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Antipyrin das Chlormethylat des Tolylmethylchlorpyrazols, welches aber bei längerem Erhitzen fast völlig in Chlormethyl und Chlorpyrazol zerfällt. Das Letztere wird, wie angegeben, isolirt. Den nicht zeretzten Rest des Chlormethylats erhält man durch Eindampfen der wässrigen Flüssigkeit unter Zusatz von Soda und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol. Bei der Destillation des trocknen Chlormethylats erhält man reines Chlorpyrazol.

0.1543 g Sbst.: 0.3605 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 0.3982 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1278 g Sbst.: 15.2 ccm N (14°, 762 mm). — 0.2022 g Sbst.: 0.1420 g AgCl. — 0.1725 g Sbst.: 0.1192 g AgCl.

C₁₁H₁₁N₂Cl. Ber. C 63.95, H 5.33, N 13.59, Cl 16.99.

Gef. „ 63.72, 63.81, „ 5.50, 5.42, „ 13.90, „ 17.30, 17.15.

Das Tolylmethylchlorpyrazol bildet eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei 30° und siedet unter 12 mm Druck bei 148°, unter 25 mm bei 172°. Auch unter gewöhnlichem Druck lässt es sich in reinem Zustande fast unzersetzt destilliren und geht bei 274° innerhalb weniger Grade über, ist dann aber schwach gelb gefärbt. Es ist leicht überschmolzen und erstarrt, wenn es nicht vollkommen rein ist, schwer. Der Geruch desselben ist eigenthümlich und charakteristisch.

¹⁾ Das Zeichen *Bz* soll andeuten, dass der Carboxylrest in den Benzolkern eingetreten ist.

Das Chlorpyrazol löst sich als schwache Base in concentrirter (20-procentiger) Salzsäure und liefert in einer solchen Lösung mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz, das sich bei vorsichtigem, tropfenweisem Zusatz der Platinchloridlösung in hübsch ausgebildeten, orange-farbenen, nadelförmigen Krystallen ausscheidet, die nach dem Auswaschen mit Salzsäure analysenrein sind. Das Salz entspricht der Formel $(C_{11}H_{11}N_2Cl, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

0.2684 g Sbst.: 0.0603 g Pt. — 0.3016 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 110° 0.0130 g.

$C_{22}H_{22}N_4Cl_2Pt + 2H_2O$. Ber. Pt 22.70, H_2O 4.18.
Gef. » 22.48, » 4.32.

Es schmilzt bei 180° .

Das Tolylmethylchlorpyrazol ist in seinen Eigenschaften zunächst der Phenylverbindung ganz analog. Mit Halogenalkylen verbindet es sich leicht beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 110° bis 120° . Das Jodmethylat, $C_{11}H_{11}N_2Cl \cdot CH_3J$, krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in seidenglänzenden Nadeln, die bei 245° schmelzen.

0.1381 g Sbst.: 0.0933 g AgJ.

$C_{12}H_{14}N_2ClJ$. Ber. J 36.67. Gef. J 36.71.

Die Verbindung bildet sich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon theilweise, indem sich ein Gemisch des Chlorpyrazols mit Jodmethyl beim Stehen mit Krystallen durchsetzt. Das entsprechende Pikrat, $C_{12}H_{14}N_2Cl \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, bildet gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 153° schmelzen.

Erhitzt man Tolylmethylchlorpyrazol mit Jodäthyl im Ueberschuss 5—6 Stdn. lang im Einschmelzrohr auf 150° , so bildet sich das Jodäthylat des Tolylmethyljodpyrazols, indem gleichzeitig Chloräthyl entsteht. Das Jodäthylat wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildete farblose Nadelchen, die bei 231° schmelzen.

0.1384 g Sbst.: 0.0745 g AgJ (durch directe Fällung).

$C_{13}H_{16}N_2J_2$. Ber. J 27.97. Gef. J 28.14.

Das Brommethylat, $C_{11}H_{11}N_2Cl \cdot CH_3Br$, ist viel leichter in Wasser löslich und wird am besten durch Fällen der concentrirten, alkoholischen Lösung mit Aether krystallisirt erhalten. Es schmilzt bei 234° .

0.1621 g Sbst.: 0.1008 g AgBr.

$C_{12}H_{14}N_2ClBr$. Ber. Br 26.57. Gef. Br 26.63.

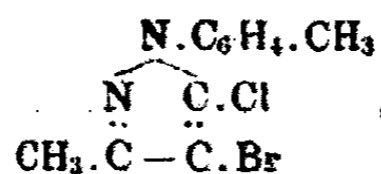
Das Chlormethylat, $C_{11}H_{11}N_2Cl \cdot CH_2Cl + H_2O$, wird am besten aus Tolypyrin und Phosphoroxychlorid, wie angegeben, erhalten und aus Alkohol und Aether umkrystallisirt. Es ist sehr hygroskopisch und schmilzt wasserfrei bei 232° .

Durch Behandeln dieser Halogenmethyle in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali oder in wässriger Lösung mit Silberoxyd wurde leicht Tolypyrin erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Toluol bei 136° schmolz.

0.1369 g Sbst.: 16.2 ccm N 17°, 762 mm).

$C_{13}H_{14}N_2O$. Ber. N 13.85. Gef. N 13.94.

Durch Einwirkung von Brom auf das Chlorpyrazol in petrol-ätherischer Lösung und Zerstörung des zuerst sich bildenden Perbromids mit Natronlauge erhält man die Monobromverbindung,



die aus verdünntem Alkohol in langen, durchsichtigen Nadeln, welche 3—4 cm lang werden können, krystallisirt.

0.2120 g Sbst.: 0.2537 g Chlor- + Brom-Silber. Gewichtsverlust im Chlorstrom: 0.0322 g.

$C_{11}H_{10}N_2ClBr$. Ber. Br 28.07. Cl 12.49.
Gef. » 27.81, » 12.92.

Das 1-*p*-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol schmilzt bei 66° und besitzt einen charakteristischen, esterartigen Geruch. Die entsprechende Chlorverbindung bildet sich beim Einleiten von Chlor in das Chlorpyrazol oder besser durch Erhitzen des Letzteren mit Phosphorpentachlorid. Sie krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 57°.

0.1643 g Sbst.: 0.1962 g AgCl.

$C_{11}H_{10}N_2Cl_2$. Ber. Cl 29.87. Gef. Cl 29.67.

Die Nitrirung des Tolylmethylchlorpyrazols wird ganz so ausgeführt, wie es oben bei der Phenylverbindung beschrieben ist. Die Mononitroverbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln und schmilzt bei 81°.

0.2187 g Sbst.: 31 ccm N (16°, 766 mm).

$C_{11}H_{10}N_3ClO_2$. Ber. N 16.68. Gef. N 16.70.

Durch Bromiren dieser Nitroverbindung erhält man eine bei 136° schmelzende Monobromverbindung, die mit der durch Nitriren des 1-*p*-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazols erhaltenen identisch ist, so dass also die Nitrogruppe in den Benzolkern eingetreten sein muss. Die Dinitroverbindung schmilzt bei 167°.

0.1768 g Sbst.: 29.0 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{11}H_9N_4ClO_4$. Ber. N 18.80. Gef. N 19.05.

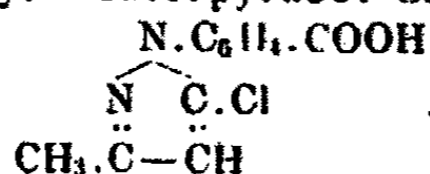
Durch Reduction des Tolylmethylchlorpyrazols mit der gleichen Menge amorphen Phosphors und der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure

bei 170-180° erhält man in sehr guter Ausbeute das *p*-Tolylme-

thylpyrazol, $\begin{array}{c} \text{N.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3.\text{C} - \text{CH} \end{array}$, in weissen Blättchen, die ent-

sprechend der Angabe von W. Hippmeyer¹⁾ bei 50° schmolzen.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-*Bz-p*-carbonsäure²⁾,



Während Pyrazole, welche Methylgruppen enthalten, gewöhnlich leicht durch wässrige oder alkalische Kaliumpermanganatlösung zu Carbonsäuren oxydirt werden, ist eine solche Lösung auf die Chlorpyrazole ganz ohne Wirkung, wahrscheinlich weil dieselben in Wasser nur wenig löslich sind. In essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung tritt dagegen wohl Oxydation ein, doch werden fassbare Oxydationsproducte so nur in geringer Ausbeute und meistens nur sehr unrein erhalten. Sehr leicht und glatt verläuft dagegen die Oxydation in schwefelsaurer Lösung vermittelt Chromsäure. Man verfährt am besten in folgender Weise:

5 g Tolylmethylchlorpyrazol werden in 50 g concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung gelöst und unter fortwährendem Umschütteln 20 g Chromsäure, in 30 g Wasser gelöst, hinzugefügt, wobei man Sorge dafür tragen muss, dass die Temperatur sich nicht über 30° erhöht. Die Lösung nimmt dabei eine schmutzig-grüne Färbung an; erst bei einem grossen Ueberschuss von Chromsäure ist eine bräunliche Färbung, namentlich an den Gefässwandungen, zu erkennen. Von der vollständigen Oxydation überzeugt man sich dadurch, dass eine Probe der Flüssigkeit, mit viel Wasser verdünnt, nicht milchig wird, sondern Flocken eines festen Körpers ausscheidet. Alsdann wird die ganze Reactionsflüssigkeit in die zwanzigfache Menge Wasser gegossen, wobei sich die rohe Säure gallertförmig abscheidet. Dieselbe wird auf einem Saugfilter so lange gewaschen, bis die anhaftende grüne Färbung verschwunden ist und der Rückstand aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Die Analyse führte zu der Formel einer Carbonsäure, C₁₀H₈N₂Cl.COOH.

0.1341 g Sbst.: 0.2745 g CO₂, 0.0437 g H₂O. — 0.1827 g Sbst.: 0.1107 g AgCl. — 0.1131 g Sbst.: 11.5 com N (14°, 763 mm).

C₁₁H₉N₂O₂Cl. Ber. C 55.93, H 3.17, N 11.88, Cl 14.83.

Gef. » 55.81, » 3.62, » 12.01, » 15.04.

¹⁾ Dissert. Jena 1894, 38; vgl. K. Steck, Dissert. Jena 1896, S. 26.

²⁾ Man kann diese Säure auch als 1-*p*-Carbonsäurephenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol oder 3-Methyl-5-chlorpyrazolbenzoësäure bezeichnen.

Die Ausbeute ist bei sorgfältigem Arbeiten sehr gut.

Die Säure krystallisirt aus Eisessig in verfilzten Nadeln, die bei 208° schmelzen, aus verdünntem Alkohol in sehr kleinen Nadeln vom Schmp. 206°. Auch lässt sich dieselbe sublimiren, wobei bei raschem Erhitzen baumwollartige Flocken, die aus feinen Krystallbüscheln bestehen, bei vorsichtigem Erhitzen lange farblose Nadeln erhalten werden. Die Säure ist unlöslich in Wasser und in Aether, leicht löslich in Alkohol, in concentrirten Säuren, sowie in verdünnten Alkalien.

Da in dem Tolylmethylchlorpyrazol eine Methylgruppe in dem Pyrazolkern und eine in dem Benzolkern enthalten ist, so war nun die Frage, welche dieser Methylgruppen oxydirt war. Wir suchten dies durch Abspaltung von Kohlensäure zu entscheiden, wodurch entweder 1-Tolyl-5-chlorpyrazol oder 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazol entstehen musste. Erhitzen der Säure im zugeschmolzenen Rohr auf 240–250° führte nicht zum Ziel. Es spaltete sich wohl etwas Kohlensäure ab und es trat der Geruch nach einem Chlorpyrazol auf, der grösste Theil des Rohrinhaltes bestand aber aus einer braunen, unansehnlichen Substanz, in der viel unveränderte Säure enthalten war. Dagegen führte trockne Destillation kleiner Mengen der Säure mit Aetzbaryt zum Ziel. Es wurde so ein schwach gelbliches Oel erhalten, das zwischen 260° und 270° überging. Durch Einwirkung von Jodmethyl ergab dieses Oel ein Jodmethylat, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmp. 241° und die Zusammensetzung des Jodmethylats des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols besass.

0.1304 g Sbst.: 0.0901 g AgJ.

$C_{11}H_{11}N_2ClJ$. Ber. J 38.04. Gef. J 37.82.

Entscheidend aber war, dass diese Verbindung durch alkoholisches Kali in Antipyrin überging, das aus Toluol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt und die charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindung zeigte. Danach war das durch Aetzbaryt abgespaltene Chlorpyrazol unbedingt Phenylmethylchlorpyrazol, d. h. die Carboxylgruppe befand sich im Benzolkern. Bestätigt wird dies durch die Beobachtung, dass die Methylgruppe in dem Phenylmethylchlorpyrazol durch Chromsäure überhaupt nicht zu einer Carboxylgruppe oxydirt werden kann: bei gelinder Oxydation wird diese Verbindung überhaupt nicht angegriffen, bei stärkerer Oxydation völlig zerstört.

Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbonsaures Baryum,
 $(C_{11}H_9N_2ClO_2)_2Ba + 3H_2O$.

Dies für die Säure sehr charakteristische Salz wird auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer concentrirten, ammoniakalischen Lösung der Säure erhalten. Das Salz scheidet sich zuerst als flockiger Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen völlig klar löst und beim

Erkalten in Form glänzender Nadeln wieder ausfällt. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war das Salz rein.

0.1683 g Sbst.: 0.0600 g BaSO₄. — Gewichtsverlust bei 110°: 0.0149 g.
C₇₉H₁₆N₄Cl₂O₄Ba + 3 H₂O. Ber. Ba 20.82. Gef. Ba 20.98.

Phenylmethylchlorpyrazol-*Bz*-carbonsäureäthylester.

Der Ester wird leicht erhalten, indem man eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure (etwa derselben Gewichtsmenge wie die angewandte Carbonsäure) drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, alsdann mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und mit Aether ausschüttelt. Der nach dem Verdunsten der getrockneten Lösung hinterbleibende Ester wird alsdann destillirt.

0.1553 g Sbst.: 0.3371 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 0.2180 g Sbst.: 20.00 ccm N (17°, 759 mm).

C₁₃H₁₃N₂O₂Cl. Ber. C 59.01, H 4.92, N 10.50.
Gef. » 59.19, » 5.20, » 10.68.

Der Ester bildet eine wasserhelle, dickliche, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 271° siedet. Durch Natronlauge wird er leicht verseift und aus der alkalischen Lösung durch Säure die Carbonsäure wieder gefällt.

Phenylmethylchlorpyrazol-*Bz*-carbonsäurechlorid.

Zur Darstellung des Säurechlorids wurde die Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben, die breiig gewordene Masse etwas erwärmt und dann mit Benzol ausgewaschen. Aus dieser Lösung schieden sich lange Nadeln aus, die abgepresst und nochmals aus Benzol umkrystallisirt wurden.

0.1361 g Sbst.: 0.0767 g AgCl (durch Vorseifen mit Natronlauge). —
0.2469 g Sbst.: 0.2744 g AgCl (durch Erhitzen mit HNO₃ und AgNO₃ auf 200°).

C₁₁H₈N₂OCl₂. Ber. Cl₁ 13.77, Cl₂ 27.55.
Gef. » 14.07, » 27.47.

Das Chlorid bildet, wie angegeben, weisse Nadeln und schmilzt bei 82°. Durch Wasser wird es leicht wieder in die Carbonsäure zurückverwandelt.

Anilid der Phenylmethylchlorpyrazol-*Bz*-carbonsäure.

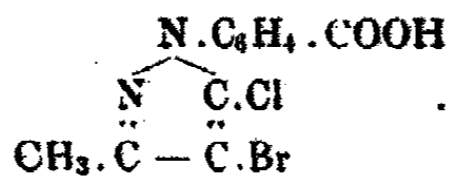
Erhitzt man das Säurechlorid mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin, so erhält man eine klare Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt. Die feste Masse wurde mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen und der Rückstand aus Eisessig unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt.

0.2162 g Sbst.: 21.0 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{17}H_{14}ON_3Cl$. Ber. N 13.50. Gef. N 13.74.

Das Anilid bildet hübsche, seidenartige Nadeln, schmilzt bei 163° und ist löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol-
Bz-carbonsäure,



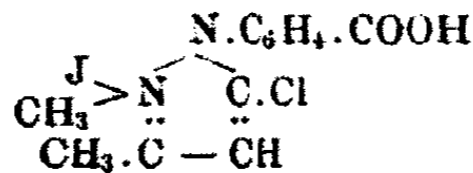
Die Verbindung wird leicht und ohne dass sich ein Perbromid als Zwischenproduct bildet, erhalten, indem man eine Eisessiglösung der Säure mit Brom in geringem Ueberschuss versetzt, wobei sie sich reichlich in farblosen Nadeln ausscheidet.

0.1201 g Sbst.: 0.1868 g CO_2 , 0.0292 g H_2O . — 0.2311 g Sbst.: 0.2409 g Chlor- + Brom-Silber. — Gewichtsverlust beim Erhitzen im Chlorstrom: 0.0322 g.

$C_{11}H_9N_3O_2BrCl$. Ber. C 42.57, H 2.58, Br 25.30, Cl 11.21.
Gef. » 42.41, » 2.70, » 25.11, » 11.06.

Die Säure bildet farblose Nadeln, die bei 246° unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol und heissem Eisessig leicht löslich sind. Sie wird auch durch Oxydation des oben beschriebenen 1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazols in Eisessiglösung vermittelt wässriger Chromsäure erhalten.

Jodmethylat der Phenylmethylchlorpyrazolcarbonsäure,

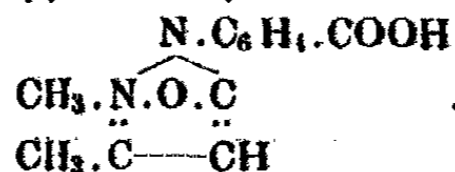


Die Carbonsäure des Phenylmethylchlorpyrazols löst sich noch leicht in concentrirter Salzsäure, verhält sich also gegen starke Mineralsäuren als Base; dementsprechend vermag sie sich noch mit Jodmethyl zu vereinigen, wenn sie mit einem Ueberschuss desselben 5 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 130—140° erhitzt wird. Es ist zweckmässig, hierbei einige Cubikcentimeter Methylalkohol zuzusetzen. Das erhaltene, aus feinen Nadeln bestehende Reactionsproduct wird mit Aether gewaschen und aus Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt.

0.2176 g Sbst.: 0.1426 g AgJ.

$C_{12}H_{12}N_2O_2ClJ$. Ber. J 35.35. Gef. J 35.42.

Die Verbindung schmilzt bei 264° und ist in Alkohol leicht, in Wasser mässig leicht löslich.

Antipyrin-*Bz-p*-carbonsäure,

Ebenso wie man das Jodmethylat des Tolylmethylchlorpyrazols in Tolypyrin überführen kann, gelingt auch die Ueberführung dieses Jodmethylats der Carbonsäure in eine Antipyrin-*Bz*-carbonsäure. Man kann die Ueberführung sowohl vermittelt alkoholischen Kalis als auch vermittelt Silberoxyds ausführen. doch erhält man bei Anwendung des Letzteren die beste Ausbeute. Man verfährt in folgender Weise: Die wässrige Lösung des Jodmethylats wird mit einem Ueberschuss von Silberoxyd erhitzt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Uebergießt man nun den Rückstand mit kaltem Wasser, so geht das Chlormethylat der Phenylmethylchlorpyrazolcarbonsäure in Lösung, während (s. die erste Mittheilung) die Antipyrincarbonsäure als schwer lösliche Verbindung zurückbleibt:



Die Säure wurde dann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle ganz rein erhalten:

0.1002 g Sbst.: 0.2272 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.1371 g Sbst.: 0.3112 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1100 g Sbst.: 11.4 ccm N (15°, 768 mm).

C₁₂H₁₂N₂O₃. Ber. C 62.07, H 5.17, N 12.07.
Gef. » 61.84, 62.15, 5.39, 5.62, » 12.32.

Aus dem nebenbei erhaltenen Chlormethylat lässt sich durch Behandeln mit alkoholischem Kali noch mehr der Antipyrincarbonsäure gewinnen.

Die Säure bildet perlmutterglänzende Blättchen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind und bei 246° schmelzen. In verdünnten Alkalien löst sich die Säure leicht. Mit Eisenchlorid giebt sie eine schwache Rothfärbung. Beim Erhitzen mit Natronkalk wurde ein beim Erkalten erstarrendes Destillat erhalten, das beim Lösen in Wasser mit Eisenchloridlösung starke Rothfärbung zeigte, also offenbar Antipyrin enthielt.

Rostock, 10. August 1900.

426. Nathan Moses: Ueber *p*-Cyanbenzylchlorid.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

Während das Orthocyanbenzylchlorid und seine Umsetzungen von S. Gabriel und seinen Schülern eingehend untersucht worden sind, liegen über die entsprechende Paraverbindung nur wenige Arbeiten vor.

Sie ist von W. Mellinghoff¹⁾ entdeckt und von ihm mit Cyankalium zu *p*-Cyanbenzylecyanid, von H. K. Günther²⁾ mit Phthalimidkalium resp. mit Kalilauge umgesetzt, von G. Banse³⁾ nitriert und in den Alkohol übergeführt und von P. Reinglass⁴⁾ zum entsprechenden Aldehyd oxydirt worden.

Ich gebe im Nachstehenden die Beschreibung einer Reihe von Abkömmlingen des *p*-Cyanbenzylchlorids, die ich durch Einwirkung der folgenden Reagentien erhalten habe.

1. Rhodankalium.

20 g Rhodankalium in 300 ccm Alkohol werden mit 31 g *p*-Cyanbenzylchlorid 2 Stunden lang gekocht und dann in viel Wasser gegossen. Die hierbei entstandene weisse Emulsion verdichtet sich zu Krystallen, die sich in weissen, seidenglänzenden Nadelchen aus 75-procentigem Alkohol abscheiden. Schmp. 85—86°. Ausbeute ca. 55 g. Der Körper ist das erwartete

p-Cyanbenzylrhodanid, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$.

0.1303 g Sbst.: 0.2954 g CO_2 , 0.0360 g H_2O . — 0.2223 g Sbst.: 31.8 ccm N (18°, 746 mm).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{SN}_2$. Ber. C 62.07, H 3.45, N 16.09.
Gef. » 61.83, » 3.07, » 16.27.

Wurden 3 g Rhodanid mit 12 ccm concentrirter Salzsäure im Rohre 4 Stunden lang auf 180° erhitzt, so schied sich ein bräunlich gefärbter Brei ab. Beim Oeffnen des Rohres war ein starker Druck von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bemerkbar. Die abgesaugte und durch Auswaschen von Chlorammonium befreite Masse konnte nur aus viel Eisessig oder Benzoesäureäthylester, am besten aus Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Die aus Letzterem erhaltenen krystallinischen Flocken wurden mit absolutem Alkohol gut gewaschen. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 400°. Der Analyse zu Folge:

¹⁾ Diese Berichte 22, 8207.

²⁾ Diese Berichte 23, 1058.

³⁾ Diese Berichte 27, 2161.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 2416.

0.0922 g Sbst.: 0.2142 g CO₂, 0.0431 g H₂O. — 0.1988 g Sbst.: 0.4638 g CO₂,
0.0898 g. — 0.1119 g Sbst.: 0.0838 g BaSO₄. — 0.1418 g Sbst.: 0.1112 g Ba
SO₄.

C₁₆H₁₄SO₄. Ber. C 68.58, H 4.64, S 10.59.
Gef. » 68.36, 68.63, » 5.19, 5.02, » 10.96, 10.77,

liegt also

Benzylsulfid-*p*-dicarbonsäure, S(CH₂.C₆H₄.CO₂H)₂,
vor.

2. Kaliumsulfhydrat.

Man löse 3 g *p*-Cyanbenzylchlorid in 10 ccm absolutem Alkohol und füge 7 ccm (statt der berechneten 6) 3.2-fach normaler alkoholischer Kalilauge hinzu, die man zuvor mit Schwefelwasserstoff vollständig abgesättigt hat. Es tritt sofort Abscheidung von Chlorkalium ein, während sich die überstehende Flüssigkeit röthlich färbt. Nach zweistündigem Stehen oder kurzem schwachem Erwärmen verjagt man den Alkohol und versetze den Rückstand mit heissem Wasser, wobei sich ein röthlich-braunes Oel absetzt, das nach zwölfstündigem Stehen zu gelben, grossblättrigen Krystallen erstarrt. Aus wenig verdünntem Alkohol liefern sie gelblich gefärbte Blättchen vom Schmp. 114.5°. Ausbeute 2.5 g. Die Substanz ist

p-Cyanbenzylsulfid, S(CH₂.C₆H₄.CN)₂.

0.1077 g Sbst.: 0.2881 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 0.1582 g
BaSO₄. — 0.1114 g Sbst.: 10.5 ccm N (17°, 755.5 mm). — 0.1507 g Sbst.:
14 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₅H₁₂SN₂. Ber. C 72.73, H 4.54, S 12.12, N 10.61.
Gef. » 72.95, » 4.90, » 12.17, » 10.87, 10.80.

Ein Versuch, das vorliegende Nitril mittels alkoholischer Kalilauge zu der vorher beschriebenen Dicarbonsäure zu verseifen, gab nur ein amorphes Product.

3. Kupfernitrat.

Die schon von P. Reinglass (l. c.) benutzte Methode der Darstellung des *p*-Cyanbenzaldehyds habe ich zur Erhöhung der Ausbeute wie folgt modificirt:

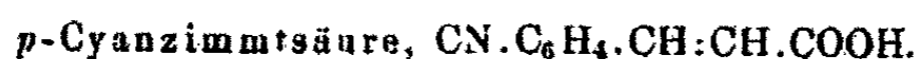
Man löse 25 g Kupfernitrat in 200 ccm Wasser, gebe hierzu 10 g *p*-Cyanbenzylchlorid und erhalte das Ganze 40 Stunden lang im Sieden; alsdann sind keine Oeltropfen mehr in der Lösung vorhanden und hat die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Farbe angenommen. Beim Erkalten scheiden sich blendend-weiße Nadelchen ab, die aber, trotz ihres einheitlichen Aussehens, keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen und sich als ein Gemisch von Aldehyd und Säure erweisen. Die feste Masse werde daher mit verdünnter Sodalösung schwach erwärmt und dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinter-

bleiben lange Prismen von *p*-Cyanbenzaldehyd, deren Schmelzpunkt bei 100° liegt. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und können aus etwa 30-procentigem Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbente 70 pCt.

a) *p*-Cyanbenzaldehyd, Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid.

Zur Darstellung der *p*-Cyanzimmtsäure kocht man 3 g Cyanbenzaldehyd mit 4 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang und giesst dann das heisse Reaktionsgemisch in ca. 50 ccm Wasser, wobei sich ein gelbbraunes Pulver abscheidet. Dies wird mit Wasserdampf von Cyanbenzaldehyd befreit und aus Eisessig oder sehr viel heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert, wobei man sternförmig gruppirte, lange Prismen erhält, die bei 248—249° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen.

Die Substanz krystallisiert aus Alkohol, Eisessig, Chloroform, Ligroin und Benzol in kurzen, breiten Prismen. Wie die Analyse zeigt, ist sie:



0.1186 g Sbst.: 0.3003 g CO₂, 0.0195 g H₂O. — 0.1436 g Sbst.: 10.1 ccm N (25°, 773 mm).

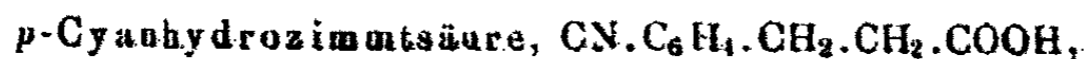
C₁₀H₇NO₂. Ber. C 69.37, H 4.05, N 8.09.

Gef. » 69.05, » 4.63, » 7.99.

Als man dieselbe Reaction unter Anwendung von Natriumacetat statt Kaliumacetats auszuführen versuchte, erhielt man eine geringe Menge brauner Krystallflocken, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 165° besaßen. Den Reactionen und Analysen zu Folge ist der Körper lediglich durch Wasseranlagerung aus dem Aldehyd entstanden und stellt also offenbar *p*-Aldehydobenzamid dar.

b) *Reduction der p*-Cyanzimmtsäure.

Man löst 1/2 g Cyanzimmtsäure in 6 ccm Wasser und einigen Tropfen Natronlauge und fügt allmählich 12 g 5-procentiges Natriumamalgam unter beständigem Umschütteln zu. Aus der Flüssigkeit fällt verdünnte Salzsäure einen weissen Niederschlag, der aus viel Wasser in klaren, sechsseitigen Prismen vom Schmp. 135—136° anschießt und



darstellt.

0.2020 g Sbst.: 0.5048 g CO₂, 0.0998 g H₂O. — 0.1054 g Sbst.: 0.2638 g CO₂, 0.0517 g H₂O.

C₁₀H₉NO₂. Ber. C 68.57, H 5.14.

Gef. » 68.16, 68.26, » 5.48, 5.55.

Durch starke Chlorwasserstoffsäure wird die Cyanverbindung bei 120° verseift zu

p-Hydrozimmtcarbonsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, welche aus Alkohol in Nadelchen anschiesst und sich gegen 280° dunkelbraun färbt und zerfällt.

0.1256 g Sbst.: 0.2831 g CO_2 , 0.0592 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 61.85, H 5.16.

Gef. » 61.47, » 5.21.

4. Natracetessigester.

2.3 g Natrium in 50 ccm Alkohol werden mit 13 g Acetessigester und 15 g *p*-Cyanbenzylchlorid vermischt, 1 Stunde stehen gelassen und zur Vervollständigung der Reaction noch 1½ Stunden erhitzt. Der Alkohol wird dann verjagt und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ein Oel abscheidet, das nach dem Erstarren auf Thon abgepresst wird (ca. 13 g).

Das Product schiesst aus wenig Alkohol oder Eisessig in feinen Nadeln vom Schmp. 133—134° an und ist

Di-*p*-cyanbenzylacetessigester,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN})_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

0.1145 g Sbst.: 0.3082 g CO_2 , 0.0609 g H_2O . — 0.1473 g Sbst.: 10.6 ccm N (20°, 750 mm). — 0.1558 g Sbst.: 10.9 ccm N (24°, 757 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 73.33, H 5.56, N 7.78.

Gef. » 73.41, » 5.92, » 8.17, 7.82.

5. Natriumcyanessigester

giebt unter analogen Bedingungen als weisse, radialfaserige Krystallmasse vom Schmp. 110.5° den

Di-*p*-cyanbenzylcyanessigester,

$\text{CN} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN})_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

0.1730 g Sbst.: 0.4649 g CO_2 , 0.0706 g H_2O . — 0.1776 g Sbst.: 19.3 ccm N (11°, 750 mm). — 0.2793 g Sbst.: 30.6 ccm N (22.5°, 755 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 73.47, H 4.96, N 12.24.

Gef. » 73.29, » 4.53, » 12.79, 12.27.

Der Ester wird durch Salzsäure bei 160° verseift, resp. gespalten zu Di-*p*-carboxybenzyllessigsäure, $(\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche aus Eisessig in farblosen, spiessigen Prismen vom Schmp. 270—271° anschiesst.

0.2015 g Sbst.: 0.4860 g CO_2 , 0.0890 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 65.85, H 4.88.

Gef. » 65.78, » 4.91.

Das zugehörige Silbersalz ergab bei der Analyse:

0.1931 g Sbst.: 0.0957 g Ag.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Ag}$. Ber. Ag 50.00. Gef. Ag 50.03.

6. Natriummalonester

setzt sich unter ähnlichen Bedingungen mit *p*-Cyanbenzylchlorid um zu

Di-*p*-cyanbenzylmalonester, $(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

der aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 194° anschießt:

0.1870 g Sbst.: 0.4876 g CO_2 , 0.0972 g H_2O . — 0.1566 g Sbst.: 0.4090 g CO_2 , 0.0830 g H_2O . — 0.1288 g Sbst.: 8.3 ccm N (26° , 753 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 70.77, H 5.64, N 7.18.
Gef. » 71.11, 71.23, » 5.77, 5.88, » 7.08.

Durch Verseifung mit Salzsäure geht er in die vorbeschriebene Tricarbonsäure vom Schmp. $270-271^\circ$ über.

7. Benzol

Zu 10 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid, das mit etwas Schwefelkohlenstoff überschichtet war, liess man unter stetem Umschütteln eine Lösung von 7 g Cyanbenzylchlorid in 50 ccm trockenem Benzol im Verlaufe einer Stunde langsam zufließen. Nach mehrtägigem Stehen wurde die dunkle Flüssigkeit noch 4 Stunden auf 60° erwärmt, dann mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt und das Ganze in eine grosse Menge Eiswasser gegossen, wobei sich ein gelblich gefärbtes Oel abschied. Hierauf ätherte man aus, dampfte den Aether sammt dem überschüssigen Benzol ab, bis schliesslich eine rothe Flüssigkeit zurückblieb, die zu grossen Krystallen erstarrte. Aus wenig Alkohol schoss der Körper in Prismen vom Schmelzpunkte $50-51^\circ$ an. Er ist

p-Cyandiphenylmethan, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

0.0971 g Sbst.: 0.3094 g CO_2 , 0.0502 g H_2O . — 0.1429 g Sbst.: 8.7 ccm N (22° , 755 mm). — 0.0921 g Sbst.: 6.2 ccm N (20° , 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 87.05, H 5.70, N 7.25.
Gef. » 86.91, » 5.74, » 7.02, 7.60.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Nitril zu Diphenylmethan-*p*-carbonsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, verseift, welche sich aus wenig Eisessig in grauglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte $157-158^\circ$ abscheidet und auch in Alkohol leicht löslich ist.

0.1341 g Sbst.: 0.3887 g CO_2 , 0.0683 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2$. Ber. C 79.24, H 5.66.
Gef. » 79.06, » 5.66.

8. Toluol

15 g *p*-Cyanbenzylchlorid in 50 g Toluol werden mit 18 g Chloraluminium 8 Stunden lang geschüttelt, dann 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich mit etwas Salzsäure und viel Wasser versetzt,

worauf sich ein Oel abscheidet, welches man ausäthert, trocknet und im Vacuum fractionirt. Der Antheil 198—199° unter 15 mm Druck (17 g) ist bräunlich, fluorescirt stark violet und besteht aus *p*-Cyanphenyltolylmethan, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$. Ausbeute: 17 g.

0.1465 g Sbst.: 0.4690 g CO_2 , 0.0840 g H_2O . — 0.2130 g Sbst.: 11.8 ccm N (11°, 753 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 86.89, H 6.28, N 6.76.
Gef. » 87.31, » 6.36, » 6.54.

Die daraus durch Verseifung mit concentrirter Salzsäure bei 150° erhältliche

p-Tolylphenylmethancarbonsäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$,

krystallisirt aus wenig Alkohol in weissen, pilzförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 134—135°.

0.1876 g Sbst.: 0.5474 g CO_2 , 0.1035 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 79.55, H 6.19.
Gef. » 79.58, » 6.13.

9. Ammoniak.

15 g *p*-Cyanbenzylchlorid übergiesse man mit 130 g 10-procentigem alkoholischem Ammoniak, worauf bei starkem Umschütteln innerhalb zweier Stunden Lösung eintritt. Während der nächsten 24 Stunden bleibt die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vollkommen klar; hier-nach setzen sich allmählich sehr schön ausgebildete, wasserklare Prismen an den Wandungen des Gefässes ab. Nach 6—7 Tagen ist die Krystallisation nahezu beendigt. Man giesse nun die Mutter-lauge (A) ab, zerreihe und wasche die Krystalle. Aus Alkohol schiessen sie in weissen, scharfkantigen Säulen vom Schmp. 105—106° an. Ausbeute: 4 g.

Hr. Dr. Tietze hatte die Liebenswürdigkeit, die Substanz optisch und krystallographisch zu untersuchen und theilt mir Folgendes mit:

»Der Körper gehört dem triklinen System an. Die Krystalle, aus einer Lösung in Aether gezogen, erreichten eine Grösse von circa 1—2 cm. Sie sind farblos und besitzen starken Glanz.

Die bisher beobachteten Formen sind:

$OP(001)$, $\infty P\bar{\infty}(100)$, $\infty P\bar{\infty}(010)$, $P^{\infty}(011)$ und $P^{\infty}(101)$.

Die Krystalle sind tafelförmig nach $OP(001)$ und gestreckt in der Richtung der *a*-Axe. Parallel dem $\infty P\bar{\infty}(010)$ verläuft eine ausgeprägte Spaltbarkeit.

Zur Ermittlung des Axenverhältnisses bedarf es noch genauerer Winkelmessungen.

Die optischen Verhältnisse sind folgende: Der wahre Winkel der optischen Axen beträgt 69°39' für Natriumlicht. Bei Immersion im

Methylenjodid ergab sich für die scheinbare Grösse des Axenwinkels um die I. Mittellinie $64^{\circ} 20'$ in Natriumlicht, um die II. Mittellinie für dieselbe Lichtart $99^{\circ} 52'$. Die Doppelbrechung ist so stark, dass ihr Charakter trotz der sehr dünnen Schlicke noch nicht mit voller Sicherheit bestimmt werden konnte.

Der mittlere Brechungsexponent β beträgt für Natriumlicht, aus der Formel $\beta = \frac{n \cdot \sin H_a}{\sin V_a}$ berechnet, 1.60233. Dabei ist n = dem Brechungsexponenten des verwandten Methylenjodids für Natriumlicht, H_a gleich dem halben scheinbaren Axenwinkel um die I. Mittellinie für Natriumlicht und V_a = dem halben wahren Axenwinkel für Natriumlicht.

Der Analyse zu Folge ist der Körper

Di-*p*-dicyanbenzylamin, $(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$.

0.1924 g Sbst.: 0.5501 g CO_2 , 0.0925 g H_2O . — 0.1575 g Sbst.: 0.4483 g CO_2 , 0.0633 g H_2O . — 0.1067 g Sbst.: 0.3402 g CO_2 , 0.0549 g HO_2 . — 0.1930 g Sbst.: 27.8 ccm N (17° , 762 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. C 77.73, H 5.26, N 17.00.
Gef. » 77.97, 78.19, 77.75, » 5.34, 5.52, 5.09, » 16.77.

1 g Amin wurde mit einigen Cubikcentimetern rauchender Salzsäure 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht und die erhaltene, weisse, krystallinische Masse gut ausgewaschen. Sie konnte nur aus sehr viel kochendem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt oberhalb 280° lag. Der erhaltene Körper war in Ammoniak leicht, in den üblichen Lösungsmitteln dagegen kaum löslich. Er ist das Chlorhydrat der Di-*p*-carbonsäure des Dibenzylamins, $\text{HCl} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH})_2$.

0.1325 g Sbst.: 0.2915 g CO_2 , 0.0626 g H_2O . — 0.1177 g Sbst.: 0.2568 g CO_2 , 0.0596 g H_2O . — 0.2775 g Sbst.: 12.4 ccm N (22° , 756 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{NCl}$. Ber. C 59.72, H 4.97, N 4.35.
Gef. » 60.00, 59.50, » 5.25, 5.62, » 5.04.

Die oben erwähnte Mutterlauge (A) des secundärenamins dampfte ich bis auf etwa 10 ccm ein, worauf sich weisse Krystallnadelchen abschieden. Diese wurden nach dem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sich ein in Alkohol leicht löslicher Theil (unverändertes Cyanbenzylchlorid) von einem etwas schwerer löslichen trennte. Letzterer schoss aus heissem Wasser in langen, sternförmig gruppirten Nadeln an, welche sich ungefähr zwischen 270 und 280° zersetzten und aus Tri-*p*-tricyanbenzylaminchlorhydrat, $\text{HCl} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN})_3$ bestanden:

0.1033 g Sbst.: 0.2744 g CO_2 , 0.1033 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. C 72.27, H 4.77.
Gef. » 72.46, » 5.13.

p-Cyanbenzochlorid und Benzol.

10 g Cyanbenzochlorid in 50 g Benzol wurden mit 12 g Aluminiumchlorid zusammengebracht und nach der ersten, heftigen Einwirkung ungefähr 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten versetzte man das Reactionsproduct mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure und viel Wasser, wonach sich ein braun gefärbtes Oel abschied. Dies wurde mit Aether ausgezogen, der Aether sammt dem Benzol verjagt und als Rückstand ein dickes, dunkles Oel gewonnen, das nach dem Auflösen in warmem Alkohol grosse, gelbliche Prismen vom Schmp. 100° ergab. Es ist mithin das von O. Fischer dargestellte



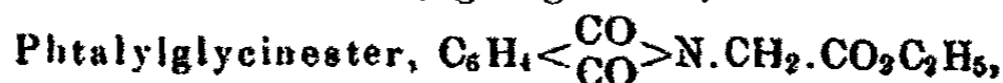
Ausbeute 8 g. Durch alkoholisches Kali wird es zu der *p*-Carbonsäure vom Schmp. 161–162° verseift.

427. S. Gabriel und J. Colman: Ueber eine Umlagerung der Phtalimidoketone.

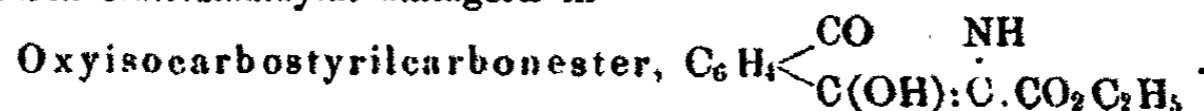
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. August.)

Wie vor Kurzem (S. 980) gezeigt wurde, kann man



durch Natriumäthylat umlagern in



Dagegen blieb der Versuch ohne Erfolg, das Benzylphtalimid, $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array}\right\rangle\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, welches sich vom Phtalylglycinester nur dadurch unterscheidet, dass es statt des Carboxäthyls die Phenylgruppe am Methylen enthält, unter analogen Bedingungen umzuwandeln in $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{l} \text{CO} \quad \text{NH} \\ \text{C}(\text{OH})\text{:C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right\rangle$.

Wir haben jetzt geprüft, ob die gewünschte Reaction eintritt bei solchen Körpern, welche an Stelle des Carboxäthyls einen Säurerest CO.R, z. B. Acetyl oder Benzoyl, enthalten. Derartige Verbindungen liegen in dem Acetonyl- und Phenacyl-Phtalimid vor, welche vor längerer Zeit von C. Goedeckemeyer¹⁾ im hiesigen Laboratorium dargestellt worden sind.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2684.

Die folgende Beschreibung lässt erkennen, dass diese Körper leicht im erwarteten Sinne umgelagert werden können.

1. Acetonylphtalimid, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{N}:\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$.

Man löst 6.6 g Acetonylphtalimid, Schmp. 124° ¹⁾, in 30 ccm warmem Holzgeist und fügt dazu eine Lösung von 1.2 g Natrium in 30 ccm Holzgeist. Die Mischung färbt sich sofort dunkelbraun und wird etwa 1 Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Alsdann fügt man Aether hinzu, so lange sich gelbe Krystalle (Natriumsalz) abscheiden, saugt diese ab, löst sie in heissem Wasser und fügt zur Lösung verdünnte Essigsäure, wodurch schwach gelbliche Nadeln ausfallen. Die neue Verbindung ist löslich in Ammoniak und Alkalien, kaum in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig und stellt, aus 50-procentiger Essigsäure unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, farblose Nadeln dar. Sie färbt sich von etwa 230° an allmählich tief dunkel und schmilzt bei etwa 270° zu einer tiefschwarzen Flüssigkeit zusammen.

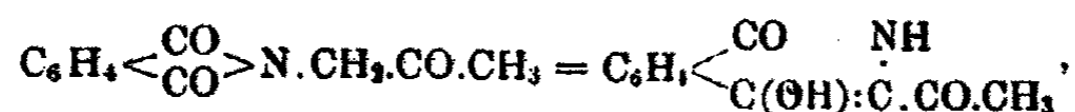
Nach den Analysen:

0.1786 g Sbst.: 0.4260 g CO_2 , 0.0743 g H_2O . — 0.1742 g Sbst.: 10.8 ccm N (19° , 759 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$. Ber. C 65.02, H 4.43, N 6.90.

Gef. » 65.05, » 4.62, » 7.15.

ist der Körper thatsächlich mit dem Ausgangsmaterial isomer. War nun die Umlagerung analog wie beim Phtalylglycinester, d. h. gemäss dem Schema verlaufen:



so lag also



vor.

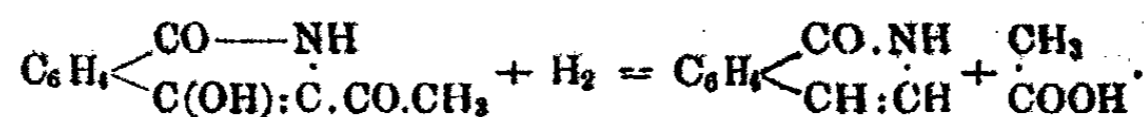
Um zu prüfen, ob die Substanz ein Isocarbostyrylderivat ist, wurde sie (2.5 g) mit rothem Phosphor (0.8 g) innig gemischt und mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° 3 Stunden auf 170° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine völlig klare Lösung, schied beim Erkalten ein sandiges Krystallpulver ab, welches aus viel kochendem Wasser oder wenig heissem Alkohol in farblosen, derben Nadeln anschoss.

Nach Schmelzpunkt ($207\text{--}209^\circ$) und Analyse (Gef. N 9.59, Ber. N 9.66 für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) sowie durch seine Ueberführbarkeit in Isochinolin (mittels glühenden Zinkstaubs) und in 1-Chlorisochinolin²⁾

¹⁾ S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte 26, 2193.

²⁾ S. 985.

(mittels Phosphoroxchlorids) ist der Körper Isocarbostyryl, dessen Bildung aus dem Oxyacetylisocarbostyryl durch folgende Gleichung auszudrücken ist:



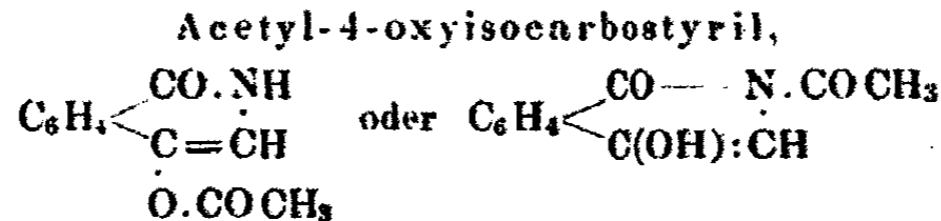
Die als Nebenproduct angenommene Essigsäure wurde nicht nachzuweisen versucht, doch spricht für ihr Auftreten das weiter unten beschriebene Verhalten der analogen Benzoylverbindung.

Die leichte Abspaltbarkeit des Acetyls ist verständlich, wenn man bedenkt, dass es an einem Kohlenstoffatom steht, das andererseits an .C(OH) haftet, oder dass die Verbindung, wenn man ihr nicht die oben gewählte Enolform, sondern die Ketoform $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CO.NH} \\ \text{CO.CH.CO.CH}_3 \end{array}$

zuschreibt, den Rest .CO.CH.CO.CH₃ eines leicht spaltbaren β -Diketons aufweist.

Ein mit dem vorangehend beschriebenen isomeres Acetyl-derivat des Oxyisocarbostyryls lässt sich aus Letzterem direct wie folgt bereiten:

Man kocht 1.5 g 4-Oxyisocarbostyryl mit 9 ccm Essigsäureanhydrid, wobei keine Lösung eintritt; dagegen wird die Flüssigkeit in sehr kurzer Zeit völlig klar, wenn man dem siedenden Gemisch einige Körnchen Chlorzink hinzufügt; nach 5 Minuten lässt man die rothe Lösung erkalten, wobei sie zu einem Krystallbrei geseht. Das Ganze wird in etwa 100 ccm kochendes Wasser gegossen, wobei es sich bis auf Spuren löst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und filtrirt; das Filtrat scheidet farblose Krystallnadeln vom Schmp. 207—208° aus, welche ein



darstellen.

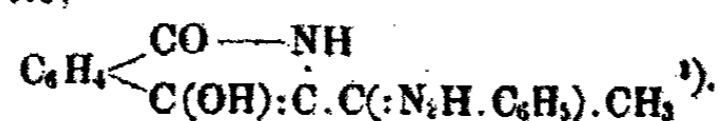
0.1903 g Subst.: 11.8 ccm N (28°, 761 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_3$. Ber. N 6.90. Gef. N 6.87.

In dem durch Umlagerung des Acetylphthalimids erhaltenen 4-Oxy-3-acetylisocarbostyryl kann die Anwesenheit eines Carbonyls leicht durch Umsetzung mit Phenylhydrazin nachgewiesen werden. Es wird zu diesem Zwecke 0.5 g Oxyacetylisocarbostyryl in 10 ccm Phenylhydrazin verrührt und durch Erwärmen auf 110° in Lösung gebracht; nach wenigen Minuten senkt sich aus der heissen Flüssigkeit ein gelbes Krystallpulver zu Boden; nach 1/2-stündigem Erhitzen im

Wasserbade lässt man erkalten, saugt die Kryställchen ab und wäscht sie mit Alkohol. Sie bestehen aus mikroskopischen, citronengelben, sechsseitigen Plättchen, färben sich von etwa 240° an allmählich dunkel und schmelzen bei 250° zu einer tiefdunklen Flüssigkeit unter heftigem Schäumen zusammen.

Der Körper ist ein Phenylhydrazon des 4-Oxy-3-acetylisocarbostyrils,

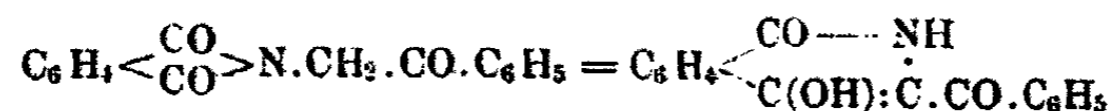


0.1455 g Sbst.: 0.3706 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1873 g Sbst.: 25 ccm N (30°, 760 mm).

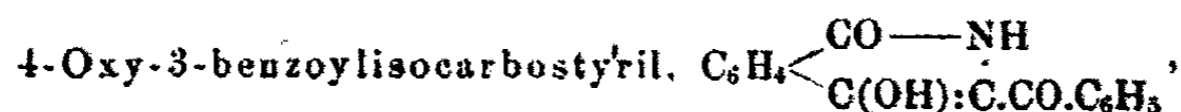
C₁₇H₁₅N₃O₂. Ber. C 69.22, H 5.12, N 14.33.
Gef. » 69.47, » 5.48, » 14.47.

2. Phenacylphtalimid, C₆H₅·CO·CH₂·N:C₆H₄O₂.

Eine Lösung von 2.6 g Phenacylphtalimid in 100 ccm heissem Methylalkohol färbt sich auf Zusatz einer Lösung von 0.4 g Natrium in 25 ccm Holzgeist rötlich-gelb; nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler verdünnt man das Gemisch mit 250 ccm heissem Wasser und säuert mit verdünnter Essigsäure an, wobei die Färbung in Hellgelb umschlägt und während des Erkaltes ein citronengelber Krystallbrei ausfällt. Die neue Substanz lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisieren, besteht aus haarfeinen, gelben Nadelchen und schmilzt bei 196–198° unter vorangehender Sinterung. Sie ist durch Umlagerung des Phenacylphtalimids im Sinne der Gleichung



entstanden, also als



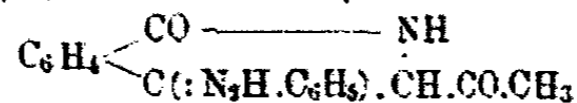
aufzufassen.

0.1731 g Sbst.: 0.4569 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.0956 g Sbst.: 4.4 ccm N (29°, 764 mm).

C₁₃H₁₁NO₂. Ber. C 72.45, H 4.15, N 5.23.
Gef. » 71.99, » 4.34, » 5.09.

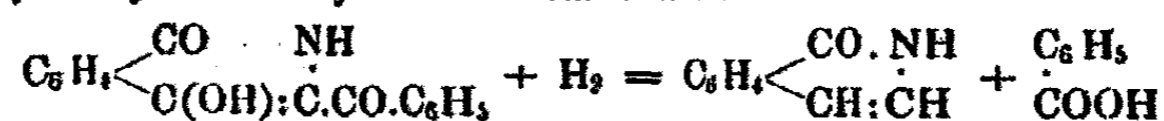
Wird die vorliegende Substanz (1.5 g) mit rothem Phosphor (0.5 g) und Jodwasserstoffsäure (10 ccm; Sdp. 127°) im Rohr 3 Stunden

¹⁾ Hat das 4-Oxy-3-acetylisocarbostyril in der Ketoform (s. oben) mit Phenylhydrazin reagiert, so könnte das Hydrazon auch die Formel



besitzen.

lang auf 170° erhitzt, so erhält man einen farblosen Krystallbrei, der nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser sich zum Theil in Ammoniak löst. Der ammoniaklösliche Antheil ist Benzoesäure, der ammoniakunlösliche ist Isocarbostyryl vom Schmp. 208°; somit ist das Oxybenzoylisocarbostyryl nach dem Schema

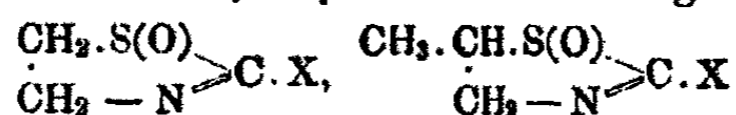


reducirt, beziehungsweise gespalten worden.

428. Fritz Saulmann: Ueber einige Thiazoline und Oxazoline.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Unter Benutzung der von S. Gabriel¹⁾ angegebenen Methoden habe ich von der α - resp. β -Naphthoesäure und von der p -Brombenzoesäure ausgehend Thiazoline, resp. Oxazoline der allgemeinen Formeln



dargestellt, in welchem X = α -C₁₀H₇, resp. β -C₁₀H₇, resp. Br.C₆H₄ bedeutet.

I. Thiazoline.



2 g β -Naphthoesäurethiamid werden mit 14 ccm Aethylenbromid am Rückflusskühler ca. 17 Stunden gekocht. Unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff scheidet sich aus der Lösung ein dunkelgefärbter Niederschlag ab, den man abfiltrirt, auf Thon presst und dann kurze Zeit unter Zusatz von Thierkohle mit Wasser kocht. Die Lösung scheidet beim Erkalten bromwasserstoffsäures β -Naphthylthiazolin aus, das sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lässt, und aus dem die freie Base mit Ammoniak niedergeschlagen werden kann. Sie ist farblos, löslich in Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol und schmilzt bei 80°.

Sie lässt sich auch wie folgt bereiten: 1.8 g Naphthoesäure-Thiamid werden mit 2 g Bromäthylaminbromhydrat gut gemengt und unter Umrühren im Glycerinbad auf 150–160° 1 Stunde erhitzt. Das Reactionsproduct, β -Naphthylthiazolinbromhydrat, wird mit 50 ccm Wasser erwärmt und filtrirt. Aus dem Filtrat wird die Base wie zuvor isolirt.

¹⁾ Diese Berichte 27, 157; 24, 783; 29, 2609.

0.1442 g Sbst.: 0.3854 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.1471 g Sbst.: 9 ccm N (24°, 752 mm). — 0.1724 g Sbst.: 0.1858 g BaSO₄.

C₁₃H₁₁SN. Ber. C 73.24, H 5.16, N 6.57, S 15.02.

Gef. » 72.89, » 5.58, » 6.79, » 14.80.

Das Hydrobromat, C₁₃H₁₁SNBr, ist schwach gelblich, schmilzt bei 213° und löst sich schwerer in kaltem Wasser.

0.4627 g Sbst.: 0.2990 g AgBr.

Ber. Br 27.21. Gef. Br 27.50.

Das Chloroplatinat, (C₁₃H₁₁SN)₂H₂PtCl₆, scheidet sich in Krystallen vom Schmp. 218° aus.

0.1750 g Sbst.: 0.0410 g Pt.

Ber. Pt 23.51. Gef. Pt 23.43.

α-Naphtylthiazolin, C₂H₄ $\left\langle \begin{array}{c} S \\ N \end{array} \right\rangle$ C₁₀H₇.

Man erhitzt 5 g α-Naphtoësäurethiamid mit 50 ccm Aethylenbromid ca. 8 Stunden am Rückflusskühler. Nachdem die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat, wird das überschüssige Aethylenbromid verjagt und das Product mit Wasser und etwas Salzsäure aufgeköcht und filtrirt. Aus dem Filtrat fällt durch Ammoniak die Base als Emulsion. Sie wird mit Aether aufgenommen und bleibt nach dem Verdampfen desselben als ölige Schmiere zurück. Zur Charakterisirung führte ich sie in das Pikrat, C₁₃H₁₁NS, C₆H₃N₄O₇, über, das aus der ätherischen Lösung der Base durch ätherische Pikrinsäure in gelben Krystallen vom Schmp. 162° ausfällt.

0.1554 g Sbst.: 17.8 ccm N (23°, 758 mm).

C₁₉H₁₄SN₄O₇. Ber. N 12.67. Gef. N 12.88.

α-Naphtyl-β-Methyl-Thiazolin, CH₃.CH.S $\left\langle \begin{array}{c} S \\ N \end{array} \right\rangle$ CH₂.N C₁₀H₇.

Werden 1.8 g α-Naphtoësäure-Thiamid mit der äquimolekularen Menge β-Brompropylaminbromhydrat im Reagensglas $\frac{3}{4}$ Stunden auf 150° erwärmt, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeköcht, filtrirt und das Filtrat mit Natronlauge versetzt, so fällt die neue Base als Oel aus. Sie wurde ausgeäthert und charakterisirt als Chloroplatinat, (C₁₄H₁₃NS)₂H₂PtCl₆.

0.1400 g Sbst.: 0.0314 g Pt.

Ber. Pt 22.53. Gef. Pt 22.41.

β-Naphtylpenthiazolin, CH₂ $\left\langle \begin{array}{c} CH_2.S \\ CH_2.N \end{array} \right\rangle$ C₁₀H₇,

welches, isomer mit der vorgenannten Base, entsteht, wenn man β-Naphtoësäurethiamid (4.5 g) mit Trimethylenchlorobromid (20 ccm) 5 Stunden am Rückflusskühler kocht, wobei das Thiamid zunächst in Lösung geht. Dann scheidet sich ein hellbrauner Niederschlag ab, den man abfiltrirt und mit heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle löst

und aus dem man die Base mit Ammoniak fällt. Sie schmilzt bei 82°, ist gelblich-weiss und löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform.

0.0668 g Sbst.: 3.9 ccm N (28°, 760 mm). — 0.1712 g Sbst.: 0.1712 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃SN. Ber. N 6.16, S 14.10.

Gef. » 6.41, » 13.73.

Das Pikrat, C₂₀H₁₅SN₄O₇, bildet gelbe Krystalle, ist in Aether und Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 169°.

0.1860 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 769 mm).

Ber. N 12.28. Gef. N 12.00.

Das Chloroplatinat, (C₁₄H₁₃SN)₂H₂PtCl₆, ist von schwach gelber Farbe.

0.0756 g Sbst.: 0.0172 g Pt.

Ber. Pt 22.75. Gef. Pt 22.75.

α -Naphthylpenthiazolin, C₃H₅< $\begin{smallmatrix} S \\ N \end{smallmatrix}$ >C.C₁₀H₇,

entsteht analog der vorigen Base aus α -Naphtoesäurethiamid, ist farblos, schmilzt bei 103° und löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Aether, Benzol.

0.1992 g Sbst.: 0.5416 g CO₂, 0.1072 g H₂O. — 0.1486 g Sbst.: 8.4 ccm N (27°, 762 mm).

C₁₄H₁₃NS. Ber. C 74.01, H 5.74, N 6.16.

Gef. » 74.15, » 5.98, » 6.26.

Das Chlorhydrat, C₁₄H₁₃SN.HCl, krystallisirt aus Salzsäure und zersetzt sich bei 260° unter Dunkelfärbung.

0.7860 g Sbst.: 0.4150 g AgCl.

Ber. Cl 13.47. Gef. Cl 13.37.

Das gelbe Chloroplatinat, (C₁₄H₁₃SN)₂H₂PtCl₆, ergab bei der Analyse:

0.1896 g Sbst.: 0.0426 g Pt.

Ber. Pt 22.75. Gef. Pt 22.47.

p-Brombenzoësäurethiamid, Br.C₆H₄.CS.NH₂.

4 g *p*-Brombenzonitril werden mit 30 ccm alkoholischem Schwefelammonium im Rohr 1½ Stunden auf 100° erhitzt; aus der alkoholischen Lösung, fällt alsdann durch Wasser das Thiamid als gelber Niederschlag aus, der aus heissem Alkohol in gelben, schiefe abgestumpften Prismen vom Schmp. 145° anschießt und sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig löst.

0.2686 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 766 mm). — 0.1578 g Sbst.: 0.1382 g AgBr.

C₇H₆NSBr. Ber. N 6.48, Br 37.04.

Gef. » 6.36, » 37.26.

p-Bromphenylthiazolin, $C_7H_4\langle\begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix}\rangle C_6H_4.Br$,

entsteht, wenn 1.2 g *p*-Brombenzoesäurethiamid mit 15 ccm Aethylenbromid am Rückflusskühler 4 Stdn. gekocht werden. Nachdem das überschüssige Aethylenbromid mit Wasserdampf abgetrieben worden ist, fällt man aus der filtrirten wässrigen Lösung mit Natronlauge die Base, die beim Erkalten erstarrt. Sie krystallisirt in langen, derben Nadeln vom Schmp. 88°.

0.1295 g Sbst.: 7 ccm N (18°, 754 mm). — 0.1856 g Sbst.: 0.1458 g AgBr, 0.1754 g BaSO₄.

C_9H_3BrNS . Ber. N 5.79, Br 33.06, S 13.22.

Gef. » 6.19, » 33.41, » 12.95.

Das Pikrat, $C_{13}H_{11}SN_4O_7Br$, ist gelb, in Wasser und Aether fast unlöslich und schmilzt bei 202°.

0.1550 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 760 mm).

Ber. N 11.89. Gef. N 11.87.

Das Chloroplatinat, $(C_9H_3SNBr)_2H_2PtCl_4$, bildet kleine, gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln, die bei 217° unter Zersetzung schmelzen.

0.1050 g Sbst.: 0.0232 g Pt.

Ber. Pt 21.99. Gef. Pt 22.10.

p-Bromphenyl- β -Methylthiazolin, $C_3H_6\langle\begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix}\rangle C_6H_4.Br$,

bildet sich, wenn 1 g *p*-Brombenzoesäurethiamid mit 1 g β -Brompropylamin unter Umrühren auf 130—140° ca. 2 Stdn. erhitzt wird. Das Reactionsproduct, eine braune Schmiere, wird mit Wasser aufgekocht, die Lösung von einem dunklen Oel abfiltrirt und aus ihr die Base durch Ammoniak als Emulsion gefällt.

Sie bildet ein gelbes Pikrat, $C_{16}H_{13}SN_4O_7Br$, vom Schmp. 182°:

0.1630 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 748 mm).

Ber. N 11.55. Gef. N 11.38,

und ein bräunlich-gelbes Chloroplatinat, $(C_{10}H_{10}SNBr)_2H_2PtCl_4$.

0.1117 g Sbst.: 0.0234 g Pt.

Ber. Pt 21.06. Gef. Pt 20.95.

II. Oxazoline.

 β -Naphthoesäure-Bromäthylamid, $C_{10}H_7.CO.NH.C_2H_4.Br$.

2 g Bromäthylaminbromhydrat in 40 ccm eiskaltem Wasser werden mit Natronlauge und 2 ccm β -Naphthoesäurechlorid, das zweckmässig in wenig Benzol gelöst ist, unter Kühlung durch Eiswasser tüchtig durchgeschüttelt.

Das anfangs ölige, bald erstarrte Product (ca. 3.1 g) wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Toluol

umkrystallisirt, worauf es den Schmp. 152° zeigt. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol, Benzol, Toluol.

0.1614 g Sbst.: 0.3310 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 8 ccm N (28°, 759 mm). — 0.2136 g Sbst.: 0.1440 g AgBr.

C₁₃H₁₂NOBr. Ber. C 56.12, H 4.32, N 5.04, Br 28.75.

Gef. » 55.93, » 4.74, » 5.33, » 28.69.

Zur Ueberführung in das



werden 2 g Bromäthyl- β -Naphthoësäureamid unter Umschütteln mit 8 ccm alkoholischem Kali (ca. 2 $\frac{1}{2}$ -proc.) auf dem Wasserbade ca. 5 Minuten erwärmt. Es scheidet sich Bromkalium ab. Durch Wasserezusatz fällt Naphthyloxazolin aus; man zieht es mit Aether aus, verdunstet das Extract und behandelt die dabei verbliebene schmierige Masse mit verdünnter Salzsäure, welche das Oxazolin aufnimmt, und aus der es durch Ammoniak wieder abgeschieden wird.

0.1680 g Sbst.: 0.4871 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.1832 g Sbst.: 0.5812 g CO₂, 0.0968 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 10.2 ccm N (25°, 758 mm).

C₁₃H₁₁NO. Ber. C 79.19, H 5.58, N 7.11.

Gef. » 79.07, 79.08, » 5.83, 5.87, » 7.07.

Das Bichromat, (C₁₃H₁₁NO)₂H₂Cr₂O₇, ist gelb und bräunt sich bereits beim Trocknen im Vacuum.

0.1590 g Sbst.: 0.0402 g Cr₂O₃.

Ber. Cr 17.13. Gef. Cr 17.36.

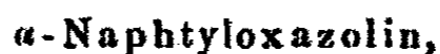
α -Naphthoësäure-Bromäthylamid, C₁₀H₇.CO.NH.C₂H₄.Br, bildet sich analog der β -Verbindung. Es ist löslich in Alkohol und Aether und schmilzt bei 97°.

0.1610 g Sbst.: 0.3328 g CO₂, 0.0678 g H₂O. — 0.2266 g Sbst.: 9.8 ccm N (24°, 763 mm).

C₁₃H₁₂NOBr. Ber. C 56.12, H 4.32, N 5.04.

Gef. » 56.37, » 4.68, » 4.87.

Es verwandelt sich analog der β -Verbindung in



welches farblose Krystalle bildet, die sich in Aether und Alkohol lösen und bei 50° schmelzen.

0.1742 g Sbst.: 11 ccm N (25°, 759 mm).

C₁₃H₁₁NO. Ber. N 7.11. Gef. N 7.03.

Das Bichromat, (C₁₃H₁₁NO)₂H₂Cr₂O₇, ist gelb und färbt sich im Vacuum oberflächlich braun.

0.2712 g Sbst.: 0.0644 g Cr₂O₃.

Ber. Cr 17.13. Gef. Cr 16.30.

Das Chloroplatinat, (C₁₃H₁₁NO)₂H₂PtCl₆, tritt in gelben, kleinen Nadeln auf.

0.1572 g Sbst.: 0.0384 g Pt.

Ber. Pt 24.44. Gef. Pt 24.43.

β -Naphthoesäure- β -Brompropylamid, $C_{14}H_{13}CO.NH.C_3H_6.Br$, aus β -Brompropylaminbromhydrat und β -Naphthoesäurechlorid unter Zusatz von wenig Benzol analog den vorigen Amiden hergestellt, krystallisirt aus Toluol, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Aether.

0.1572 g Sbst.: 0.3322 g CO_2 , 0.0788 g H_2O . — 0.1980 g Sbst.: 8.6 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{14}H_{13}NO.Br$. Ber. C 57.53, H 4.79, N 4.79.

Gef. » 57.63, » 5.57, » 4.84.

Es verwandelt sich in

β -Naphthyl- β -Methyloxazolin, $C_3H_6 < \begin{smallmatrix} O \\ N \end{smallmatrix} > C.C_{10}H_7$,

wenn man es mit alkoholischer Kalilauge einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Wasserzusatz fällt eine röthliche Schmiere aus, die man mit Aether auszieht, welcher beim Verdunsten die Base als Syrup hinterlässt.

Ihr Pikrat, $C_{14}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$, scheidet sich aus der ätherischen Lösung in gelben Krystallen vom Schmp. 197° aus.

0.1940 g Sbst.: 22.8 ccm N (23°, 744 mm).

Ber. N 12.73. Gef. N 12.96.

Das Chloroplatinat, $(C_{14}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, bildet hellgelbe Krystalle vom Schmp. 209°.

0.1732 g Sbst.: 0.0405 g Pt.

Ber. Pt 23.40. Gef. Pt 23.38.

α -Naphthoesäure- β -Brompropylamid,

analog wie die β -Verbindung erhalten, krystallisirt aus Toluol in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmp. 100°.

0.1918 g Sbst.: 0.4058 g CO_2 , 0.0956 g H_2O . — 0.1932 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1750 g Sbst.: 0.1126 g AgBr.

$C_{14}H_{13}NO.Br$. Ber. C 57.53, H 4.79, N 4.79, Br 27.40.

Gef. » 57.70, » 5.54, » 4.95, » 27.35.

α -Naphthyl- β -Methyloxazolin

ist wie die β -Verbindung flüssig; es bildet ein aus ätherischer Lösung in gelben Krystallen sich abscheidendes Pikrat, $C_{14}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$, vom Schmp. 170°.

0.1070 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{20}H_{15}N_4O_8$. Ber. N 12.73. Gef. N 13.12.

Das Chloroplatinat, $(C_{14}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$, stellt hellgelbe, zu Haufen zusammengeballte Nadeln vom Schmp. 197° dar.

0.1188 g Sbst.: 0.0276 g Pt.

Ber. Pt 23.40. Gef. Pt 23.23.

429. L. Spiegel: *p*-Nitrophenol als Indicator.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Gelegentlich einer Untersuchung über Aether des *p*-Aminophenols, welche Hr. stud. Sabbath auf meine Veranlassung ausführte, beobachtete ich, dass das als Ausgangsmaterial dienende *p*-Nitrophenol in verdünntester Lösung mit Spuren von alkalischen Flüssigkeiten noch sehr deutliche Gelbfärbung zeigt, sodass sich seine Anwendung als Indicator in der Alkalimetrie aufdrängte. Ich fand dann auch diesen Körper bei Winkler¹⁾ als Indicator angegeben, aber mit dem Zusatze, dass Anwesenheit von Kohlensäure die Reaction beeinträchtigt. Diese Angabe stützt sich aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine vorläufige Mittheilung von Wieland²⁾, welcher in einer vergleichenden Zusammenstellung das Nitrophenol, dessen Verwendung zum gedachten Zwecke von Langbeck³⁾ empfohlen worden war, unter die gegen Kohlensäure empfindlichen Indicatoren einreichte. Wieland hat die experimentelle Begründung seiner Angaben durch eine ausführlichere Abhandlung in Aussicht gestellt, doch habe ich eine solche in der Literatur nicht finden können.

Wie dem auch sei, ich muss nach meinen Erfahrungen der Behauptung, dass der genannte Indicator gegen Kohlensäure empfindlich sei, auf das Bestimmteste widersprechen. Es zeigte sich vielmehr, dass *p*-Nitrophenol durchweg als Ersatz des Methylorange dienen kann, vor welchem es den schärferen, auch ohne besondere Uebung leicht erkennbaren Umschlag voraus hat.

Im Folgenden seien einige Beispiele angeführt:

Titration von Natriumcarbonatlösung, annähernd $\frac{1}{10}$ -normal.

Je 10 ccm verbrauchten an $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure:

mit Nitrophenol bis zur Entfärbung 10.45 ccm
mit Methylorange bis zur Rosafärbung 10.50 » .

10 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure verbrauchten von dieser Natriumcarbonatlösung

mit Nitrophenol bis zur Gelbfärbung 9.6 ccm

(nach obigem Titre entsprechend 10.03 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure).

Titration von Phosphaten.

$\frac{1}{10}$ -Natriumammoniumphosphatlösung, durch Zusatz von *p*-Nitrophenol intensiv gelb gefärbt, verbrauchte bis zur Entfärbung genau das gleiche Volum $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure.

¹⁾ Cl. Winkler, Prakt. Uebungen in der Maassanalyse. II. Aufl., S. 29.

²⁾ Wieland, diese Berichte 16, 1989.

³⁾ Langbeck, Chem. News 43, 161.

Titration von Borax.

Die Resultate dieser Titration sollen im Einzelnen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben, welche sich eingehender mit der maassanalytischen Bestimmung der Borsäure beschäftigen wird. Hier sei nur angeführt, dass sich das gesaunte Alkali des krystallisirten Borax mit Nitrophenol ebenso wie mit Methylorange als Indicator titriren lässt, ohne dass ein Einfluss der Borsäure zu Tage tritt, dass hingegen der geschmolzene Borax ein abweichendes, aber wiederum beiden Indicatoren gegenüber gleiches Verhalten zeigt.

Ich habe zu meinen Versuchen eine 2- bis 5-procentige alkoholische Lösung von reinem, aus Wasser umkrystallisirtem *p*-Nitrophenol benutzt.

Berlin N., Privatlaboratorium des Verfassers.

430. Franz Kunckell: Neue Darstellungsweise aromatischer Amidoketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die aromatischen Amidoketone sind, obgleich schon mehrere Darstellungsweisen bekannt geworden sind, bis jetzt noch schwer zugängliche Substanzen geblieben. Zuerst erhielt man die Amidoketone aus den entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduction. Diese Methode lieferte aber nur geringe Ausbeute. Später stellte Klinger¹⁾ durch Erhitzen aromatischer Amine mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink einige aromatische Amidoketone her. Aber auch diese Reaction liess viel zu wünschen übrig. Köhler²⁾ endlich bediente sich syrupöser Phosphorsäure als Condensationsmittel beim Erhitzen von Eisessig mit Acetanilid und Homologen; jedoch auch dieses Verfahren hat die aromatischen Amidoketone nicht leicht zugänglich gemacht.

Leicht und mit guter Ausbeute erhält man das *p*-Amidoacetophenon und dessen Homologe nach folgender, von mir gefundener Methode³⁾:

Zu einer Mischung von 20 g Acetanilid, 50 g Schwefelkohlenstoff und 50 g Acetylbromid giebt man innerhalb 5–10 Minuten 70 g gepulvertes Aluminiumchlorid. Sogleich tritt heftige Reaction ein und die Masse färbt sich unter starker Erwärmung roth bis rothbraun. Um die Reaction vollkommen zu machen, erwärmt man, am besten

¹⁾ Diese Berichte 17, 1613. ²⁾ Deutsches Reichs-Patent Nr. 56971.

³⁾ Deutsches Reichs-Patent Nr. 105199.

ohne Kühler und Steigrohr, noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten sieht man zwei Schichten, eine klare und eine rothbraune, dickflüssige. Letztere giesst man auf Eistücke, um die Aluminiumdoppelverbindung zu zersetzen. Die nun bleibende, wenig roth gefärbte, bröcklige Masse wird in Wasser gelöst, mit Zuckerkohle entfärbt und liefert so das bei $166 - 167^\circ$ schmelzende *p*-Acetylamidoacetophenon, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$, in kleinen Nadelchen. Um die Ausbeute zu erhöhen, löst man das Rohproduct in wenig Alkohol und scheidet durch Zusatz von Wasser das Keton aus. Ich erhielt so aus 20 g Acetanilid 15.5 g *p*-Acetylacetanilid.

Kocht man 10 g Acetylacetanilid mit 30 g 15-procentiger Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde, so wird der Acetylrest der Acetamidogruppe abgespalten und man erhält eine schwach gelb gefärbte Lösung von salzsaurem *p*-Amidoacetophenon. Macht man diese Lösung mit Soda alkalisch, so scheidet sich das *p*-Amidoacetophenon in gelben Blättchen aus. Da sich das Amidoketon in Wasser löst, muss man möglichst concentrirte Sodalösung verwenden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man das bei $104 - 106^\circ$ schmelzende *p*-Amidoacetophenon in langen, gelben Nadeln.

Angeführte Reaction habe ich auf verschiedene Säurehalogenide und Acidylamine ausgedehnt und berichte vorläufig über einige derartige Verbindungen, die ich mit Hrn. cand. chem. W. Herwig dargestellt habe.

p-Acetylamidopropiophenon oder *p*-Propionyl-Acetanilid,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$.

Diese Substanz bildet sich leicht und mit guter Ausbeute, wenn man ein Gemisch von 10 g Acetanilid, 15 g Propionylchlorid, 30 g Schwefelkohlenstoff und 25–30 g gepulvertes Aluminiumchlorid $1\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die rothbraune, zähflüssige Reaktionsmasse wird mit Eis zersetzt und das entstandene Keton aus Wasser umkrystallisirt. Die blassgelben Nadeln schmelzen bei 161° .

0.1003 g Sbst.: 6.5 ccm N (16° , 745 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.4.

Das Keton löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser.

Durch Kochen mit Salzsäure, wie oben angegeben, erhielten wir das

p-Amido-Propiophenon, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)$,

mit dem Schmp. 140° in langen, gelben Nadeln, die sich in Alkohol und Wasser lösen.

0.1232 g Sbst.: 10.2 ccm N (16° , 756 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.6.

Das salzsaure *p*-Amidopropiophenon bildet sich beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine Benzollösung vorgenannter Base in weissen Nadeln, die bei 198° schmelzen und leicht löslich sind in Wasser.

0.2400 g Sbst.: 0.1874 g AgCl.

$C_9H_{11}NOCl$. Ber. Cl 19.1. Gef. Cl 19.79.

Das schwefelsaure Salz bildet weisse Blättchen und schmilzt bei 225°.

Das Homologe, das *p*-Acetylamido-*n*-Butyrophenon oder *p*-*n*-Butyryl-Acetanilid, $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)$, entsteht durch 1½–2-stündiges Erhitzen von 10 g Acetanilid, 20 g *n*-Butyrylchlorid, 40 g Schwefelkohlenstoff und 30 g gepulvertem Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad. Mit dem Reaktionsgemisch verfährt man wie oben beschrieben. Die aus Wasser auskristallirten weissen Nadeln schmelzen bei 142°.

0.1642 g Sbst.: 9.5 ccm N (14°, 751 mm).

$C_{12}H_{15}NO_2$. Ber. N 6.8. Gef. N 6.7.

p-Amido-*n*-Butyrophenon, $(NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)$, krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei 84°. Dieses Keton löst sich leicht in Alkohol und Wasser¹⁾.

Das salzsaure Salz schmilzt bei 178° und bildet weisse Nadeln.

0.1123 g Sbst.: 0.0803 g AgCl.

$C_{10}H_{14}NOCl$. Ber. Cl 17.8. Gef. Cl 17.6.

Das schwefelsaure Amidoketon schmilzt bei 216°.

Versetzt man eine wässrige Lösung von *p* Amidopropiophenon mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthylester, so scheidet sich der

p-Propionylphenyl-Carbaminsäureäthylester,
 $C_2H_5O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$,

in schönen, weissen Nadeln ab. Dieses Urethan schmilzt bei 154° und löst sich in Alkohol und Wasser.

0.2788 g Sbst.: 12.5 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{12}H_{15}NO_3$. Ber. N 5.0. Gef. N 5.3.

Der

p-Propionylphenyl-Harnstoff,
 $(NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)$,

wurde durch Versetzen einer wässrigen Lösung von cyansaurem Kalium mit der molekularen Menge salzsauren Amidopropiophenons erhalten. Schmp. 218°.

0.1812 g Sbst.: 24.0 ccm N (22°, 751 mm).

$C_{10}H_{13}N_3O_2$. Ber. N 14.5. Gef. N 14.8.

¹⁾ Die Analysendaten sind leider abhanden gekommen.

Phosgen, in ätherischer Lösung mit Amidopropiophenon zusammengebracht, erzeugt den Di-Propionyl-Harnstoff, $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)$.

Ferner haben wir versucht, Acetyl- resp. Propionyl-Chinolin darzustellen. Bis jetzt ist es uns aber noch nicht gelungen, weder nach der Skraup'schen, noch nach irgend einer anderen Synthese die gewünschten Chinoline oder Chinaldine zu erhalten.

Weitere diesbezügliche Versuche sind noch angestellt.

491. Franz Kunkell: Ueber einige halogenisirte, aromatische Amidoketone.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

Schon einige Male habe ich an dieser Stelle über aromatische Halogenketone berichtet. Ich habe nun mein Augenmerk nicht nur auf die Einwirkung von Halogensäurehalogeniden auf aromatische Kohlenwasserstoffe gerichtet, sondern auch die Reaction von Halogensäure-Chloriden und -Bromiden auf Acidylamine studirt. Wie die vorstehende Abhandlung zeigt, wirkt Acetylbromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in indifferenten Lösungsmitteln leicht auf Acetanilid unter Bildung von *p*-Acetylacetanilid ein. Noch viel leichter als die reinen Säure-Chloride, resp. -Bromide wirken bei dieser Reaction deren Halogenderivate. Von besonderem Interesse sind die entstehenden Verbindungen ihrer leichten Reactionsfähigkeit wegen, denn einmal ist das betreffende Halogenatom leicht ersetzlich und zweitens bildet sich substituirtes Indigo, wenn der Chloracetylrest in die *o*-Stellung zur Acetylamidogruppe tritt, beim Erhitzen mit concentrirter Natron-, resp. Kali-Lauge.

Im Verein mit Hrn. Dr. G. Treutler¹⁾ und Hrn. cand. chem. G. Hecker habe ich diese Reaction auf verschiedene Acidylamine und mehrere Halogensäurehalogenide ausgedehnt und berichte hierüber Folgendes:

p-Chloracetyl-Acetanilid, $(\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$,
oder *p*-Acetamido-Chloracetophenon.

Giebt man zu einem Gemisch von 70 g trockenem Schwefelkohlenstoff, 10 g Acetanilid, 15 g Chloracetylchlorid im Verlauf von einigen Minuten 35 g gepulvertes Aluminiumchlorid, so findet unter starker Erwärmung stürmische Reaction statt. Die anfangs trübe Flüssigkeit

¹⁾ G. Treutler, Dissertation, Rostock 1900.

wird bald klar, sie färbt sich roth und scheidet sich in zwei Schichten. Sollte die untere Schicht nicht roth bis rothbraun sein, so ist dieses ein Zeichen, dass die Reaction noch nicht vollends beendet ist; man giebt deshalb, um gute Ausbeute zu erhalten, noch einige Gramm Aluminiumchlorid dazu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad. Nach mehrstündigem Stehen giesst man die obere Schicht, den Schwefelkohlenstoff, ab und giesst die dickflüssige, rothbraune Masse in Eiswasser. Die hellgraue, bröcklige Masse wird abfiltrirt und das nicht angegriffene Acetanilid mit Alkohol entfernt. Das in Alkohol schwer lösliche Acetamidochloracetophenon krystallisirt man aus Chloroform-Alkohol; es bildet weisse, kleine Nadeln, die bei 212° schmelzen, leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und sehr wenig in siedendem Wasser löslich sind. Die Ausbeute ist sehr gut.

0.2927 g Sbst.: 0.6095 g CO₂, 0.1250 g H₂O. — 0.3009 g Sbst.: 0.2004 g AgCl. — 0.2515 g Sbst.: 14.6 ccm N (13°, 761 mm).

C₁₀H₁₀O₂NCl. Ber. C 56.74, H 4.72, Cl 16.78, N 6.62.
Gef. » 56.78, » 4.74, » 16.46, » 6.80.

Durch Oxydation mit Permanganat wurde *p*-Acetaminobenzoësäure, Schmp. 250°, erhalten.

Kocht man dieses Product ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde mit 15—20-procentiger Salzsäure, so wird die Acetylgruppe des Acetanilids quantitativ abgespalten, und man erhält eine wenig gelbbraun gefärbte Lösung des salzsauren *p*-Amidochloracetophenons. Macht man diese Lösung mit Soda schwach alkalisch, so scheidet sich das

p-Amidochloracetophenon, (NH₂.C₆H₄.CO.CH₂.Cl), in gelben Flocken aus. Dieses Amidochlorketon löst sich leicht in verdünnten Säuren und Alkohol, etwas schwerer in Aether und Benzol. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt die Base in gelben bis gelbrothen Blättchen, die bei 147° schmelzen.

0.1311 g Sbst.: 0.2736 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.2127 g Sbst.: 15.0 ccm N (13°, 765 mm).

C₉H₉ONCl. Ber. C 56.64, H 4.7, N 8.26.
Gef. » 56.98, » 5.5, » 8.30.

Sowohl die Dämpfe des acetylrten Ketons als auch die der freien Base greifen die Schleimhäute heftig an.

Kocht man *p*-Acetamidochloracetophenon mit Kaliumsalzen organischer Säuren in Alkohol am Rückflusskühler, so nimmt das Kalium das Chlor an sich und der Säurerest tritt an Stelle des Chlors. Wir erhielten so den Essigsäure-*p*-Acetamidobenzoylmethylester, CH₃.COO.CH₂.CO.C₆H₄.NH.CO.CH₃, Schmp. 162°, aus Wasser in kleinen, weissen Nadeln krystallisirt:

0.2077 g Sbst.: 10.5 ccm N (10°, 763 mm).

C₁₃H₁₃NO₄. Ber. N 5.95. Gef. N 6.03.

und den Benzoësäure-*p*-acetamidobenzoylmethylester, $C_6H_5 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, Schmp. 200–201°. Dieser Ester bildet weisse, filzige Nadeln, die leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich sind.

0.3180 g Sbst.: 14.8 ccm N.

$C_{17}H_{15}NO_4$. Ber. N 4.72. Gef. N 5.12.

Durch längeres Kochen von *p*-Amidochloracetophenon mit essigsaurem Kalium erhielten wir den Essigsäure-*p*-Amidobenzoylmethylester, $CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, in gelben Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Benzol weiss wurden. Schmp. 135°. Dieser Amidoester löst sich leicht in Säuren, Alkohol, Wasser, schwerer in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

0.3013 g Sbst.: 20.5 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.70.

Das

p-Acetamidobenzoyl-carbinol.

$CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$,

lässt sich leicht aus oben angeführtem Essigsäureester herstellen. Löst man nämlich unter vorsichtigem Erwärmen den Essigsäure-*p*-Acetamidobenzoylmethylester in 15-procentiger Sodalösung auf, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung weisse Blättchen aus, und diese sind das reine Carbinol. Schmp. 176–177°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol.

0.3389 g Sbst.: 21.5 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.33.

Erwärmt man das Keto-Carbinol mit Phenylhydrazin, so erfolgt bald Lösung. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse; entfernt man nun mit Essigsäure das überschüssige Phenylhydrazin, so bleibt das Phenylhydrazon in gelben Flocken zurück, das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt. Schmp. 223°.

0.2222 g Sbst.: 29.5 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{16}H_{17}N_3O_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 15.05.

p-Amidobenzoyl-carbinol, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$,

erhält man durch Kochen von Essigsäure-*p*-Amidobenzoylmethylester mit 20-procentiger Sodalösung. Die noch heisse Lösung wird filtrirt und aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Amidocarbinol in gelben Blättchen aus. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man hellgelbe Nadeln, die bei 165° schmelzen. Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser und sehr leicht in Säuren.

0.2973 g Sbst.: 24.0 ccm N (15°, 755 mm).

$C_8H_9NO_3$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.39.

Löst man das Amidocarbinol in einem Gemisch von Alkohol und Aether und leitet hierin gasförmige Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$, in gelben Flocken aus. Das Salz schmilzt oberhalb 250° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist aber unlöslich in Aether. Die Chlorbestimmung wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge ausgeführt; als Indicator wurde Phenolphthaleïn gebraucht.

0.2555 g Subst. verbrauchten 13.2 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 18.6. Gef. Cl 18.9.

Das Amidocarbinol bildet ein bei 199° schmelzendes, in gelben Nadeln krystallisirendes Phenylhydrazon.

0.1250 g Subst.: 19.0 ccm N (18° , 767 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$. Ber. N 17.42. Gef. N 17.46.

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *p*-Acetoluid.

15 g *p*-Acetoluid wurden mit 40 g getrocknetem Schwefelkohlenstoff gemischt und 20 g Chloracetylchlorid, also beinahe das Doppelte der theoretisch berechneten Menge, zugefügt und nun nach und nach, etwa innerhalb 10 Minuten, 40 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Die Einwirkung war deutlich an dem Aufsieden des Schwefelkohlenstoffs und der Entwicklung von Salzsäure zu bemerken. Es entstand zuerst eine klare Lösung, dann schied sich eine ölige, dicke Schicht ab, die aus der Aluminiumdoppelverbindung bestand. Zum Schluss erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Alsdann wurde der Schwefelkohlenstoff abgossen und die Doppelverbindung mit Eiswasser zersetzt. Die gelbe, zähe Masse blieb einen Tag unter Wasser und erstarrte alsdann zu Krusten. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol schieden sich zuerst weisse Nadeln aus, die sich als die Orthoverbindung erwiesen, während die viel leichter in Alkohol lösliche Metaverbindung in derben Krystallen krystallisirte. Die Orthoverbindung hatte sich bei dieser Operation nur in geringer Menge gebildet. Um mehr von letztgenannter Substanz zu erhalten, modificirten wir die Darstellungsweise. Einmal nahmen wir mehr Aluminiumchlorid und setzten das Reaktionsgemisch dem hellen Sonnenlicht aus. Bei einem anderen Versuch nahmen wir für Schwefelkohlenstoff Nitrobenzol und erwärmten einige Zeit auf dem Wasserbad, um die Reaction energischer vor sich gehen zu lassen. Aber auch diese Versuche führten stets zu demselben Ausgang. Die sich aus Alkohol zuerst ausscheidenden Krystalle, weisse Nadeln, schmelzen bei $180 - 181^\circ$ und lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn und Benzol, sind dagegen unlöslich in Wasser.

0.2302 g Subst.: 13.5 ccm N (16° , 752 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. N 6.21. Gef. N 6.69.

Dass in dieser Substanz die Chloracetylgruppe in *o*-Stellung zur Acetylamidogruppe steht, also das *p*-Methyl-*o*-Acetylamido-Chloracetophenon, $(\text{CH}_3)^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})^2 (\text{NH} \cdot \text{COCH}_3)^1$, vorliegt, bewiesen wir wie folgt:

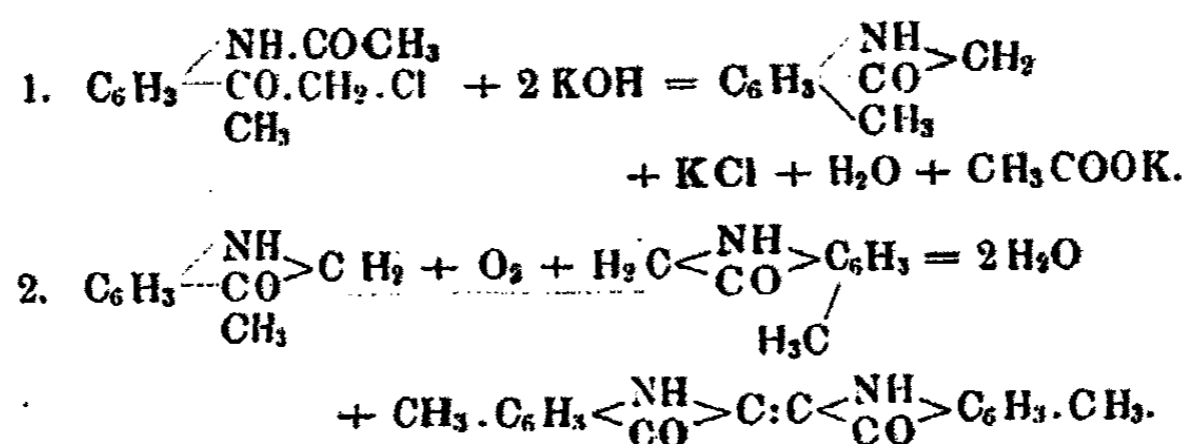
10 g dieser Substanz wurden mit ungefähr 50 g Kalilauge (40° B.) zu einem gleichmässigen Brei angerieben und diese Mischung zum Kochen erhitzt. Bis auf einen geringen Theil löste sich das Product, dann färbte sich die Flüssigkeit rothbraun und bald dunkelgrün. Beim Eingiessen in viel Wasser ging die Grünfärbung in Blau über und nach kurzer Zeit schieden sich blaue Flocken aus. Das Ausscheiden resp. die Bildung des Indigos kann man entweder durch öfteres Schütteln oder durch Zusatz von Wasserstoffsperoxyd beschleunigen. Die blauen Flocken wurden abfiltrirt und zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol und Aether mehrere Male ausgewaschen.

Der so erhaltene *p*-Dimethylindigo zeigt ganz das Verhalten des gewöhnlichen Indigos. Er ist von schöner blauer Farbe, die beim Reiben den bekannten Kupferglanz zeigt. Er löst sich in Anilin, Paraffin und Chloroform. Trocken im Reagensglas erhitzt, sublimirt er unter Bildung violet-rother Dämpfe. Schüttelt man ihn mit dem Achtfachen seines Gewichtes rauchender Schwefelsäure, bis das Gemisch olivengrün geworden ist, und verdünnt mit viel Wasser, so fällt die Monosulfosäure aus, die durch Salpetersäure entfärbt wird. Ebenso wird der Indigo durch verdünnte Salpetersäure entfärbt.

0.1350 g Sbst.: 11.0 cem N (20°, 763 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 9.65. Gef. N 9.24.

Die Reaction verläuft in zwei Phasen:



Das intermediär entstandene *p*-Methylindoxyl¹⁾ haben wir vorläufig noch nicht isolirt.

Eckenroth¹⁾ beschreibt die Darstellung des Dimethylindigos aus *p*-Chloracetoluid und *p*-Tolylglykocoll, ausgeführt nach den Angaben von Flimm und Heumann. Heumann²⁾ aber sagt, *p*-Tolylglyko-

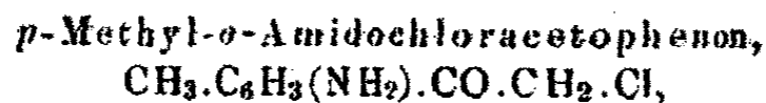
¹⁾ Diese Berichte 24, 693.

²⁾ Diese Berichte 24, 1346.

coll, welches aus reinem (von *o*-Toluidin und Anilin freiem) *p*-Toluidin dargestellt wurde, liefert, analog behandelt, wie er es für die Indigo-darstellung aus Phenylglykocoll vorgeschrieben hat, keinen »Indigo-körper« und bildet also eine Ausnahme unter den aromatischen Glycinen.

Ich habe die Bezeichnung Dimethylindigo gewählt, trotzdem für diese Substanz der Name Methylindigo in der Literatur schon angegeben war, weil A. von Baeyer¹⁾ und E. Wirth diese Titulatur bei dem Dibrom- resp. Dichlor-Indigo gebraucht haben.

Das

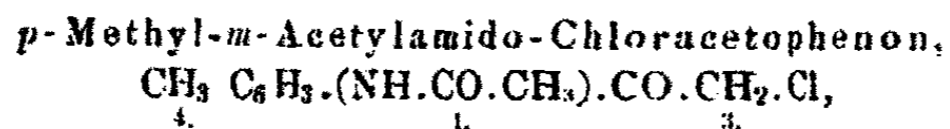


bildet sich durch Abspaltung der Acetylgruppe mit kochender Salzsäure aus dem *p*-Methyl-*o*-Acetylamidochloracetophenon. Es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und Alkohol und schmilzt bei 136°.

0.0990 g Sbst.: 6.4 ccm N (13°, 774 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl}$. Ber. N 7.63. Gef. N 7.72.

Das bei der Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *p*-Acettoluid, wie oben beschrieben, in grosser Menge sich bildende

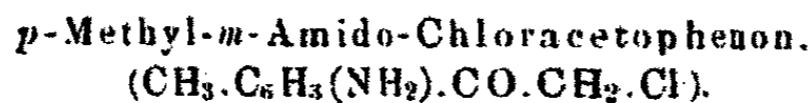


krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, würfelförmigen Krystallen. In Alkohol, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich, nur wenig in Aether und Ligroin. Schmp. 120°.

0.2254 g Sbst.: 12.8 ccm N (15°, 758 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. N 6.21. Gef. N 6.57.

Diese Substanz, mit 40-procentiger Salzsäure gekocht, liefert nach Uebersättigen mit Sodalösung das



welches bei 75° schmilzt und sich leicht in Alkohol und Aether löst.

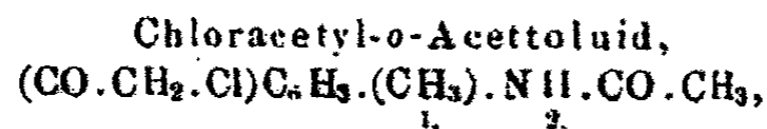
0.1586 g Sbst.: 10.5 ccm N (15°, 771 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl}$. Ber. N 7.63. Gef. N 7.78.

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf *o*-Acettoluid.

as-*m*-Acetylidin und *s*-Acetpseudocumidin.

(Im Verein mit Hrn. cand. chem. G. Hecker.)



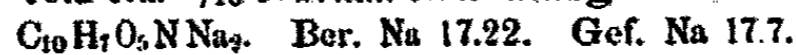
wurde nach der oben beschriebenen Methode erhalten. Aus Alkohol krystallisirt es in weissen, feinen Nadeln, die bei 160° schmelzen.

0.2724 g Sbst.: 0.1325 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. Cl 15.74. Gef. Cl 15.4.

¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 155.

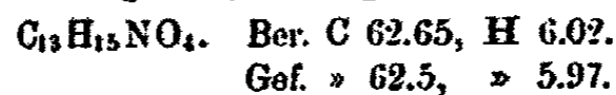
Wird eine Probe dieser Substanz mit starker Kalilauge gekocht oder mit trockenem Aetzkali zusammengeschmolzen, so tritt keine Blaufärbung (Indigo) ein, auch wenn das Gemisch, mit Wasser verdünnt, mit Wasserstoffsperoxyd geschüttelt wird. Es ist demnach die Chloracetylgruppe auf keinen Fall orthoständig zum Acetamidorest. Für die Constitution des Ketons bleiben also nur folgende zwei Möglichkeiten: entweder steht die Chloracetylgruppe in Meta- oder Para-Stellung zur Acetylamidogruppe. Zum Beweis der Constitution wurden 5 g des Productes in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Hierbei bildete sich eine Säure, die aus Aether krystallisirt bei 270° noch nicht schmolz. Zur Neutralisation von 0.7320 g dieser Säure waren 10.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge erforderlich.



Es hatte sich also eine Dicarbonsäure gebildet. Zu weiteren Versuchen reichte leider das Material nicht aus. Es ist demnach die Constitution noch fraglich.

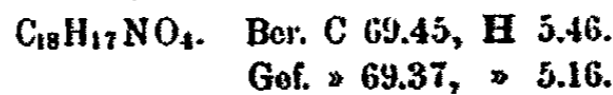
Durch 5—6-stündiges Kochen des Chloracetyl-*o*-Acetoluids mit essigsaurem Kalium in alkoholischer Lösung bildet sich der Essigsäure-Acetylamidotoluy-Methylester, $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, der aus Alkohol in gelblich-weissen Nadelchen krystallisirt und bei 90° schmilzt.

0.1656 g Sbst.: 0.3795 g CO_2 , 0.0890 g H_2O .



Der Benzoësäure-Acetylamidotoluy-Methylester schmilzt bei 130° und krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln.

0.1505 g Sbst.: 0.3905 g CO_2 , 0.0714 g H_2O .

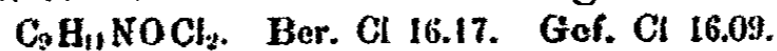


Chloracetylacettoluid, mit Salzsäure 20 Minuten gekocht, liefert das Chloracetyl-*o*-Amidotoluol. Dieses Amidoketon schmilzt bei 75° und löst sich leicht in Alkohol, aus dem es in Form weisser Blättchen erhalten wurde.

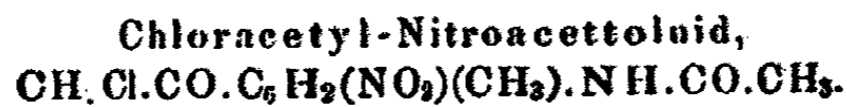
0.3731 g Sbst.: 0.2884 g AgCl.



Das salzsaure Salz dieser Base hatte keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich bei ungefähr 170°.



Es wurde nur das als Salzsäure vorhandene Chlor bestimmt.



2 g Chloracetylacettoluid wurden allmählich in 10 ccm gut gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach kurzem Stehen

wurde diese Lösung in Eiswasser gegossen, wobei sich das Nitroderivat in weissen Flocken ausschied. Das in Alkohol leicht, in Aether aber unlösliche Product krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether und schmilzt bei 205°.

$C_{11}H_{11}O_4N_2Cl$. Ber. N 10.35. Gef. N 10.65.

Auch *as-m*-Acetylidin reagirt leicht mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid. Zur Vervollständigung der Reaction muss man das Reaktionsgemisch noch 2–3 Stunden am Rückflusskühler erhitzen. Chloracetyl-*as-m*-Acetylidin löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt aus diesem in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 150°.

0.2629 g Sbst.: 0.1596 g AgCl.

$C_{12}H_{14}O_3NCl$. Ber. Cl 14.82. Gef. Cl 14.98.

Das Chloracetyl-*as-m*-Xylidin, $CH_2Cl.CO.C_6H_4(CH_3)_2NH_2$, wurde, wie schon öfters beschrieben, aus dem Acetderivat hergestellt. Es löst sich als Base leicht in verdünnter Salzsäure und schmilzt bei 126°. In Alkohol ist diese Substanz ebenfalls leicht löslich.

0.2100 g Sbst.: 0.1562 g AgCl.

$C_{10}H_{12}ONCl$. Ber. Cl 17.97. Gef. Cl 18.38.

Das salzsaure Salz zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 150° und scheidet sich in langen, weissen Nadeln aus einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure aus.

Leicht erhielten wir das Nitro-Chloracetylacetylidin, $NO_2.C_6H_2(CH_3)_2(CO.CH_2Cl).NH.COCH_3$, durch Eintragen von 2 g Chloracetylacetylidin in 5 cem abgekühlte rauchende Salpetersäure. Das Nitroderivat scheidet sich beim Verdünnen dieser Lösung mit Eiswasser in gelben Flocken aus, die aus Alkohol krystallinisch werden. Schmp. 202°.

0.1540 g Sbst.: 14.0 cem N (23°, 752 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N_2Cl$. Ber. N 9.84. Gef. N 10.13.

Durch längeres Kochen einer alkoholischen Lösung von Chloracetyl-*as-m*-xylidin mit essigsaurem resp. benzoësaurem Kalium entstanden die betreffenden Ester.

Der Essigsäure-*p*-Amido-*m*-Dimethylbenzoyl-Methylester schmilzt bei 109° und krystallisirt in gelblichen Blättchen.

$C_{12}H_{15}O_3N$. Ber. C 65.15, H 6.78.

Gef. » 65.30. » 6.83.

Der entsprechende Benzoësäureester krystallisirt in Nadelchen und schmilzt bei 118–119°.

$C_{17}H_{17}O_3N$. Ber. C 72.08, H 6.0.

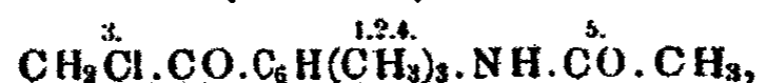
Gef. » 72.24. » 5.82.

Das betreffende Carbinol herzustellen, ist uns nicht gelungen. Wir hofften, da *as-m*-Acetylidin durch Behandeln mit Salpetersäure leicht in das Nitroacetylidin übergeht und zwar dasjenige, welches die Nitrogruppe in *o*-Stellung zum Acetylamidorest enthält, den Chloracetyl-

substituenten ebenfalls in *o*-Stellung zur Amidogruppe zu bekommen. Dies ist aber, selbst nach zahlreichen Versuchen, uns noch nicht gelungen. Wäre dies der Fall gewesen, so hätten wir durch Kochen von Chloracetyl-*o*-*m*-Acetylindin mit Kalilauge den Tetramethylindigo erhalten müssen.

Auch ein vierfach substituirtes Benzolderivat, das Pseudocumidin, lässt sich in Form seiner Acetverbindung mit Erfolg mit Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid behandeln. Die Reaction geht allerdings hier etwas träger vor sich, als bei den analogen, vorher beschriebenen Synthesen. Es ist, um eine gute Ausbeute zu erzielen, geboten, das Reaktionsgemisch mehrere Stunden auf dem Wasserbade zu erhitzen.

Chloracetyl-Acetpseudocumidin,



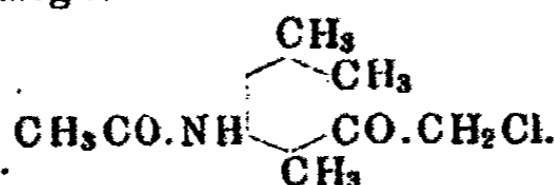
nach allgemein angegebener Vorschrift mit obiger Abänderung hergestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol (1:1) in weissen Nadeln, die bei 189° schmelzen und sich in Alkohol, Aether und heissem Wasser lösen. Wir erhielten quantitative Ausbeute.

0.2168 g Subst.: 0.1238 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. Cl 14.0. Gef. Cl 14.11.

Beim Kochen dieser Substanz sowohl mit essigsaurem, als auch benzoësaurem Kalium in alkoholischer Lösung erhielten wir nicht die gewünschten Ester. Stets bekamen wir die angewendeten Agentien zurück.

In der Kalischmelze und auch beim Kochen mit Kalilauge trat keine Indigobildung ein. Da sich kein Hexamethylindigo, der doch jedenfalls wie seine Homologen blau sein würde, bildete, ist nur folgende Constitution möglich:



Chloracetylpsudocumidin, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH}_2$, wie seine Homologen dargestellt, krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, welche jedoch am Licht bald gelb werden, und schmilzt bei 70°. Dieses Amidoketon löst sich leicht in Alkohol und Aether.

0.1881 g Subst.: 0.1293 g AgCl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NOCl}$. Ber. Cl 16.77. Gef. Cl 16.91.

Das salzsaure Salz bildet weisse Nadeln, die bei 245° schmelzen.

Durch rauchende Salpetersäure wird leicht das letzte Wasserstoffatom des Kernes substituirte, sodass sich das Nitro-Chloracetylacetpsudocumidin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6(\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl})(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, bildet.

Diese Nitroverbindung, aus Alkohol krystallisirt, bildet weisse, filzige Nadeln, die in Aether ebenfalls löslich sind und bei 200° schmelzen.

0.1722 g Sbst.: 15.0 ccm N (29°, 750 mm).

$C_{13}H_{15}O_4N_2Cl$. Ber. N 9.88. Gef. N 9.77.

Einwirkung von α -Brompropionylbromid auf einige Acidylamine.

Brompropionyl- α -Acetoluid,

$CH_3.CHBr.CO.C_6H_3(CH_3).NH.COCH_3$.

10 g Acetoluid wurden mit 18 g Brompropionylbromid und 40 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff versetzt und dieser Mischung 25 g Aluminiumchlorid zugefügt. Die Reaction verläuft im directen Sonnenlicht ganz glatt. Die weiteren Operationen wurden, wie schon oben angegeben, ausgeführt. Aus Alkohol krystallisirten zuerst weisse, zu Büscheln gruppirte Nadeln, die bei 158° schmolzen, während aus der Mutterlauge sich kleine, weisse Nadelchen ausschieden, die bei 138° schmolzen. Durch fractionirte Krystallisation wurden beide Verbindungen rein erhalten.

Die Isomerie wurde durch die Analyse bestätigt.

a) bei 158° schmelzend.

0.0965 g Sbst.: 0.0636 g AgBr.

$C_{12}H_{14}O_2NBr$. Ber. Br 28.16. Gef. Br 27.97.

b) bei 138° schmelzend.

0.1816 g Sbst.: 0.1204 g AgBr.

$C_{12}H_{14}O_2NBr$. Ber. Br 28.16. Gef. Br 28.19.

Die Constitution der Verbindungen ist vorläufig noch nicht aufgeklärt.

Wunderbarer Weise ist es uns nicht gelungen, weder durch Erhitzen mit Salzsäure noch mit Bromwasserstoffsäure reine Amidoketone zu erhalten. Während die Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Acetylamidorest bei den Chloracetylverbindungen leicht vor sich geht, sogar so leicht, dass man quantitative Ausbeute erhält, scheint diese Reaction durch den α -Brompropionylsubstituenten fast unmöglich geworden zu sein.

Das α -Brompropionyl-Acetylidin, aus Acetylidin und α -Brompropionylbromid hergestellt, scheidet sich aus Alkohol in weissen Blättchen aus. Schmp. 115—116°.

0.2282 g Sbst.: 0.1458 g AgBr.

$C_{13}H_{16}O_2NBr$. Ber. Br 26.84. Gef. Br 27.16.

α -Brompropionyl-Acetpseudocumidin,

$CH_3.CHBr.CO.C_6H(CH_3)_3.NH.COCH_3$,

wurde ebenfalls nach obiger Vorschrift leicht erhalten. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Schmp. 146°.

0.2026 g Subst.: 0.1209 g AgBr.

$C_{14}H_{10}O_2NBr$. Ber. Br 25.64. Gef. Br 25.36.

Hr. Geheimrath Professor Ehrlich prüfte einige Amidohalogenketone auf Verwerthbarkeit für die Diazoreaction. Jener fand einige Präparate gänzlich ungeeignet, während das Amidochloracetophenon und Amidochlorpropioiphenon ziemlich gute Resultate liefern, die aber nicht besser ausfallen, als beim *p*-Amidoacetophenon.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Rostock, den 11. August 1900.

432. Franz Kunckell und F. Gotsch: Ueber α - β -Dichlorstyrols und einige Acetylene.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock.)

[1. Abhandlung.]

(Eingegangen am 14. August.)

Dyckerhoff¹⁾ erhielt durch Einwirken von Phosphorpentachlorid auf Chloracetophenon ($C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$) und Destilliren das α - β -Dichlorstyrol. Der Eine von uns hat mehrere in der Seitenkette substituirte Chlorketone hergestellt. Wir dehnten die von Dyckerhoff angegebene Reaction auf diese Chlorketone aus und erhielten so leicht die entsprechenden Dichlorstyrole. Um von den Dichlorstyrolen zu Acetylenderivaten zu kommen, sind in der Literatur schon mehrere Vorschriften verzeichnet. Dyckerhoff versuchte durch alkoholische Kalilauge dem α - β -Dichlorstyrol ein Molekül Salzsäure zu entziehen, um auf diese Weise zu dem Phenyl-Chloracetylen zu gelangen, jedoch erhielt jener so nicht das gewünschte Product in reinem Zustande. Glaser²⁾ erhielt das Phenylacetylen durch Erhitzen von Phenylpropionsäure, sowie auch aus α - und β - (ω -) Bromstyrol mittels alkoholischem Kali. Friedel³⁾ erhielt es durch Behandlung des aus Acetophenon und Phosphorpentachlorid entstandenen Chlorids mit Kali. Morgan⁴⁾ destillirte Acetophenonchlorid bei vermindertem Druck über stark erhitzten Aetzkalk und erhielt so das Phenylacetylen. Nef⁵⁾ berichtete kürzlich eingehend über die Darstellung dieser Substanz und beschreibt mehrere Verbindungen derselben. Letzterer erhitzt ρ (ω)-Bromstyrol in absolutem Alkohol mit Aetzkali unter Rückfluss 6–8 Stunden und destillirt, nach Zusatz von Wasser und

¹⁾ Diese Berichte 10, 120.

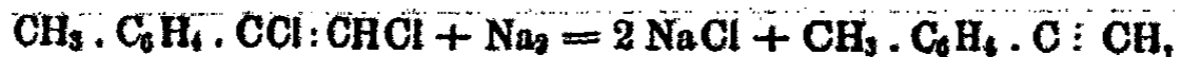
²⁾ Ann. d. Chem. 154, 151. Diese Berichte 20, 3080.

³⁾ Zeitschr. für Chem. 1869, 124. ⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 29, 164.

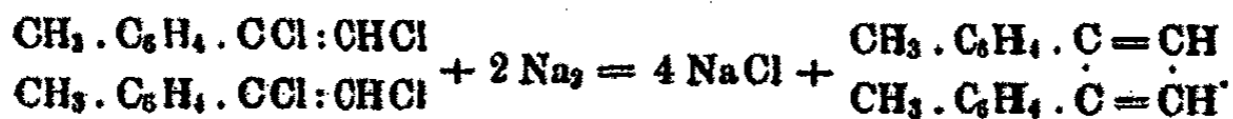
⁵⁾ Ann. d. Chem. 308, 268.

Extrahiren mit Aether, im Vacuum. Neben Phenylacetylen hatte sich dessen Alkoholat, der Phenylvinyläthyläther gebildet. Beide Producte sind leicht durch Destillation zu trennen. Nef¹⁾ giebt ferner noch an, dass Styroidibromid (α - β) mit Zinkstaub und Sprit nach fünfständigem Stehen in Phenylacetylen umgewandelt wird; er erhielt aus 18.4 g Styroidibromid aber nur 3.5 g Phenylacetylen.

Als wir in eine ätherische Lösung von *p*-Methyl- α - β -Dichlorstyrol fein zerschnittenes, metallisches Natrium eintrugen, trat nach einiger Zeit heftige Reaction ein, sodass der Aether in's Sieden gerieth. Wir hofften, auf diese Weise entweder *p*-Tolylacetylen oder ein Derivat eines Kohlenstoffvierringes zu erhalten. Es hätte ja einmal das metallische Natrium die beiden Chloratome wegnehmen und so eine dreifache Bindung der beiden Kohlenstoffatome unter sich bewirken können:



oder die dreifache Bindung wäre nicht eingetreten, sondern es hätten sich zwei Moleküle nach folgender Weise vereinigt:



Bei allen unseren Versuchen konnten wir aber bei dieser Reaction nur die Bildung von Acetylenderivaten, wie unten näher beschrieben ist, constatiren und zwar erhielten wir das betr. Acetylen in reichlicher Menge.

p-Tolyl- α - β -Dichloräthylen oder *p*-Methyl- α - β -Dichlorstyrol²⁾.

5 g Chlormethyl-*p*-Tolylketon wurden mit etwa der doppelten Menge Phosphorpentachlorid zusammengebracht und ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Alsdann wurde im Vacuum das Phosphoroxychlorid abdestillirt; bei 182° und 75 mm ging hierauf ein gelbes Oel über. Die Analyse dieser Substanz zeigte keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemisch.

0.3280 g Sbst.: 0.5584 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_2$. Ber. Cl (Trichloräthyl-Toluol) 48.82. Gef. Cl 42.7.

Ber. für *p*-Methyl- α - β -Dichlorstyrol Cl 37.99.

Um die vollständige Abspaltung eines Salzsäuremoleküls zu bewirken, erhitzen wir die schon im Vacuum destillirte Substanz ungefähr 10 Minuten auf 150° und destillirten dann zweimal. Die zweite Destillation lieferte ein stark aromatisch riechendes Product, das zwischen 245—250° überging und bei 20° das spec. Gewicht 1.2156

¹⁾ Ann. d. Chem. 308, 274.

²⁾ Ich bezeichne durchgängig nicht α ω , sondern α β .

hat. Wir erhielten auf diese Weise aus 20 g Chlorketon 15 g Dichlorstyrol.

0.2516 g Sbst.: 0.3920 g AgCl.

$C_9H_5Cl_2$. Ber. Cl 37.99. Gef. Cl 38.5.

Das *p*-Tolyl-Chloracetylen, $(CH_3.C_6H_4.C:C.Cl)$, erhielten wir leicht durch Erhitzen von *p*-Methyl- α - β -Dichlorstyrol mit alkoholischer Kalilauge. Um zu prüfen, wieviel Salzsäure abgespalten wird, stellten wir folgenden Versuch an. 2.3918 g *p*-Methyldichlorstyrol wurden mit der siebenfachen Menge alkoholischer Kalilauge (halogenfrei) 11 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen und ausgeäthert. Das wässrige Filtrat wurde auf 500 ccm aufgefüllt und nach Volhard das Chlor mit $\frac{1}{10}$ -Silberlösung bestimmt.

100 ccm dieser Chlorkaliumlösung verbrauchten 25.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung; demgemäss enthielt die Gesamtmenge 0.4526 g Cl. Wenn ein Molekül Salzsäure aus der angewendeten Substanzmenge abgespalten wäre, müssten 0.4540 g Cl gefunden werden.

Ber. Cl 18.98. Gef. Cl 18.92.

Also gelingt dieser Versuch auf diese Weise quantitativ. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Bei gewöhnlichem Druck tritt theilweise Zersetzung ein; deshalb nahmen wir die Destillation im Vacuum vor. Zwischen 145–150° und 55 mm ging das Acetylderivat als wasserhelles, aromatisch riechendes Oel über. Spec. Gewicht 1.1142 bei 18°, in einem kleinen Pyknometer bestimmt.

0.2555 g Sbst.: 0.2493 g AgCl.

C_9H_7Cl . Ber. Cl 23.59. Gef. Cl 23.32.

p-Tolylacetylen.

Oben ist die allgemeine Darstellung solcher Verbindungen angedeutet. In einen Kolben wurden ungefähr 70 g wasserfreier Aether und dazu 10 g in dünne Scheiben geschnittenes Natrium gegeben. Das Gefäss war mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen. In eine Oeffnung des Stopfens kam ein kleiner Scheidetrichter mit 8 g *p*-Tolyl- α - β -Dichlorstyrol, in die andere ein Steigrohr. Bald nachdem ein Theil des Styrols eingeträufelt war, begann nach öfterem Umschütteln der Aether zu sieden. Das Natrium umgab sich mit einer graugelben Schicht von Chlornatrium und *p*-Tolylacetylnatrium. Nachdem alles Styrol zugegeben war und der Aether im Sieden nachgelassen hatte, wurde das Gefäss eine Stunde in warmes Wasser (40–50°) gestellt. Nach dem Absitzen wurde die ätherische Schicht abfiltrirt und der Rückstand einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Das auf dem Filter befindliche braune Pulver wurde in Wasser gegeben, hierbei löste sich erstens das Chlornatrium und zweitens wurde das Tolylacetylnatrium in freies Tolylacetylen zersetzt. Diese wäss-

rige Lösung wurde dann ausgeäthert und der ersten Aetherlösung zugegeben. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Aether abdestillirt und die Destillation im Vacuum fortgesetzt. Bei 35—40 mm Druck und 60—70° ging ein wasserhelles, sehr aromatisch nach Anis und Fenchel riechendes Oel über. In der Kälte erstarrt das Oel zu grossen Prismen, die bei 23° schmelzen. Bei gewöhnlichem Druck destillirt das *p*-Tolylacetylen bei 168—170°; es hat ein spec. Gewicht von 0.912 bei 18°.

0.1062 g Sbst.: 0.3640 g CO₂, 0.0671 g H₂O.

C₉H₈. Ber. C 98.1, H 6.89.
Gef. » 98.47, » 7.02.

Das Molekulargewicht wurde nach der Beckmann'schen Methode durch Erniedrigung des Gefrierpunktes bestimmt.

0.2327 g Sbst. in 28.2 g Benzol ergaben eine Temperaturniedrigung von 0.410°.

Molekulargewicht: Ber. 116. Gef. 118.

1-Methyl-2-Chlor- α - β -Dichlorstyrol, ^{1.}CH₃.C₆H₃Cl.^{2.}CCl:CHCl, wurde aus Chlormethyl-*o*-Chlortolylketon und Phosphorpentachlorid erhalten. Es siedet bei 270—273° und ist ein farbloses Oel. Spec. Gewicht 1.3808 bei 20°.

0.2484 g Sbst.: 0.4855 g AgCl.

C₉H₇Cl₃. Ber. Cl 48.08. Gef. Cl 48.35.

Auf dieselbe Weise stellten wir das

1.3-Dimethyl- α - β -Dichlorstyrol, ^{1.3.}(CH₃)₂C₆H₃.CCl:CHCl, als wasserhelles Oel mit dem Siedepunkt 248—249° und einem spec. Gewicht von 1.1648 bei 19°.

0.3615 g Sbst.: 0.5202 g AgCl.

C₁₀H₁₀Cl₂. Ber. Cl 35.32. Gef. Cl 35.59,

und das 1.4-Dimethyl- α - β -Dichlorstyrol, ^{1.4.}(CH₃)₂C₆H₃.CCl:CHCl, ebenfalls als wasserhelles Oel her. Sdp. 247—248°. Spec. Gewicht 1.1732 bei 18°.

0.4898 g Sbst.: 0.7030 g AgCl.

C₁₀H₁₀Cl₂. Ber. Cl 35.32. Gef. Cl 35.5.

Durch Erhitzen letztgenannter Substanz mit alkoholischer Kalilauge erhielten wir unter oben angegebenen Bedingungen das *p*-Xylyl-

Chloracetylen, ^{1.4.}(CH₃)₂C₆H₃.C:CCl. Es siedet bei 27 mm Druck zwischen 135—140°. Spec. Gewicht 1.0743 bei 19°.

0.3078 g Sbst.: 0.2628 g AgCl.

C₁₀H₉Cl. Ber. Cl 21.58. Gef. Cl 21.12.

Die Fortsetzung folgt im nächsten Heft.

Rostock, den 13. August 1900.

483. H. Ley: Zur Constitution der Uranylsalze.

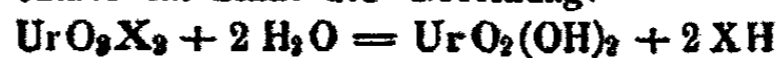
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Salze des Uranyls, $\text{UrO}_2 \cdot \text{X}_2$, sind wiederholt Gegenstand physikalisch-chemischer Untersuchungen geworden, sodass über die Natur einer Reihe von Salzen, in erster Linie der aus starken Säuren gebildeten, Zweifel wohl nicht existiren können.

Zuletzt wurden die Uranylsalze eingehend vom physikalisch-chemischen Standpunkt von Dittrich¹⁾ in Ostwald's Laboratorium studirt, und unabhängig davon untersuchte ich²⁾ kurz darauf Uranyl-nitrat auf seine Leitfähigkeit, um daraus Schlüsse auf eine mehr oder weniger weitgehende hydrolytische Spaltung zu ziehen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit: „Ueber die Verbindungen der Urausäure mit schwefliger Säure“, theilt nun Kohlschütter³⁾ eine andere Auffassung hinsichtlich der Constitution der Uranylsalze mit. Er betrachtet diese Salze als Condensationsproducte der Urausäure mit anderen Säuren, z. B. das Uranylchlorid als ein Säurechlorid, und glaubt, dass der Complex UrO_2 nicht als selbstständiges Ion fungiren könne, sondern dass eine vollständige hydrolytische Spaltung des Salzes im Sinne der Gleichung:



eingetreten sei.

Dagegen sprechen nun auf das Allerentschiedenste die bei den Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Resultate. Zwischen den von Dittrich und mir erhaltenen Werthen der äquivalenten elektrischen Leitfähigkeit für $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2$ besteht nun, besonders bei den Anfangswerthen, wie aus den unter μ_1 (Dittrich) und μ_{II} (Ley) angegebenen Zahlen ersichtlich, eine geringe Differenz, die sich vielleicht aus einem etwas verschiedenen Reinheitsgrade der benutzten Präparate erklärt. Um alle Zweifel hinsichtlich der Leitfähigkeit des Uranyl-nitrats zu zerstreuen, benutzte ich die Gelegenheit, die von mir früher erhaltenen Werthe zu controlliren.

Das angewandte Präparat, $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, war von Merck bezogen und durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt. Bei der Analyse wurden 47.70 pCt. Ur gefunden, für $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ berechnen sich 47.57 pCt. Ur.

Die neu erhaltenen Zahlen sind unter μ_{III} angegeben. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers, welche bei dieser neuen Bestimmung viel kleiner als früher war, $s = 0.8 \times 10^{-10}$, ist von den

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chemie 29, 449. ²⁾ Ebenda 30, 193.

³⁾ Ann. d. Chem. 311, 1.

μ -Werten in Abzug gebracht; auch bei den unter II angegebenen, früher erhaltenen Zahlen wurde die Wassercorrectur ($s = 1.5 \times 10^{-10}$) angebracht, da auch Dittrich seine Werthe mit Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers angibt.

| $\frac{1}{2}$ $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ bei 25° . | | | |
|---|---------|------------|-------------|
| v | μ_I | μ_{II} | μ_{III} |
| 82 | 94.34 | 96.7 | 97.5 |
| 128 | 107.6 | 110.6 | 110.5 |
| 512 | 122.7 | 124.8 | 123.2 |
| 1024 | 131.5 | 131.7 | 130.9 |
| $\Delta_s = \mu_{1024} - \mu_{32}$ | 37.2 | 35.0 | 33.4 |

Danach stimmen die unter μ_{III} angegebenen und die von mir früher erhaltenen Zahlen μ_{II} befriedigend überein; die Abweichungen rühren höchst wahrscheinlich von dem verschiedenen Reinheitsgrade des zur Lösung benutzten Wassers her, andererseits sind aber auch die Abweichungen von den Dittrich'schen Werthen nur gering und betreffen im Wesentlichen nur die Anfangswerthe.

Aus dem geringen Leitfähigkeitsgefälle $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ folgt nun, dass das Salz nur untergeordnet in Säure und Base, d. h. $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, gespalten sein kann. Wäre diese Spaltung nach Hrn. Kohlschütter's Ansicht vollständig, so müsste jene Differenz weit grösser sein und sich der Werth μ_{1024} demjenigen der Salpetersäure, d. h. ca. 400 nähern.

Um ein Bild von dem Verlauf eines normalen, d. h. nicht hydrolytisch gespaltenen Nitrates eines zweiwerthigen Metalles zu geben, habe ich noch die Leitfähigkeit von Baryumnitrat bestimmt. Bei den μ -Werthen ist ebenfalls die Wassercorrectur ($s = 0.8 \times 10^{-10}$) angebracht.

| $\frac{1}{2}$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ bei 25° | |
|---|--------|
| v | μ |
| 32 | 99.6 |
| 128 | 111.2 |
| 512 | 119.9 |
| 1024 | 122.7 |
| $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ | = 23.1 |

Vergleicht man einerseits das $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit dem normalen $\Delta = 23.1$, andererseits das $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ mit dem den normalen nur um wenige Einheiten übertreffenden Δ -Werth = 33.4, so berechnet¹⁾ sich der Grad der hydrolytischen Spaltung bei der Verdünnung 1024 und der Temperatur 25° zu etwa 5 pCt., ein Werth, der nur als grobe Annäherung betrachtet werden darf, der aber genügend die nur geringe Spaltung des Salzes in Säure und Base darthut.

¹⁾ Vergl. Zeitschr. für phys. Chemie 30, 193.

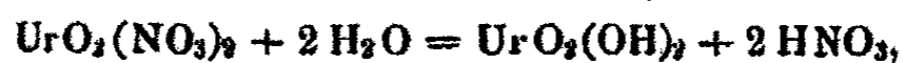
Dittrich bestimmte die Menge der hydrolytisch abgespaltenen Wasserstoffionen im Uranylнитrat weiter direct durch Rohrzuckerinversion und fand die Hydrolyse bei 65° und der Verdünnung 10 zu 3.6 pCt.

Danach scheinen die Uranylsalze starker Säuren in die Kategorie der analogen Salze des Aluminiums und Berylliums zu gehören, für welche ich¹⁾ folgende procentische Werthe (= x) der Hydrolyse fand:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{32} \text{AlCl}_3 : x = 8.0 \\ \frac{1}{64} \text{BeCl}_2 : x = 5.2 \end{array} \right\} \text{ bei } 99.7^\circ.$$

Es liegen demnach Salze vor, welche bei gewöhnlicher Temperatur schwach gespalten sind, und bei denen erst durch Temperaturerhöhung die hydrolytische Spaltung merklich ausgelöst wird.

Noch auf eine andere Möglichkeit der Constitution der Uranylsalze sei hier hingewiesen. Man könnte ohne Kenntniss der vorigen Thatsachen wie Kohlschütter annehmen, dass die Spaltung des Salzes im Sinne der Gleichung:



weitgehend etwa zur Hälfte eingetreten sei, und sich die abgespaltene Salpetersäure mit dem unzersetzten Uranylнитrat zu einer complexen Säure zusammengesetzt hätte, etwa zu $\text{H}_2[\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_4]$, in welcher nach den Anschauungen von Abegg und Bodländer²⁾ $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2$ den Neutraltheil des complexen Gebildes darstellt³⁾.

Dass dieses nicht oder doch nur in untergeordnetem Maasse eingetreten sein kann, geht vor Allem aus den geringen Mengen von Wasserstoffionen hervor, die eine Uranylнитratlösung, z. B. von der Verdünnung 32, enthält. Eine Säure $\text{H}_2[\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_4]$ müsste weitgehend dissociirt, stärker als Salpetersäure selbst sein, da nach dem vorhandenen Material die Stärke einer Säure H_2X_2 durch Einschiebung eines Neutraltheils hier $\text{UrO}_2(\text{NO}_3)_2$ immer vergrößert wird⁴⁾.

Jene beiden Thatsachen, 1. fast normaler Verlauf der Leitfähigkeitswerthe, d. h. wenig grössere als normale Differenz der μ -Werthe bei v_{1024} und v_{32} , 2. geringe, direct gemessene Menge von Wasserstoffionen in der Lösung des Salzes können entgegen der Annahme Kohlschütter's befriedigend nur so erklärt werden, dass die Salze des Uranyls mit starken Säuren bei gewöhnlicher Temperatur nur schwach

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chemie 30, 193.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chemie 20, 471.

³⁾ Bei Ueberschuss von Salpetersäure sind anscheinend derartige Complexe in einer Lösung von Uranylнитrat vorhanden.

⁴⁾ s. Abegg und Bodländer's Betrachtungen über Elektroaffinität und Complexbildung. I. c.

hydrolytisch gespalten sind, und dass der nicht gespaltene Antheil normal dissociirt ist; mit anderen Worten, dass das Radical (UrO_2) ganz ähnlich einem Metallatom Be oder Al als Ion aufzutreten vermag.

434. Ferd. Tiemann: Ueber Pinolsäure und deren Umwandlungsproducte.

(Mitbearbeitet und mitgetheilt von M. Kerschbaum.)

(Eingegangen am 15. August.)

In der ersten Abhandlung »Ueber Campher«¹⁾ wies Tiemann nach, dass α -Campholensäure bei der Oxydation mit Permanganat leicht in eine optisch active Pinonsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, übergeht, welche sich nur durch ihren Schmelzpunkt und den ihres Semicarbazones von der aus Pinen erhältlichen Pinonsäure unterscheidet. Dieselbe verhält sich dagegen, wie experimentell festgestellt wurde, bezüglich des Abbaues zu Isoketocamphersäure, Isocamphoronsäure und Dimethyltricarbaldehydsäure und bezüglich der Umlagerung in das isomere Methoxyheptanonolid genau wie die aus Pinen erhaltene Pinonsäure. Es ist somit bewiesen, dass beide Säuren dieselbe Structur besitzen; gleichzeitig war ein neuer Beweis erbracht für die nahen Beziehungen, welche zwischen der Constitution des Camphers und der des Pinens bestehen.

In der zweiten Abhandlung »Ueber Campher«²⁾ machte Tiemann die vorläufige Mittheilung, dass es im Laufe der mit F. W. Semmler ausgeführten Pinenuntersuchung gelungen sei, Pinonsäure zu der entsprechenden Alkoholsäure zu reduciren. Dieselbe wurde wegen ihrer nahen Beziehungen zur Oxydihydrocampholensäure und wegen ihrer scheinbaren Stabilität Antioxydihydrocampholensäure genannt.

Im Laufe der weiteren Bearbeitung stellte es sich heraus, dass die aus Pinonsäure erhaltene Alkoholsäure, für welche ihrer Abstammung wegen der Name Pinolsäure geeigneter erscheint, nicht die ihr anfänglich zugelegten, stabilen Eigenschaften besitzt, sondern unter gewissen Bedingungen ebenso wie die Oxydihydrocampholensäure Wasser abspaltet unter Bildung einer ungesättigten Säure und eines Lactons. Die Untersuchung ergab weiter, dass die aus der Pinolsäure durch Wasserabspaltung erhaltenen Producte (Pinocampholensäure und Pinodihydrocampholenlacton) in ihrer chemischen

¹⁾ Diese Berichte 29, 3006.

²⁾ Diese Berichte 30, 409.

Structur identisch sind mit α -Campholensäure und Dihydrocampholenlacton, sodass nunmehr auch ein glatter Uebergang von Gliedern der Pinenreihe in solche der Campherreihe vorliegt.

Durch die Untersuchung wurde auch die Frage, ob bei der Oxydation von Pinen eine optisch active Pinonsäure erhalten werde, in befriedigender Weise gelöst. Wird nämlich die feste Pinonsäure, Schmp. 105° , welche von A. v. Baeyer¹⁾ dargestellt und von ihm zum Unterschiede von der durch Tiemann und Semmler²⁾ zuerst erhaltenen flüssigen Pinonsäure α -Pinonsäure genannt wurde, der Reduction unterworfen, so erhält man eine optisch inactive Pinolsäure. Dagegen wird eine auch durch den Schmp. verschiedene optisch active Pinolsäure erhalten, wenn man zur Reduction die neben der festen Säure erhältliche flüssige Pinonsäure verwendet. Beide Pinolsäuren lassen sich durch Oxydation mit Permanganat leicht wieder in Pinonsäure zurückverwandeln, jedoch konnte die optisch active Säure auch auf diesem Wege nicht fest erhalten werden. Beide Pinonsäuren lieferten ein Semicarbazon von demselben Schmp., die beiden Modificationen lassen sich somit durch Derivate nicht unterscheiden.

Bevor die Darstellung der Pinolsäuren beschrieben wird, soll Einiges über die Darstellung und Trennung der activen und inactiven Pinonsäure bemerkt werden.

Die zur Darstellung grösserer Mengen Pinonsäure eingehaltene Methode deckt sich im Wesentlichen mit der von A. v. Baeyer³⁾ angegebenen Vorschrift.

1800 g französisches Terpentinöl wurden mit einer Lösung von 4200 g Permanganat in 60 L Wasser in geeigneter Weise geschüttelt bis zur Entfärbung des Permanganats; es wurde dabei Sorge getragen, dass die Temperatur nicht über 30° stieg. Nach ca. $2\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln war die Operation beendet. Nun wurde die Flüssigkeit erhitzt und vom Manganschlamm abfiltrirt: Das erkaltete Filtrat wurde angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Die Ausbeute betrug ca. 1300 g Rohproduct. Dieses Letztere wurde in wenig Wasser mittels Bicarbonat gelöst und das sich dabei abscheidende nopin-saure Natrium abgesaugt. Alsdann wurde die Lösung zur Entfernung der neutralen Bestandtheile mehrmals ausgeäthert, angesäuert und zur Gewinnung der Rohpinonsäure mit Aether ausgezogen.

Die Rohpinonsäure wurde in flüssigem Zustande mit wenig Pottaschelösung ordentlich durchgerührt, um die starken Säuren (in der Hauptsache Pinoylameisensäure) an Alkali zu binden. Alsbald

¹⁾ Diese Berichte 29, 13 und 22.

²⁾ Diese Berichte 28, 1345.

³⁾ Diese Berichte 29, 1912.

erstarrte das Ganze zu einem dicken Krystallbrei, aus welchem nach eintägigem Stehen die Krystalle durch Absaugen gewonnen wurden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser können diese weiter gereinigt werden; man erhält so inactive feste Pinonsäure vom Schmp. 105° .

Die flüssige, von den Krystallen abgesaugte Säure wurde nach dem Aufnehmen in Aether von der Alkalilösung der starken Säuren getrennt. Nach dem Absieden des Aethers erstarrte noch ein Theil, welcher wiederum durch Absaugen von der flüssigen Säure getrennt wurde.

Diese Letztere, welche stark dunkel gefärbt war, wurde nunmehr gesiedet, wobei der grösste Theil unter 21 mm Druck bei $190-195^{\circ}$ überging. Die optische Activität des zunächst flüssigen Destillates betrug $+15^{\circ}$ (im dm-Rohr); nach einigem Stehen krystallisirten noch gewisse Mengen fester Säure aus, nach deren Absaugen eine Zunahme der optischen Activität der flüssigen Säure constatirt werden konnte. Es wurden Präparate erhalten, welche bis zu $+19^{\circ}$ drehten. Diese optisch active Pinonsäure, welche ohne Zweifel noch etwas inactive Säure enthält, konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden, im Uebrigen verhielten sich beide Säuren bezüglich ihrer Derivate, Umwandlungsproducte und Abbau vollständig gleich.

Es sei hier noch bemerkt, dass einige Male feste Pinonsäure erhalten wurde, welche im geschmolzenen Zustande im dm-Rohr $+ca. 2^{\circ}$ drehte; die übrigen krystallisirten Präparate erwiesen sich als inactiv.

Zu den folgenden Versuchen wurde für die inactive Reihe die feste, für die active Reihe die flüssige Pinonsäure verwendet.

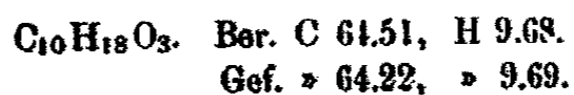
Inactive Pinolsäure.

Bombenröhren wurden je mit einer Lösung von 8 g fester Pinonsäure und 10 g Kalihydrat in 20 g Alkohol 6—7 Stunden auf $185^{\circ}-200^{\circ}$ erbitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich schwacher Druck. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gegossen, angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde ca. $\frac{3}{4}$ Stunden mit Wasserdampf behandelt, wodurch der in dem Oel enthaltene Alkohol entfernt wird. Nach dieser Operation zeigt das Reductionsproduct die Eigenschaft, sich unverändert im Vacuum sieden zu lassen, und es kann die Pinolsäure auf diese Weise gewonnen werden. Wird dagegen das Product nicht mit Wasserdampf behandelt, sondern direct nach der Isolirung gesiedet, so wird dabei Wasser abgespalten, und man erhält das Lacton, resp. die ungesättigte Pinocampholensäure. Dieses Verhalten rührt wahrscheinlich davon her, dass das durch den Alkoholgehalt bedingte längere Erhitzen des nicht mit Wasserdampf behandelten Reductionsproductes bei der Destillation die Wasserabspaltung befördert. Sicher konnte jedoch dieser Grund nicht fest-

gestellt werden, da durch Sieden gewonnene feste Pinolsäure nur in einzelnen Fällen, nicht immer, beim längeren Erhitzen und Sieden für sich Wasser abspaltete.

Bei der Destillation der Roh-Pinolsäure muss mit grosser Vorsicht gearbeitet werden, da die Flüssigkeit beim Erwärmen im Vacuum anfänglich stark schäumt; durch Reguliren des Luftzutrittes wird ein Uebersteigen vermieden. Unter 20 mm Druck geht zwischen 195—205° eine äusserst dickflüssige, farblose Säure über. Die Ausbeute beträgt ca. 50 pCt. der angewendeten Pinonsäure.

Nach einigem Stehen, schneller beim Impfen mit fester Pinolsäure, erstarrt das Destillat grösstentheils. Durch Absaugen auf Thon und Umkrystallisiren aus Essigester-Ligroin wird die Pinolsäure rein erhalten. In heissem und kaltem Wasser ist die Säure ziemlich gleich schwer löslich. Beim Verdunsten der gesättigten wässrigen Lösung im Exsiccator kann dieselbe ebenfalls krystallinisch erhalten werden. In beiden Fällen bildet die Säure verfilzte Nadelchen vom Schmp. 99—100° (unter vorhergehender Erweichung). Optisch inactiv.



Die Säure ist in Alkohol, Essigester und Aether leicht löslich, unlöslich in Ligroin.

Die wässrige Lösung giebt mit Kupferacetat keinen Niederschlag; die nicht zu verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Kupferacetat einen Niederschlag, der sich in viel Wasser wieder löst, keinen Niederschlag mit Silbernitrat, Calcium- und Baryum-Chlorid. Einigermassen charakteristisch ist das Bleisalz. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Bleinitrat einen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst und sich in der Kälte wieder krystallinisch abscheidet.

Die wässrige Lösung der Säure ist gegen Permanganat ziemlich beständig; Letzteres wird erst bei längerem Erwärmen reducirt. 2.5 g inactive Pinolsäure wurden in verdünnter Sodalösung mit 2 g Permanganat so lange erwärmt, bis Entfärbung eingetreten war. Das durch Ansäuern und Ausäthern gewonnene Oxydationsproduct gab mit Semicarbazidchlorhydrat quantitativ das Semicarbazon vom Schmp. 206—207°, welches sich als identisch erwies mit dem Pinonsäuresemicarbazon. Beim Zusammenschmelzen beider trat keine Depression des Schmelzpunktes ein.

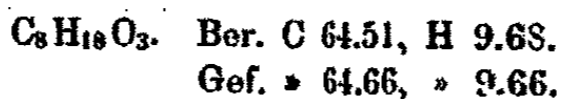


Es ist somit erwiesen, dass durch die Einwirkung des Kalihydrates keine Umlagerung der Pinonsäure bewirkt wird.

Active Pinolsäure.

Die Darstellungsweise dieser Säure ist genau dieselbe, wie die der inactiven Pinolsäure. Angewendet wurde in diesem Falle als Ausgangsmaterial die flüssige, optisch active, bei Anwendung von französischem Terpentinöl rechtsdrehende Pinonsäure, deren Gewinnung oben beschrieben ist.

Nach dem Behandeln mit Wasserdampf wurde das Product in vacuo gesiedet. In einem Falle wurde eine besonders gut siedende Pinolsäure in einer Ausbeute von 55 pCt. erhalten, deren Sdp. unter 25 mm Druck bei 198—200° lag; doch enthielten die höher siedenden Antheile auch noch beträchtliche Mengen der Säure. Nach dem Erstarren wurde dieselbe auf Thon abgesaugt und aus Wasser umkrystallisirt. Wohl ausgebildete Nadelchen vom Schmp. 114—115°. Die Säure ist in heissem Wasser ziemlich schwer, in kaltem nahezu unlöslich; dadurch unterscheidet sie sich wesentlich von der inactiven Säure, welche beim Erkalten der heissgesättigten Lösung nicht auskrystallisirt, und es ist dadurch eine Trennung der beiden Säuren ermöglicht, welche man bei der Reduction der flüssigen Pinonsäure zunächst als Gemisch erhält.

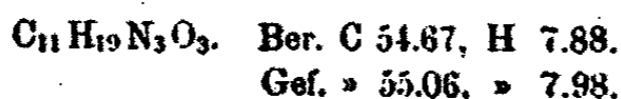


Die Säure ist optisch activ, eine 33-proc. alkoholische Lösung drehte im dm-Rohr -7° .

In ihren übrigen Lösungsverhältnissen und in ihren Salzen verhält sich die active Säure wie die inactive.

5 g der Säure wurden mit 4 g Permanganat in wässriger Lösung in der Wärme oxydirt. Da die gebildete Pinonsäure nicht erstarren wollte, wurde das Semicarbazon dargestellt, welches auch quantitativ erhalten wurde. Der Schmp. lag bei 206—207°, es war somit die ursprüngliche Pinonsäure zurückerhalten worden.

Analyse des Semicarbazons:



Inactive Pinocampholensäure.

Krystallisirte Pinonsäure wird in derselben Weise mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, wie dies für die Darstellung der inactiven Pinolsäure angegeben ist. Nachdem die alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert ist, wird der getrocknete Aetherrückstand, ohne vorher mit Wasserdämpfen behandelt zu sein, im luftverdünnten Raume destillirt. Dabei gehen unter Wasserabspaltung ca. 40—45 pCt. der angewendeten Pinonsäure unter 20 mm Druck bei 130—165° über. Der Rückstand ist harziger Natur.

Die Destillation muss in diesem Falle noch vorsichtiger ausgeführt werden, als bei der Darstellung der Pinolsäure, da durch den Alkoholgehalt und die Wasserabspaltung ein heftiges Schäumen bedingt ist, es muss langsam erhitzt werden. Manchmal findet eine plötzliche Wasserabspaltung über dem Siedepunkt der Campholensäure statt und ein Theil der Flüssigkeit wird mit übergerissen; in diesem Falle werden durch nochmalige Destillation die harzigen Theile entfernt. Es wurden sehr vereinzelte Destillationen beobachtet, bei denen keine Wasserabspaltung erfolgte, sondern Pinolsäure überging; bei nochmaliger Destillation dieser unter langsamem Anheizen fand dann ziemlich regelmässig die Wasserabspaltung statt.

Das unter 20 mm zwischen 130--165° übergehende Product besteht zum grössten Theil aus Pinocampholensäure, der etwas Lacton beigemischt ist. Das Oel wird mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Uebergegangene vom Wasser getrennt, in wasserfreiem Aether aufgenommen und die Campholensäure durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas als Ammoniumsalz gefällt. Die Aetherlösung enthält das Lacton.

Die aus dem abgesaugten und mit Aether gewaschenen Ammoniumsalz vorsichtig in Freiheit gesetzte Campholensäure wurde unter vermindertem Druck gesiedet. Sdp. 13 mm 140—141°, 17 mm 144—145° (uncorr.). Die Ausbeute an reiner Campholensäure beträgt 20—30 pCt. der angewendeten Pinonsäure.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.59.
Gef. » 71.53, » 9.59.

Spec. Gew. 0.9925 bei 17°; n_D 1.46702; $\alpha_D \pm 0^\circ$.

Mol.-Refraction für $C_{10}H_{16}O_2$ \bar{m} . Ber. 47.34. Gef. 46.97.

Der früheren Beobachtung entsprechend, dass krystallisierte Pinonsäure öfters mit geringen Mengen activer Säure krystallisirt, wurde bei Verwendung einer solchen eine schwach links drehende Pinocampholensäure daraus erhalten; es wurden Drehungen der Letzteren bis zu $-1^\circ 50'$ beobachtet.

Die Säure ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, klar löslich in nicht zu verdünnter Sodalösung. Permanganat wird sofort entfärbt. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure geht dieselbe in das Pinodihydrocampholenlacton über. Aus der Lösung des Ammoniumsalzes werden durch Kupferacetat, Silbernitrat und Bleiacetat die entsprechenden Salze gefällt. Die Oxydation der Säure machte Schwierigkeiten, da neben der schlechten Ausbeute an Oxydations-Producten der Umstand hinzu kam, dass nicht allzu viel Material zur Verfügung stand; doch konnte immerhin die Identität der Abbauprodukte mit denen der α -Campholensäure festgestellt werden.

10 g der Säure wurden in Sodälösung unter Eiskühlung mit verdünnter Chamäleonlösung oxydirt, bis Letztere nur noch langsam verbraucht wurde. Dann wurde durch Erhitzen, Abfiltriren, Ansäuern und Ausäthern das Product gewonnen. Da die Dioxysäure nicht isolirt werden konnte, wurde das Oel destillirt, um nach der bei der Aboxydation der α -Campholensäure¹⁾ gegebenen Methode die entsprechende Pinonsäure zu erhalten. Das unter 20 mm bei 175–200° übergegangene Oel wurde mit Semicarbacid-Natriumacetatlösung und Alkohol behandelt. Nach einiger Zeit fiel das Semicarbazon in Flocken aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte dasselbe den Schmp. 232°.

$C_{11}H_{19}N_3O_2$. Ber. C 54.77, H 7.88.

Gef. » 54.93, » 8.27.

Das Semicarbazon zeigte sich als identisch mit dem Semicarbazon vom Schmp. 232° der Pinonsäure, welche durch Oxydation der α -Campholensäure erhalten wurde. Eine Mischung der Beiden zeigte keine Schmelzpunktdepression. Ueber den Abbau der diesem Semicarbazon entsprechenden Pinonsäure zu Isocamphoronsäure etc. ist loc. cit. berichtet.

Active Pinocampholensäure.

Dieselbe wurde aus der optisch activen, flüssigen Pinonsäure genau in der eben beschriebenen Weise unter Berücksichtigung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln dargestellt. Die Ausbeute ist dieselbe. Siedepunkt unter 10 mm Druck 136–138° (uncorr.), Sdp. unter gewöhnlichem Druck 248–252°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck scheint immer etwas Lacton gebildet zu werden, was daran zu erkennen ist, dass die Säure sich nach dem Sieden nicht mehr klar in Sodälösung löst, daher auch die Siedepunktdepression (α -Campholensäure siedet bei 256°).

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.53.

Gef. » 71.36, » 9.59.

Spec. Gew. 0.9897 bei 20°; n_D 1.47096.

Mol.-Refraction für $C_{10}H_{16}O_2$ = Ber. 47.34. Gef. 47.45.

Drehung im dm-Rohr – 27° 45'. Was die letztere Zahl anbetrifft, so differirte dieselbe bei Präparaten verschiedener Darstellungen um einige Grade. Es ist dieses Verhalten insofern erklärlich, als die angewendete, flüssige, active Pinonsäure immer noch gewisse wechselnde Mengen inactiver Säure enthielt.

Die übrigen Eigenschaften waren vollständig identisch mit denen der inactiven Pinocampholensäure. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wurde das inactive Pinodihydrocampholenlacton erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 29, 3015.

Bei der Oxydation mit Permanganat konnte auch hier das bei 231–232° schmelzende Semicarbazon der Pinonsäure isolirt werden. Wurde die mit Permanganat anoxydirte Säure mit Chromsäure und Schwefelsäure weiter oxydirt, so liess sich aus den Oxydationsproducten mittels des Kupfersalzes die bei 166° schmelzende Isocamphoronsäure isoliren.

Pinodihydrocampholenlacton.

Beide Pinolsäuren und Pinocampholensäuren gehen beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in dasselbe inactive Lacton über. Zur Reinigung wurde das Lacton in Aether aufgenommen und die Jodwasserstoffsäure mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wurde zur Entfernung der letzten Spuren Jod mit Silberacetat kurze Zeit digerirt, das Lacton mit Wasserdampf übergetrieben, nochmals mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und unter vermindertem Druck unter Zugabe von etwas Silberacetat destillirt.

Sdp. 12 mm 128–130°, 19 mm 137–138°.

Sdp. unter gewöhnlichem Druck 254–257° ohne Zersetzung.

Farbloses Oel von schwachem, eigenthümlichem Geruch, welcher vollständig ähnlich ist dem des Dihydrocampholenlactons. Optisch inactiv. Unlöslich in Wasser und in Sodalösung.

$C_{10}H_{16}O_2$. Ber. C 71.43, H 9.53.

Gef. » 71.67, 71.14, » 9.59, 9.65.

Spec. Gew. bei 18° 1.014; n_D 1.4640.

Mol.-Refraction für $C_{10}H_{16}O_2$. Ber. 45.79. Gef. 45.72.

Beim Erhitzen mit Natronlauge wird das leicht lösliche Natriumsalz der entsprechenden Oxysäure erhalten, jedoch nicht das charakteristische Natriumsalz¹⁾, welches das Dihydrocampholenlacton liefert. Dass keine Umlagerung, bezw. Verschiebung der Hydroxyl-Gruppe beim Uebergang der Pinolsäure in das Lacton stattfindet, zeigt folgender Versuch.

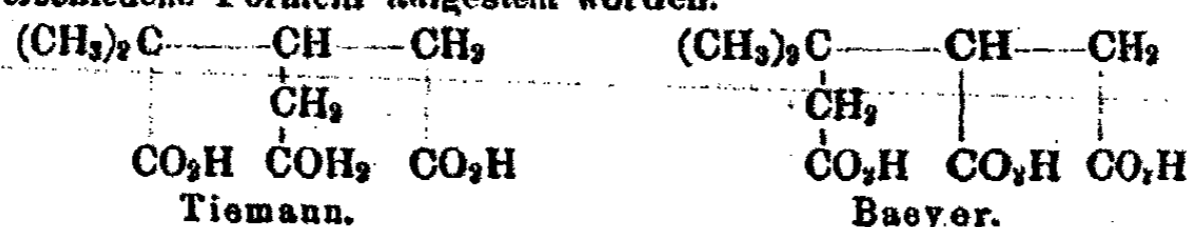
Pinodihydrocampholenlacton wurde durch Kochen mit Natronlauge aufgespalten. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, dann vorsichtig in der Kälte angesäuert und wieder ausgeäthert. Da der Aetherrückstand (Oxysäure) nicht erstarren wollte, wurde derselbe gesiedet. Die Hälfte des Destillates bestand aus einem Gemisch von Lacton und Pinocampholensäure, die andere Hälfte liess sich unzersetzt destilliren und bestand aus inact. Pinolsäure. Der Schmp. derselben lag nach dem Umkrystallisiren bei 99–100°.

Nach den vorstehenden Thatsachen scheint es nicht zweifelhaft zu sein, dass die aus Pinonsäure erhaltene Pinolsäure, Pinocampholensäure und das Pinodihydrocampholenlacton dieselbe chemische Struc-

¹⁾ Diese Berichte 30, 406.

tur besitzen wie die Oxydihydrocampholensäure, die α -Campholensäure und das Dihydrocampholenlacton, welche ihrerseits wieder in Pinonsäure übergeführt werden können. Die Unterschiede, welche sich im verschiedenen Verhalten der Oxy Säuren, sowie in den Schmelzpunkten der Glieder der beiden Reihen und in denen von einzelnen Derivaten ergeben haben, sind, da die Aboxydationsproducte dieselben sind, lediglich auf Raumisomerien (cis- und cis-trans-Isomerie) zurückzuführen; dieselben können bei der Frage nach der Anordnung der Kohlenstoffatome zunächst vernachlässigt werden.

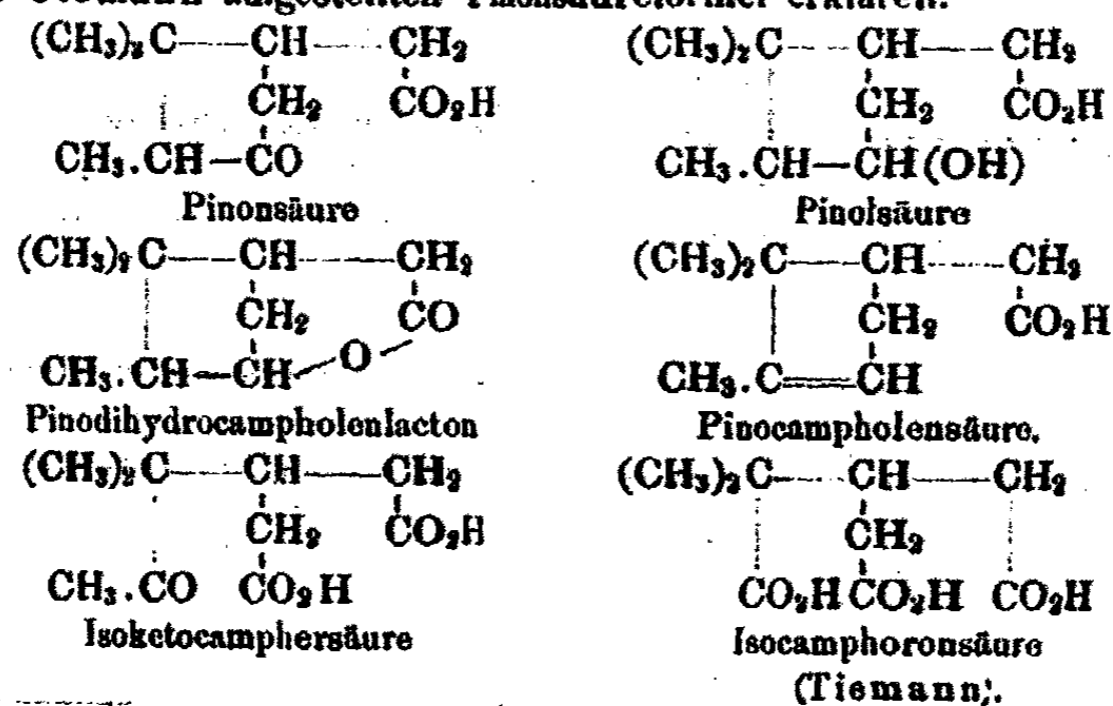
Ein wesentlicher Punkt für die Beurtheilung der Constitution der Pinonsäure ist die Sicherstellung derjenigen der Isocamphoronsäure. Für die Letztere sind von Ferd. Tiemann und A. v. Baeyer verschiedene Formeln aufgestellt worden.



In letzter Zeit hat Perkin jun.¹⁾ die Synthese einer Säure ausgeführt, welche die Constitution der von A. v. Baeyer befürworteten Isocamphoronsäureformel besitzen musste. Nach Perkin's Untersuchung waren die beiden Säuren jedoch nicht identisch.

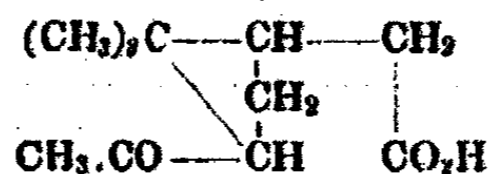
Diese Thatsache, sowie der Uebergang der Isocamphoronsäure unter Kohlenoxydabspaltung in Terpenylsäure²⁾ sprechen für die Tiemann'sche Auffassung der Isocamphoronsäure-Constitution, da eine dritte Formel ausserdem nicht in Betracht kommen kann.

Unter Zugrundelegung dieser lassen sich die Umwandlungs- und Abbau-Producte der Pinonsäure in Uebereinstimmung mit den entsprechenden Campherderivaten in zwangloser Weise im Sinne der von Tiemann aufgestellten Pinonsäureformel erklären.

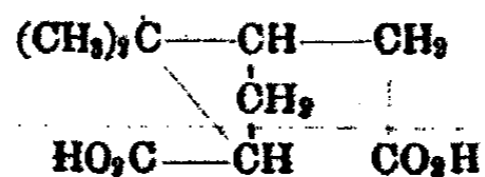


¹⁾ Journ. Chem. Soc. 75, 897-904. ²⁾ Tiemann, diese Berichte 29, 2612.

Die von A. v. Baeyer befürwortete Formel der Pinonsäure (der Uebersichtlichkeit halber nach obigem Schema aufgezeichnet)



lässt sich mit den oben angeführten Thatsachen, betreffend das Verhalten der Alkoholsäure, die Lactonbildung und den Uebergang in die Isoketocamphersäure und die Isocamphoronsäure kaum vereinigen. Andererseits trägt die Baeyer'sche Pinonsäureformel verschiedenen Thatsachen, z. B. dem Uebergang der Pinonsäure in Pinsäure¹⁾, deren Constitution



nach der Baeyer'schen Untersuchung festzustehen scheint, mehr Rechnung, als die von Tiemann aufgestellte, bei welcher man eine tiefgreifende Umlagerung annehmen muss, um diesen Uebergang zu erklären.

Die endgültige Aufklärung der Constitution des Pinens und der Pinonsäure scheint daher noch keineswegs abgeschlossen zu sein und wird noch grösserer Arbeit bedürfen.

Aus dem chemischen Laboratorium der Firma Haarmann & Reimer in Holzminden.

435. W. Dieckmann: Ueber die Acetessigester-Condensation und ihre Umkehrung.

Mitth. aus dem chem. Laborat. der kgl. Acad. der Wissensch. zu München.]

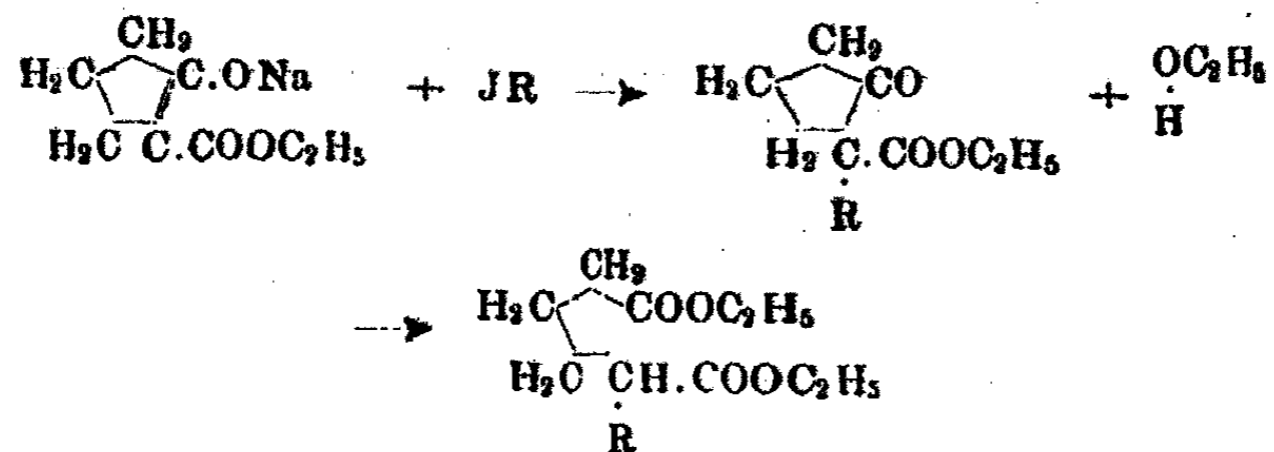
(Eingegangen am 14. August.)

Bei Versuchen über die Alkylierung von cyclischen β -Ketoncarbonsäureestern der Pentamethylenreihe nach der Conrad-Limpach'schen Methode habe ich die zunächst auffallende Beobachtung²⁾ gemacht, dass neben den normalen Alkylderivaten in wechselnder, bisweilen vorwiegender Menge die aus diesen unter Ringsprengung und

¹⁾ Diese Berichte 29, 1911.

²⁾ Dieckmann, Habilitationsschrift S. 71 (München 1898).

Aufnahme von Alkohol entstehenden α -Alkyldipinsäureester auftraten, dass also die Reaction im Sinne der Formeln:



verlief.

Schien dieses Resultat — zusammen mit anderen Beobachtungen — auf eine Spannung im Ring der cyclischen β -Ketoncarbonsäureester der Pentamethyleureihe hinzudeuten, so stand dieser Deutung doch entgegen, dass ein analoger Reactionsverlauf auch bei der Alkylierung des Propiopropionsäureesters¹⁾ — also eines nicht cyclischen β -Ketoncarbonsäureesters — beobachtet war, und dass auch in anderen Fällen²⁾ neben oder statt der normalen Alkylierungsproducte deren Spaltungsproducte erhalten waren.

Die über die Spaltung des Propiopropionsäureesters vorliegenden Untersuchungen Geuther's und Israel's¹⁾ führten mich zu der Vermuthung, dass es sich auch bei den von mir beobachteten Abweichungen von dem normalen Alkylierungsverlauf um eine Spaltung durch Natriumäthylat handelte, und veranlassten mich, die Einwirkung von Natriumäthylat bei Gegenwart von Alkohol auf β -Ketoncarbonsäureester zu studiren.

Ueber die Spaltung von β -Ketoncarbonsäureestern und analogen Verbindungen liegen bereits eine Reihe von Beobachtungen vor. Schon Geuther³⁾ und später J. Wislicenus⁴⁾ in seinen grundlegenden Arbeiten über Acetessigester-Synthesen haben gezeigt, dass Acetessigester und seine Homologen durch Einwirkung von Natriumalkoholat unter Bildung von Essigester, resp. Alkylessigestern gespalten werden. Waren diese Versuche, bei denen zwischen Acetessigester und seinen Homologen ein wesentlicher Unterschied in der Spaltbarkeit nicht hervortrat, unter Anwendung alkoholfreien Natriumalkoholats (in berechneter Menge) bei hohen Temperaturen (bis etwa 200°)

¹⁾ Israel, Ann. d. Chem. 231, 216.

²⁾ Vergl. u. a. Claisen, diese Berichte 21, 1151; James, Ann. d. Chem. 226, 217.

³⁾ Geuther, Jenaer Zeitschr. 4, 571.

⁴⁾ J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 186, 193 ff.

ausgeführt worden, so stellte später Israel¹⁾ fest, dass Propiopropionsäureester schon durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge Natriumäthylat in Propionsäureester gespalten wird, und dass die gleiche Spaltung bei 130° bereits durch Spuren von Natriumäthylat bei Gegenwart von Alkohol bewirkt wird. Dann zeigte Isbert²⁾ (wie Israel ein Schüler Geuther's), dass auch Acetessigester in analoger Weise durch Spuren von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung gespalten werden kann, dass zu dieser Spaltung aber ein viel längeres und höheres Erhitzen (auf 180°) erforderlich ist.

Eine dem thatsächlichen Sachverhalt nahekommende Erklärung für diese Beobachtungen gab bald darauf Geuther³⁾, indem er die verschiedene Spaltbarkeit von Acetessigester und Propiopropionsäureester darauf zurückführte, »dass im Acetessigester der Wasserstoff des Methyls, im Propiopropionsäureester der Wasserstoff des Methylens substituirt ist«. Eine Prüfung und Verallgemeinerung dieser Interpretation durch Ausdehnung der Versuche auf andere β -Ketoncarbonsäureester ist meines Wissens bisher nicht ausgeführt.

Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche haben nun ergeben, dass das Verhalten der β -Ketoncarbonsäureester gegen alkoholisches Natriumalkoholat in engster Beziehung zu ihrer Acidität steht, dass die Spaltung um so schwerer eintritt, je stärker die Acidität des β -Ketoncarbonsäureesters ist⁴⁾.

Während Acetessigester selbst bei längerem Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Natriumäthylat — auch wenn dieses in berechneter Menge oder im Ueberschuss vorhanden ist — nicht oder doch nur sehr langsam gespalten wird, tritt bei seinen Monoalkylderivaten schon bei Anwendung eines kleinen Bruchtheils der berechneten Menge (1 Mol.) Natriumalkoholat beträchtliche Spaltung ein, deren Geschwindigkeit mit zunehmender Menge von Natriumäthylat erheblich wächst. Dialkylacetessigester schliesslich werden schon durch kurzes Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit einer Spur Natriumalkoholat vollständig gespalten — auf sie wirkt Natriumalkoholat katalytisch spaltend ein.

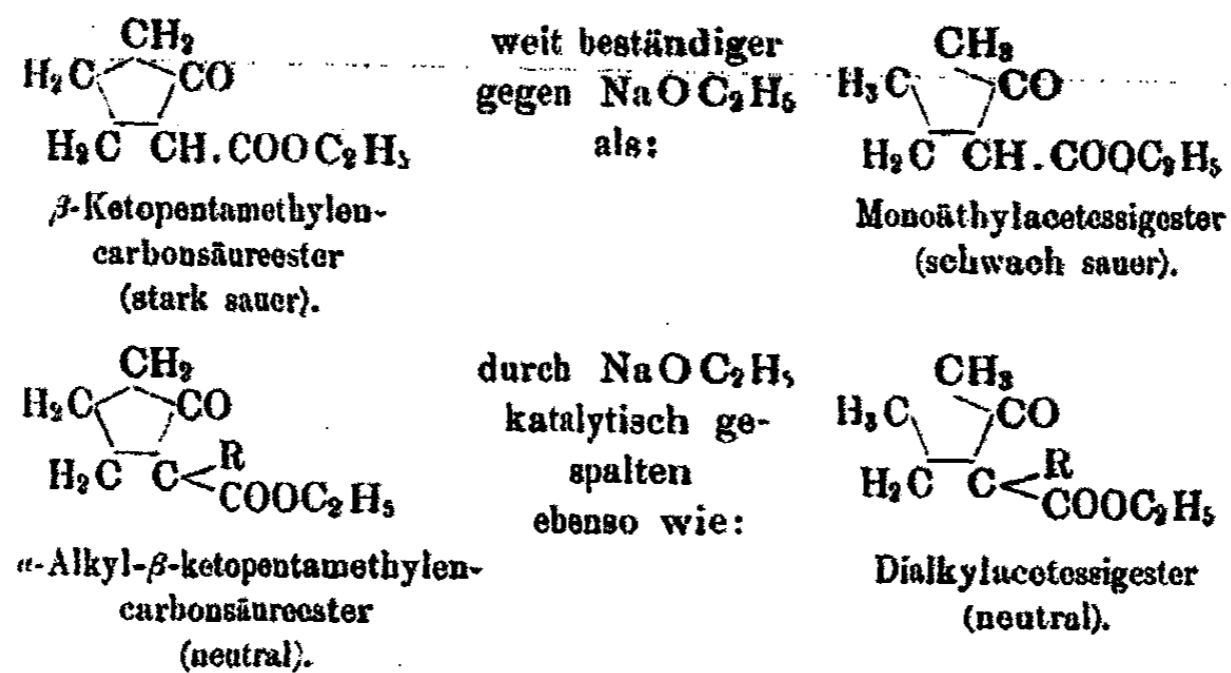
¹⁾ Israel, Ann. d. Chem. 231, 220.

²⁾ Isbert, Ann. d. Chem. 234, 161.

³⁾ Geuther, Ann. d. Chem. 239, 387.

⁴⁾ Analoge Beeinflussung des Reactionsverlaufs durch die Acidität ist zuerst von E. Fischer in seiner Arbeit »Einfluss der Salzbildung auf die Verseifung von Amiden und Estern durch Alkalien« (diese Berichte 31, 3266) festgestellt und später von H. Goldschmidt und Oslan (diese Berichte 32, 3390; 33, 1140) für die Verseifung von Acetessigestern eingehend studirt worden.

Dass diese Unterschiede in der Spaltbarkeit thatsächlich durch die verschiedene Acidität bedingt sind, erhellt daraus, dass die ihrer Constitution nach den Monoalkylacetessigestern entsprechenden, von diesen aber durch erheblich grössere Acidität unterschiedenen, cyclischen β -Ketoncarbonsäureester gegen Natriumäthylat weit beständiger sind, als ihre nicht cyclischen Analoga, und ähnliche Beständigkeit zeigen, wie der Acetessigester. Dass diese Erhöhung der Beständigkeit nicht etwa durch die ringförmige Structur als solche, sondern wirklich durch die grössere Acidität bedingt wird, geht weiterhin daraus hervor, dass die neutralen Monoalkylderivate der cyclischen β -Ketoncarbonsäureester ganz ebenso wie die ihnen entsprechenden Dialkylacetessigester durch Natriumäthylat katalytisch gespalten werden.



Wie sich die von Geuther und seinen Schülern über die Spaltbarkeit von β -Ketoncarbonsäureestern gemachten Erfahrungen der oben aufgestellten Regel ohne Weiteres einfügen, so lassen die Beobachtungen Claisen's¹⁾ über die Alkylierung von 1.3-Diketonen den Schluss zu, dass auch bei den 1.3-Diketonen analoge Beziehungen zwischen Acidität und Spaltbarkeit durch Natriumalkoholat bestehen, dass aber diese Spaltung relativ leichter als bei den β -Ketoncarbonsäureestern eintritt.

Dass dagegen die Spaltbarkeit bei der dritten Klasse von 1.3-Dicarbonylverbindungen, den $\alpha\alpha$ -Dicarbonsäureestern, erheblich geringer ist als bei β -Ketoncarbonsäureestern und 1.3-Diketonen, geht daraus hervor, dass Diäthylmalonester selbst bei längerem Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat keine oder doch nur minimale Spaltung er-

¹⁾ Claisen, diese Berichte 21, 1151; Ann. d. Chem. 281, 396; vergl. auch Barbier und Lésor, Bull. soc. chim. Paris [3] 17, 748.

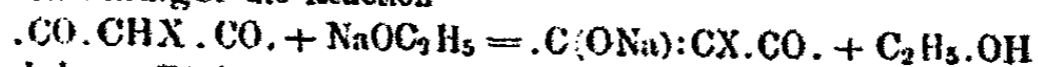
leidet. Ob sich unter anderen Umständen auch zwischen Malonester und seinen Alkylderivaten analoge Unterschiede in der Beständigkeit gegen Natriumäthylat finden, bleibt noch festzustellen¹⁾.

Die theoretische Erklärung dieser Beziehungen zwischen Acidität und Spaltbarkeit bietet nun keine Schwierigkeiten. Auf Grund der Versuche Claisen's²⁾ über die Addition von Natriumäthylat an die Carbonylgruppe wird man annehmen können, dass der primäre Vorgang bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf β -Ketoncarbonsäureester in der Bildung eines Additionsproductes besteht³⁾. Während ein solches Natriumäthylat-Additionsproduct beim Acetessigester und seinen Monoalkylderivaten — allgemein bei β -Ketoncarbonsäureestern und 1.3-Diketonen, in denen das zwischen den Carbonylgruppen stehende Kohlenstoffatom Wasserstoff gebunden hält — unter Abspaltung von Alkohol in die Natriumverbindungen übergehen kann, ist eine analoge Abspaltung von Alkohol bei den Dialkylacetessigestern — allgemein bei allen neutralen β -Ketoncarbonsäureestern und 1.3-Diketonen, in denen das zwischen den Carbonyl-

¹⁾ Als Andeutung eines solchen Unterschieds kann vielleicht die gelegentlich von mir gemachte Beobachtung angesprochen werden, dass Aethylmalonester beim Erhitzen mit trockenem Natriumäthylat auf 130–140° sehr reichliche Mengen Buttersäureester liefert, doch mag die analoge, anscheinend in geringerem Maasse eintretende Spaltung des Malonesters durch Bildung der beständigen Natriumsalze des Acetontricarbonsäureesters, resp. Phloroglucintricarbonsäureesters herabgesetzt werden (vergl. Willstätter, diese Berichte 32, 1276).

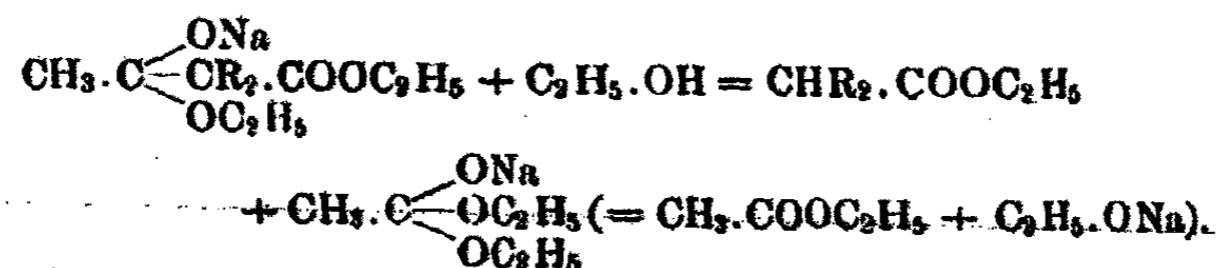
²⁾ Claisen und Lowman, diese Berichte 20, 651.

³⁾ Versuche, ein solches Additionsproduct zu isoliren, sind freilich bisher erfolglos geblieben. Will man daher von der Annahme eines solchen absehen und der Erklärung nur die Thatsache zu Grunde legen, dass neutrale β -Ketoncarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat durch Alkohol katalytisch gespalten werden, so kann man die beobachteten Beziehungen zwischen Acidität und Spaltbarkeit dahin aussprechen, dass die Spaltung nur in dem Maasse erfolgt, wie freies Natriumäthylat und freier Ketoncarbonsäureester vorhanden sind, mithin um so schwerer eintritt, je fester das Natrium von dem β -Ketoncarbonsäureester u. s. w. gebunden ist (über die Haftenergie des Natriums, vergl. J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 212, 248, Conrad und Brückner, Zeitschr. für phys. Chem. 7, 283), je schwerer und unvollständiger die Reaction



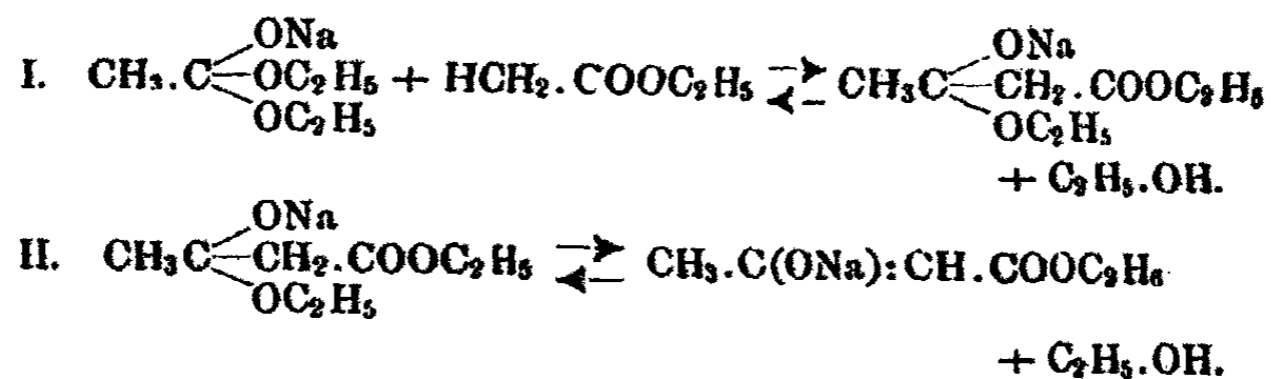
in umgekehrter Richtung unter Rückbildung von β -Ketoncarbonsäureester und Natriumalkoholat verläuft. Nach dieser Auffassung liegen hier ganz analoge Verhältnisse vor, wie bei der Verseifung von β -Ketoncarbonsäureestern durch wässriges Alkali, bei der nach den interessanten Untersuchungen von H. Goldschmidt und Oslan (diese Berichte 32, 3390; 33, 1140) nur der durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte β -Ketoncarbonsäureester angegriffen wird.

gruppen stehende Kohlenstoffatom frei von Wasserstoff ist — nicht mehr möglich. Wenn nun gerade die Letzteren durch Natriumäthylat katalytisch gespalten werden, so führt das zu der Annahme, dass die Natriumalkoholat-Additionsproducte unter Aufnahme von Alkohol (nach der von Nef¹⁾ bevorzugten Interpretation unter vorhergehender Dissociation) sehr leicht zerfallen, worauf dann das Natriumäthylat aus dem zunächst entstehenden Orthoderivat des (Essig)esters regeneriert wird und unter steter Wiederholung der gleichen Reaktionsfolge schliesslich theoretisch unbegrenzte Mengen neutraler 1.3-Dicarbonylverbindungen zu spalten vermag, z. B.



Wenn andererseits die Spaltung] der nicht neutralen β -Keton-carbonsäureester (resp. 1.3-Diketone) um so schwerer eintritt, je stärker ausgeprägt der saure Charakter ist, je beständiger also die Natriumverbindung ist, so führt das zu der Vorstellung, dass die Spaltung nur in dem Masse erfolgt, wie die Natriumverbindung unter Umkehrung der zu ihrer Bildung führenden Reaction — also unter Aufnahme von Alkohol — intermediär in das Natriumäthylat-Additionsproduct übergeht, das dann weiter unter Addition von Alkohol gespalten wird. Diese Rückbildung des Additionsproductes und damit die Spaltung wird eben um so schwerer erfolgen, je stärker sauren Charakter der zu Grunde liegende β -Ketoncarbonsäureester (oder das 1.3-Diketon) hat.

Nach dieser Auffassung verläuft also die Spaltung durch Natriumäthylat, die in ihrem Gesamtverlauf eine Umkehrung der Acet-essigestercondensation darstellt²⁾, in zwei Phasen, deren jede ihrerseits die Umkehrung der entsprechenden Phasen bei der Condensation ist:



¹⁾ Nef, Ann. d. Chem. 298, 226.

²⁾ Vergl. Nef, loc. cit.

Mit dieser Interpretation stehen nun alle bisher erhaltenen Resultate in völligem Einklang — vor Allem auch die Beobachtung, dass die Spaltung von Dialkylacetessigestern durch Gegenwart von Acetessigester (in berechneter Menge) oder von Monoalkylacetessigester (im Ueberschuss gegenüber dem angewandten NaOR) vermieden, resp. stark herabgesetzt wird¹⁾. Daraus, dass die Spaltung von β -Ketoncarbonsäureestern die Umkehrung ihrer Synthese durch Acetessigestercondensation ist, ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Beziehung zwischen Spaltbarkeit und Acidität auch bei der Synthese von β -Ketoncarbonsäureestern und 1.3-Diketonen eine wesentliche Rolle spielen wird — worauf betreffs des Propionsäureesters im Vergleich zum Acetessigester bereits Geuther²⁾ hingewiesen hat. Umgekehrt wie die Spaltung, wird die Condensation um so vollständiger verlaufen, je stärker sauren Charakter das Condensationsproduct besitzt.

Nach dieser Auffassung erscheinen bedingt oder doch wesentlich mitbedingt durch die verschiedene Acidität der zu erwartenden Condensationsproducte: die unvollkommene, resp. fehlende Condensirbarkeit der Homologen des Essigesters gegenüber der glatten Condensirbarkeit des Phenylacetessigesters zu stark saurem Diphenylacetessigester³⁾, ebenso wie der Adipinsäure- und Pimelinsäure-Ester zu stark sauren cyclischen β -Ketoncarbonsäureestern⁴⁾; die Condensirbarkeit selbst höherer Fettsäureester mit Oxalester⁵⁾ (zu relativ stark sauren α -Oxalylfettsäureestern); die von Claisen⁶⁾ bei der Synthese von 1.3-Diketonen gemachten Erfahrungen u. a. m. — In allen diesen Fällen ist ein Zusammenhang zwischen Acidität und Ausbeute an Condensationsproduct unverkennbar.

Auch die wiederholt festgestellte Thatsache, dass eine Condensation mit Estern oder Ketonen der Gruppierung HCR_2CO . trotz des einen noch vorhandenen, austauschbaren Wasserstoffatoms nicht eintritt, findet ihre einfache Erklärung in der ausserordentlich leichten Spaltbarkeit dialkylierter Acetessigester und ihrer Analogen; jede

¹⁾ Auch durch die Gegenwart von überschüssigem Halogenalkyl — selbst wenn dieses nur langsam mit Natriumäthylat reagirt — wird die spaltende Wirkung des Natriumäthylats auf neutrale β -Ketoncarbonsäureester merklich herabgesetzt. Es ist das eine Beobachtung, die für die Praxis der Conrad-Limpach'schen Alkylierungsmethode von Bedeutung ist und die vielleicht dahin gedeutet werden kann, dass das Natriumäthylat nur nach Spaltung in Ionen (— absolut alkoholische Lösungen von Natriumalkoholat leiten nach Jaillard [Jahn, Elektrochemie S. 231] den elektrischen Strom —) zur Anlagerung an die β -Ketoncarbonsäureester, resp. zu ihrer Spaltung befähigt ist, im Maasse der Dissociation aber auch mit dem Halogenalkyl in Reaction tritt.

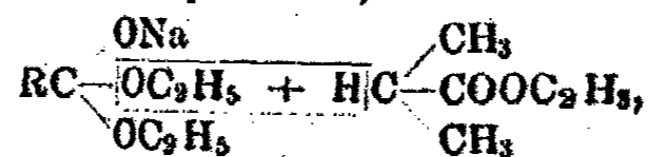
²⁾ Geuther, Ann. d. Chem. 239, 387. ³⁾ Volhard, Ann. d. Chem. 296, 1.

⁴⁾ Dieckmann, diese Berichte 27, 102.

⁵⁾ W. Wislicenus, diese Berichte 20, 3394; Ann. d. Chem. 246, 338.

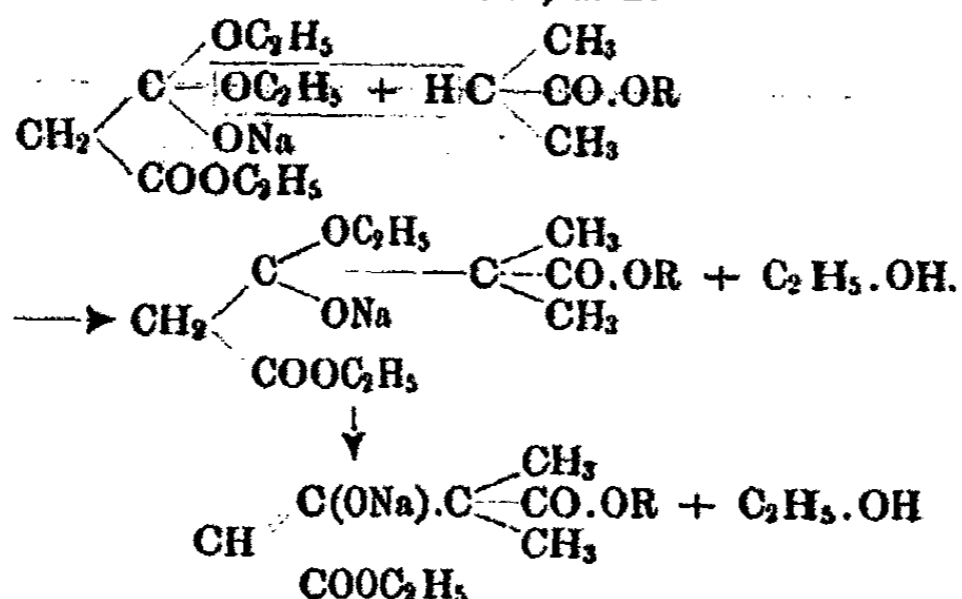
⁶⁾ Claisen und Beyer, diese Berichte 20, 2181.

Spur des durch Condensation unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol entstehenden Condensationsproductes, z. B.:

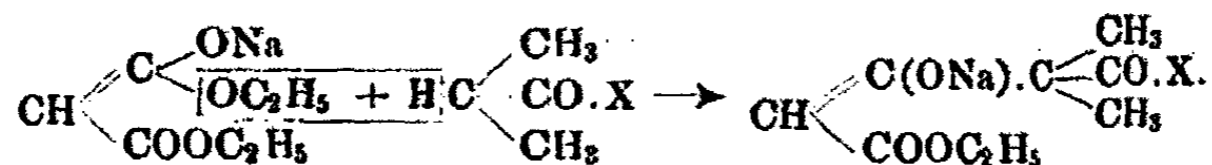


wird eben sofort unter der Einwirkung des abgespaltenen Alkohols wieder in die Componenten zerfallen.

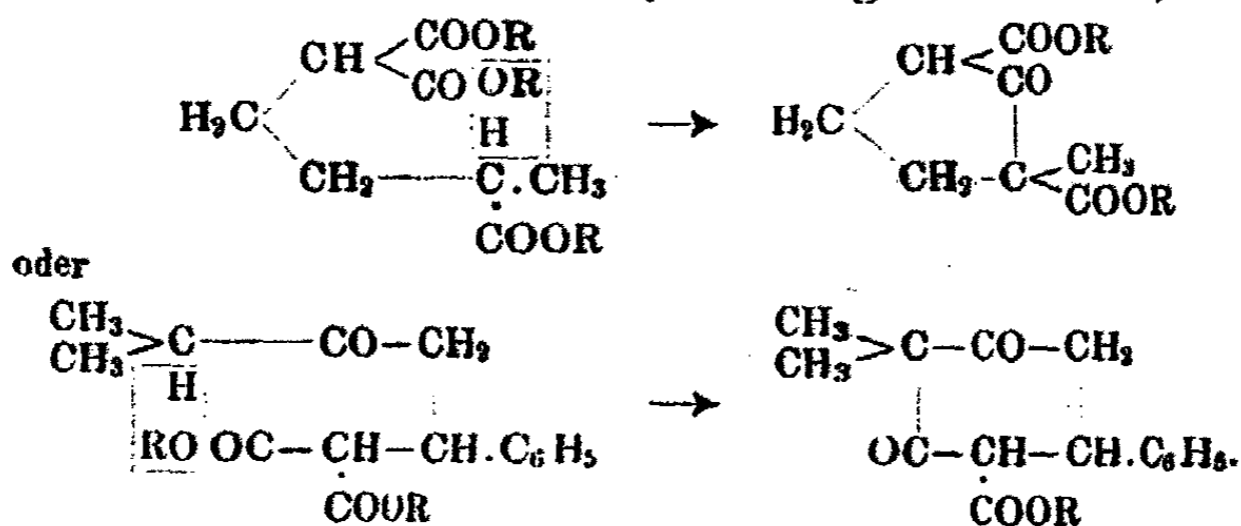
Beruhet nach dieser Auffassung das Ausbleiben der Condensation darauf, dass die Bildung eines Natriumsalzes ausgeschlossen ist, so müsste sich eine Condensation verwirklichen lassen, wenn die Bildung einer Natriumverbindung durch die Natur des an der Condensation beteiligten Esters ermöglicht wird, wie das bei der Condensation mit Malonester der Fall sein würde, z. B.



oder vereinfacht:

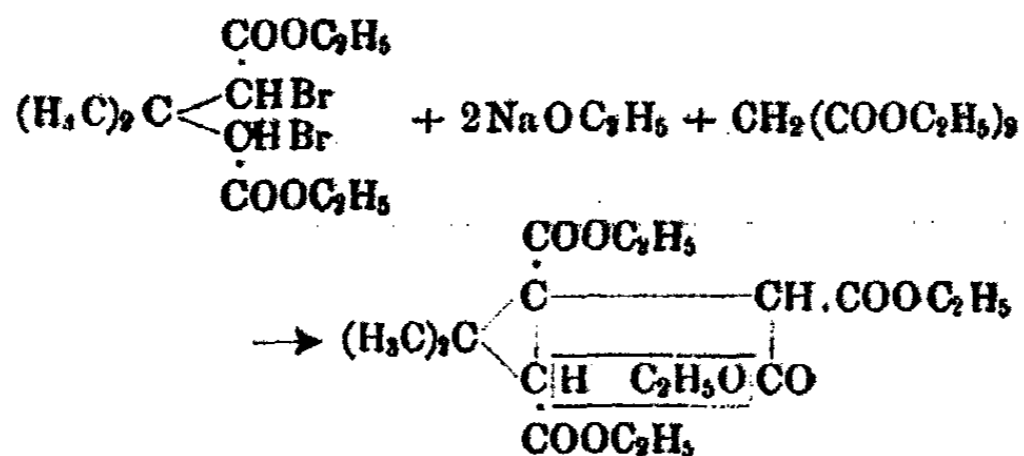


Mehr noch als in dieser einfachsten Form dürfte Aussicht für Verwirklichung einer solchen Reaction in den Fällen vorhanden sein, wo die Condensation intramolekular erfolgen und zu cyclischen und demnach stark sauren 1.3-Dicarbonylverbindungen führen würde, z. B.



Solche Versuche sollen alsbald in Angriff genommen werden.

Ein Beispiel solcher Condensation scheint überdies in der kürzlich von W. H. Perkin jr., J. F. Thorpe und G. Walker¹⁾ beschriebenen Bildung eines β -Ketondicarbonsäureesters bei Einwirkung von Natriummalonester in Gegenwart von Natriumäthylat auf $\alpha_1\alpha_2$ -Dibrom- $\beta\beta$ -dimethylglutarsäureester vorzuliegen. Kommt dem beschriebenen Condensationsproduct wirklich die Formel eines $\beta\beta$ -Ketondicarbonsäureesters zu (woran ein Zweifel kaum berechtigt erscheint), so kann seine Bildung wohl nur dahin gedeutet werden, dass der in erster Phase entstehende Ester:



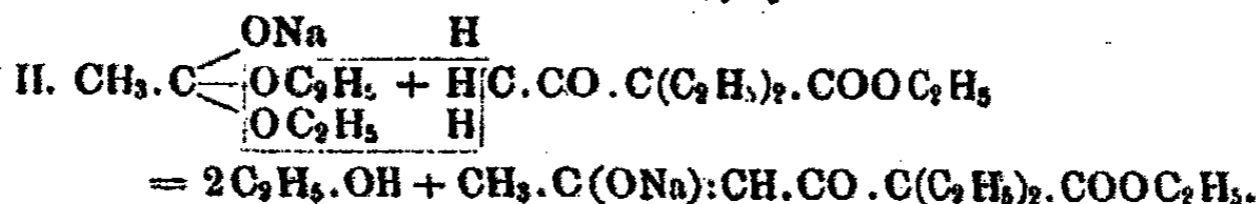
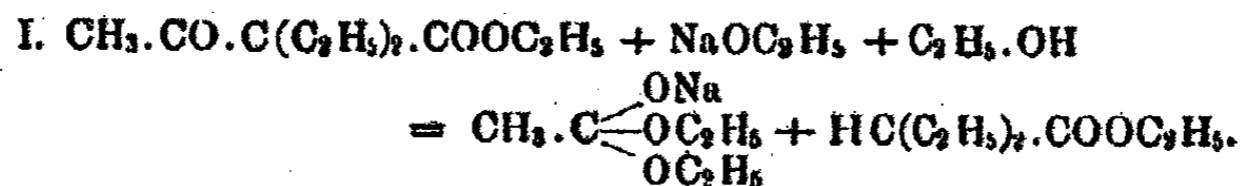
unter der Einwirkung des Natriumäthylats Acetessigester-Condensation erleidet (unter Abspaltung von Alkohol in der angedeuteten Richtung), obgleich an dem in Bindung tretenden Kohlenstoffatom nur ein Wasserstoffatom vorhanden ist — eine Condensation, deren Möglichkeit nach den obigen Darlegungen auf der Bildung eines beständigen Natriumsalzes, oder mit anderen Worten, eines stark sauren β -Ketoncarbonsäureesters beruht.

Eine Stütze für die vertretene Ansicht über die Condensation mit Verbindungen der Gruppierung HCR_2CO . — über die Ursache ihres Ausbleibens und den Weg zu ihrer Verwirklichung — glaube ich in dem Reaktionsverlauf zwischen Diäthylacetessigester und alkoholfreiem Natriumalkoholat sehen zu können, der mit den Erfahrungen von Conrad und Gast²⁾ über die Einwirkung von Natrium auf Dimethylacetessigester in nächster Analogie steht. Wird Diäthylacetessigester (2 Mol.-Gew.) mit alkoholfreiem (oder wohl noch Spuren von Alkohol enthaltendem) Natriumalkoholat (1 Mol.-Gew.) in absolut ätherischer Lösung erwärmt, so tritt ebenso wie bei der Einwirkung von alkoholischem Natriumalkoholat als Hauptproduct der durch Spaltung des Diäthylacetessigesters entstehende Diäthylessigester auf; neben diesem wird aber in reichlicher Menge γ -Acetyldiäthylacetessigester ($\alpha\alpha$ -Diäthyltriacetsäureester) gebildet. Es kann dieser Reactions-

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 16, 149; Chem. Centralblatt 1900, II, 319.

²⁾ Conrad und Gast, diese Berichte 31, 1339.

verlauf nur dahin gedeutet werden, dass Natriumäthylat einen Theil des Diäthylacetessigesters in Essigsäureester und Diäthylessigester spaltet, dann aber eine Condensation des so entstandenen Essigesters mit noch unangegriffenem Diäthylacetessigester bewirkt¹⁾, im Sinne der Gleichungen:



Nach meiner Auffassung bedeutet das nichts Anderes, als dass ein Theil des Diäthylacetessigesters der Spaltung durch Natriumäthylat dadurch entzogen wird, dass er unter den Reaktionsbedingungen in ein stark saures Condensationsproduct, resp. dessen beständiges Natriumsalz übergeht.

Für die praktische Darstellung von neutralen oder leicht spaltbaren Alkylderivaten der β -Ketoncarbonsäureester und 1.3-Diketone nach dem Conrad-Limpach'schen Verfahren ergeben sich aus den betreffs Spaltung durch Natriumäthylat gewonnenen Erfahrungen etwa folgende Consequenzen: Ein Ueberschuss an Natriumäthylat ist sorgfältig zu vermeiden²⁾, besonders auch gegenüber dem Halogenalkyl, von dem zweckmässig etwas mehr als die auf Natrium berechnete Menge anzuwenden ist. In manchen Fällen — besonders wenn auch das Ausgangsmaterial leicht spaltbar ist (z. B. Propio-

¹⁾ Die gleiche Deutung halte ich auch für die von Conrad und Gast (loc. cit.) durch met. Natrium bewirkte, analoge Reaction beim Dimethylacetessigester für wahrscheinlicher, als die von jenen Autoren gegebene, nach der die Bildung von γ -Acetyldimethylacetessigester als »Zusammentritt zweier Ester ohne Abspaltung von Alkohol« — also nicht im Sinne der Claisen'schen Theorie der Acetessigester-Condensation — aufgefasst wird.

²⁾ Die von Israel bei Aethylirung von Propionylpropionsäureester beobachtete völlige Spaltung des normalen Aethylderivates ist wahrscheinlich wesentlich dadurch mitbedingt, dass bei dem Versuch (wohl irrtümlich) ein Ueberschuss an Natrium (1 g statt ber. 0.87 auf 6 g Ester) angewandt wurde. Dieser Ueberschuss an Natriumäthylat (dem überdies nicht ein analoger Ueberschuss an Jodäthyl gegenüberstand, wie die dauernd alkalische Reaction des Gemisches beweist) würde auch bei anderen neutralen β -Ketoncarbonsäureestern zur Spaltung genügen. Uebrigens lässt der von Pingel geführte Nachweis, dass der Propiopropionsäuremethylester nach der Conrad-Limpach'schen Methode in normaler Weise alkylirbar ist, das Gleiche auch für den Aethyl-ester vorhersehen.

propionsäureester), und wenn Ausgangsproduct und Alkylierungsproduct durch grosse Siedepunktdifferenzen leicht trennbar sind — wird es zur Erzielung möglichst guter Ausbeuten an normalem Alkylierungsproduct und zu möglicher Vermeidung der Ester-Spaltung vorzuziehen sein, etwas weniger als die berechnete Menge Natriumäthylat anzuwenden, wenn auch ein Theil des Ausgangsmaterials unalkylirt bleibt. Die gelegentlich von Otte und v. Pechmann¹⁾ empfohlene Modification des Conrad-Limpach'schen Verfahrens — allmählicher Zusatz von Natriumäthylat zu dem Gemisch von Ketoncarbonsäureester und Halogenalkyl — wird auch in den genannten Fällen darum von Vortheil sein, weil bei dieser Ausführungsform Ketoncarbonsäureester und Halogenalkyl gegenüber dem Natriumäthylat stets in erheblichem Ueberschuss vorhanden sind, wodurch Auftreten von freiem Natriumäthylat und somit Spaltung vermieden oder doch beschränkt wird.

Die Versuche Pingel's²⁾ über die Alkylierung von Propionsäuremethylester schliesslich deuten darauf hin, dass in manchen Fällen Anwendung höherer Temperatur — wohl durch Beschleunigung der Reaction — für die Bildung der normalen Alkylderivate günstig ist.

Bei Beobachtung dieser Cautelen wird normaler Reactionsverlauf vermuthlich auch in den oben citirten, scheinbaren Ausnahmefällen zu erreichen sein — worüber noch weitere Versuche entscheiden müssen.

Praktische Bedeutung hat die beobachtete leichte Spaltbarkeit der Dialkylacetessigester und ihrer Analogen durch Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung auch für die Gewinnung dialkylirter Essigsäuren, resp. deren Ester, da sie eine glatte »Esterspaltung« und indirect »Säurespaltung« der Dialkylacetessigester ermöglicht, während nach früheren Beobachtungen³⁾ die Säurespaltung dieser Ester durch Alkali schwerer als die der nicht alkylirten Ester und nur neben gleichzeitiger Ketonspaltung zu erzielen ist, und auch die »Esterspaltung« durch Erhitzen mit trockenem Natriumalkoholat nur mangelhafte Ausbeuten⁴⁾ liefert.

Experimentelles.

Zum Beleg obiger Angaben seien folgende Versuchsergebnisse angeführt:

- ¹⁾ Diese Berichte 22, 2119 Anm. ²⁾ Ann. d. Chem. 245, 90 ff.
³⁾ J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 190, 270; Conrad und Bischoff, Ann. d. Chem. 204, 180.
⁴⁾ Miller, Ann. d. Chem. 200, 281.

A. Dialkylacetessigester.

I. Diäthylacetessigester.

1. 10 g Diäthylacetessigester (Kahlbaum'sches Präparat, fast frei von FeCl_3 -Reaction, Sdp. 210—211°, 720 mm uncorr.) wurden mit 0.2 g Natrium (statt ber. 1.24 g) in 10 ccm absolutem Alkohol 2 Stdn. auf dem Wasserbad im Sieden gehalten. Vollständige Spaltung; erhalten: neben Essigester ca. 6 g Diäthylessigsäureäthylester (Sdp. 149—151°).

0.1566 g Sbst.: 0.3316 g CO_2 , 0.1562 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 66.67, H 11.11.

Gef. » 66.46, » 11.08.

Gleiches Resultat bei nur 20 Minuten langem Erhitzen.

2. 10 g Diäthylacetessigester, 0.2 g Natrium wie bei 1, aber nur wenige Augenblicke bis zum Aufkochen erhitzt: Hauptmenge unverändert wiedergewonnen.

3. 10 g Diäthylacetessigester, 0.2 g Natrium in 10 ccm absolutem Alkohol 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen: Partielle Spaltung, erhalten ca. 2 g Diäthylessigester und ca. 5 g Diäthylacetessigester. (NB. bedarf nochmaliger Controlle.)

4. Wie 1, aber unter Zusatz von 2 g Acetessigester: Keine Spaltung; fast die ganze Menge unverändert wiedergewonnen.

5. Wie 1, unter Zusatz von 3 g Aethylacetessigester, $\frac{1}{2}$ Std. gekocht: Nur geringfügige Spaltung, Hauptmenge unverändert wiedergewonnen.

5a. Wie 5, aber mit nur 1.6 g (etwa ber. Menge) Aethylacetessigester und 2 Stunden gekocht: Völlige Spaltung, Alles unter 170° siedend.

6. Unter Zusatz von überschüssigem *i*-Butyljodid: 8 g Diäthylacetessigester, 0.5 g Natrium mit 5 g *i*-Butyljodid in 10 ccm Alkohol: Spaltung nur partiell, von im Ganzen wiedergewonnenen 7 g sieden 5 g über 180° (190—210°).

II. Dimethylacetessigester

wie Diäthylacetessigester.

III. Aethylbenzylacetessigester¹⁾

(erhalten aus Benzylacetessigester und Jodäthyl nach Conrad-Limpach in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. der Theorie; Sdp. 292—294° uncorr.).

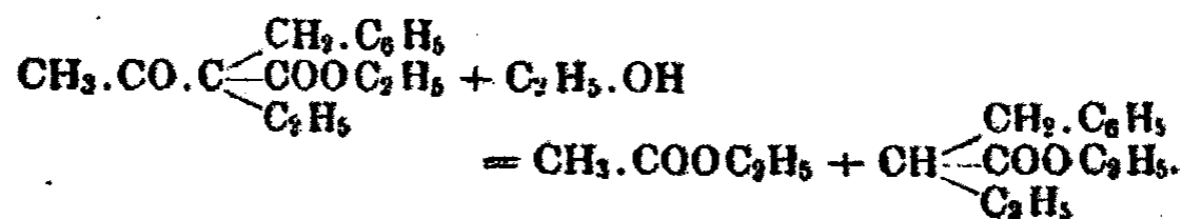
0.2580 g Sbst.: 0.6858 g CO_2 , 0.1904 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 72.58, H 8.06.

Gef. » 72.49, » 8.20.

¹⁾ Conrad, diese Berichte 11, 1057.

10 g Aethylbenzylacetessigester, 0.2 g Natrium (statt ber. 0.92 g) in 10 ccm absolutem Alkohol 2 Stdn. gekocht: Völlige Spaltung; erhalten: α -Aethylhydrozimmtsäureäthylester, farbloses Oel vom Sdp. 251–253° (uncorr.).



0.2107 g Sbst.: 0.5827 g CO₂, 0.1667 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₂. Ber. C 75.73, H 8.74.

Gef. » 75.42, » 8.78.

B. Monoalkylacetessigester.

I. Aethylacetessigester.

1. 10 g Aethylacetessigester (Kahlbaum'sches Präparat, Sdp. 190–195°), 0.2 g Natrium (ber. 1.45 g) in 10 ccm absolutem Alkohol 2 Stdn. gekocht: Partielle Spaltung¹⁾, unverändert wieder erhalten: 6.5–7 g.

2. Wie 1, aber mit berechneter Menge Natrium. Fast vollständige Spaltung: *n*-Buttersäureester (Sdp. 120°). (Spuren höher siedender Antheile geben mit FeCl₃ rothe Färbung des Acetessigesters, der im Ausgangsmaterial vorhanden und unangegriffen geblieben war.)

II. Methylacetessigester

wie Aethylacetessigester.

III. Benzylacetessigester.

1. 10 g Benzylacetessigester mit 0.2 g Natrium (statt ber. 1.05 g) in 10 ccm absolutem Alkohol 2 Stdn. gekocht: Partielle Spaltung; Reactionsproduct geht zwischen ca. 245° und 280° über, enthält also Spaltungsproduct. (Hydrozimmtsäureester, Sdp. 245° uncorr.; Benzylacetessigester, Sdp. ca. 280°.)

2. 10 g Benzylacetessigester mit berechneter Menge Natrium (1.05 g in 10 ccm absolutem Alkohol) 2 Stdn. gekocht: Vollständige Spaltung; erhalten Hydrozimmtsäureester (Sdp. 245–250°).

C. Acetessigester.

10 g Acetessigester mit 2 g Natrium (statt ber. 1.8 g = 1 At.-Gew.) in 30 ccm absolutem Alkohol 2 Stdn. gekocht: Sehr geringe Spaltung; ca. 8 g unverändert wieder gewonnen.

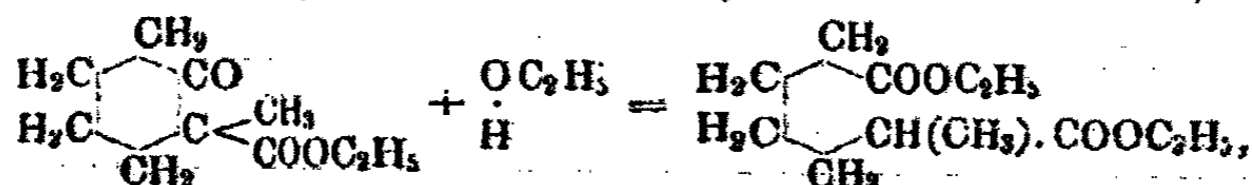
¹⁾ Vielleicht durch Gehalt des angewandten Aethylacetessigesters an Acetessigester etwas herabgedrückt; vergl. 2 und Benzylacetessigester.

D. Cyclische β -Ketoncarbonsäureester.I. β -Ketopentamethylencarbonsäureester.

2 g mit 0.3 g Natrium (1 At.-Gew.) in 5 ccm absolutem Alkohol 6—7 Stdn. gekocht; nur geringe Spaltung; erhalten neben ca. 1.5 g unverändertem Ester (als Kupfersalz abgeschieden) deutlich nachweisbare Mengen Adipinsäureester (unlöslich in Alkali, keine FeCl_3 -Reaction).

II. β -Ketoexamethylencarbonsäureester.

Wie β -Ketopentamethylencarbonsäureester.

III. α -Methyl- β -Ketoexamethylencarbonsäureester,

erhalten aus β -Ketoexamethylencarbonsäureester durch Jodmethyl nach Conrad-Limpach: Farbloses Oel von schwachem Geruch, Sdp. 110—111°, 12 mm, zeigt keine FeCl_3 -Reaction.

0.3330 g Sbst.: 0.7971 g CO_2 , 0.2619 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 65.22, H 8.69.

Gef. » 65.28, » 8.74.

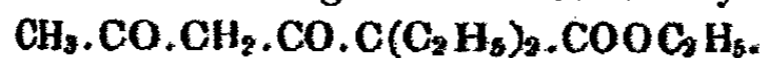
7 g α -Methyl- β -Ketoexamethylencarbonsäureester mit 0.25 g Natrium (statt ber. für 1 At.-Gew. 1 g) in 10 ccm absolutem Alkohol ca. 3 Stunden gekocht: Vollständige Spaltung, erhalten reinen α -Methylpimelinsäureäthylester (mehr als 7 g), farbloses Oel von schwachem Estergeruch, Sdp. 140°, 12 mm.

0.2164 g Sbst.: 0.4970 g CO_2 , 0.1994 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 62.61, H 9.57.

Gef. » 62.64, » 9.73.

γ -Acetyl-Diäthylacetessigester aus Diäthylacetessigester durch Einwirkung von Natriumäthylat.



In Aether suspendirtes, alkoholfreies oder doch fast alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.-Gew., erhalten aus mit absolutem Aether bedecktem Natriumdraht (0.6 g) durch Zusatz der berechneten Menge absoluten Alkohols, 12-stündiges Stehen bei Zimmertemperatur und schliessliches Erwärmen am Rückflusskühler) wurde mit 9.3 g Diäthylacetessigester (2 Mol.-Gew.) versetzt und das Gemisch ca. 6 Stunden am Rückflusskühler erwärmt, wobei schon nach kurzer Zeit die Abscheidung eines krystallinischen Natriumsalzes eintrat. Die nun durch Ausschütteln des Reactionsproductes mit Eiswasser erhaltene alkalische Lösung schied beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen eines Oeles ab, das, in üblicher Weise gereinigt, bei der Destillation zum grössten Theil bei 230—260° unzersetzt siedete.

Die aus ihm durch fractionirte Destillation in einer Ausbeute von etwa 2 g erhaltene Fraction vom Sdp. 255–260° ist ein schwach gelblich gefärbtes Oel, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung keinen Zweifel darüber lassen, dass in ihm γ -Acetyldiäthylacetessigsäureäthylester (2.2-Diäthyl-3.5-hexandionsäureäthylester = *uu*-Diäthyltriacettsäureester) in nahezu reinem Zustand vorliegt.

0.2077 g Sbst.: 0.4772 g CO₂, 0.1667 g H₂O.

C₁₉H₂₆O₄. Ber. C 63.16, H 8.77.

Gef. » 62.66, » 8.92.

Die alkoholische Lösung des Esters färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth. Beim Schütteln mit Kupferacetatlösung wird der Ester tief dunkelgrün gefärbt und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem blaugrauen, krystallinischem Kupfersalz.

In Alkohol, Aether, Benzol und selbst in Ligroin leicht löslich (mit grünlicher Farbe), unlöslich in Wasser, wird das Kupfersalz durch Umkrystallisiren aus Alkohol in blaugrauen Krystallen erhalten, die nicht ganz scharf bei 85° schmelzen.

0.2700 g Sbst. (exsiccator-trocken, bei 110° nicht an Gewicht abnehmend) gaben nach Abrauchen mit Salpetersäure und Glühen: 0.0415 g CuO.

C₂₄H₃₂O₆Cu. Ber. Cu 12.18. Gef. Cu 12.26.

Die Arbeit wird in der angegebenen Richtung fortgesetzt.

Hrn. Dr. A. Groeneveld sage ich für die mir bei dieser Untersuchung geleistete Hülfe besten Dank.

436. E. Noeltig und W. Feuerstein: Ueber die Darstellung von arsenfreiem Phosphor.

(Eingegangen am 14. August.)

Ogleich nach den Versuchen von Winkler die Frage der Umwandlung des Phosphors in Arsen wohl als erledigt zu betrachten ist, scheint es uns doch nicht ohne Interesse, eine Methode zur Darstellung von völlig arsenfreiem Phosphor mitzuthellen, um so mehr als ein solches Product im Handel nicht zu finden ist. Alle Phosphorproben, die wir in die Hände bekamen, erwiesen sich als arsenhaltig, dagegen waren Phosphorpentoxyd, Phosphorpentachlorid und Calciumorthophosphat arsenfrei. Aus Letzterem hätte man natürlich reinen Phosphor darstellen können; da dies aber im Laboratorium eine unbequeme Operation ist, haben wir versucht, den käuflichen Phosphor zu reinigen, und ist uns dieses auch leicht gelungen.

Lösen des Phosphors in Schwefelkohlenstoff und Ausfällen mit Chloroform führt nicht zum Ziel; das Arsen geht auch in Lösung und wird

mitgefällt. Durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf erhält man aber leicht ein völlig arsenfreies Product. In einen Kolben von 3–4 L bringt man 100 g käuflichen gelben Phosphor und etwa $\frac{1}{2}$ L Wasser. Der Kolben steht in Verbindung mit einem Dampferzeuger, einem Kohlensäureapparate und einem Kühler, an welchem ein Vorstoss angebracht ist, der in einem zum Theil mit Wasser gefüllten Kolben unter die Oberfläche des Wassers mündet. Das Wasser dieses letzteren Gefäßes wird auf circa 30° erwärmt und die Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure ausgetrieben; sodann wird Dampf in den Kolben geleitet, sodass der Inhalt desselben sich fortwährend in wallendem Sieden befindet, und während der ganzen Dauer der Operation ein langsamer Kohlensäurestrom durchgeleitet. Der Phosphor geht mit den Wasserdämpfen in Form farbloser, stark lichtbrechender Tropfen über, welche auf den Boden des Recipienten fallen und dort nach einiger Zeit erstarren. Das übergegangene Wasser wird von Zeit zu Zeit abgebebert, sodass die Destillation ohne Unterbrechung fortgehen kann. In acht Stunden treibt man etwa 50 g Phosphor über. Derselbe enthält noch eine Spur Arsen; ob dasselbe mit überdestillirt oder übergespritzt war, vermögen wir noch nicht zu sagen. Eine zweite Destillation liefert aber ein absolut reines Product, in welchem sich nach der Oxydation mit Salpetersäure keine Spur Arsen nachweisen liess. Dasselbe wurde durch Erhitzen bei Luftabschluss in die rothe Modification übergeführt, in welcher natürlich nach der Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls kein Arsen zu finden war. Der so erhaltene, wirklich arsenfreie, rothe Phosphor, genau nach den Angaben von Fittica¹⁾ mit Ammoniumnitrat behandelt, ergab ebenfalls keine Spur von Arsen.

Hr. Fittica hat, wenn seine Resultate von anderen Forschern bestritten werden, die Gewohnheit, zu behaupten, man habe nicht genau nach seinen Vorschriften gearbeitet. Wir glauben dies gethan zu haben, können uns aber natürlich nicht dafür verbürgen. Wir würden es deshalb mit Freuden begrüßen, wenn er nach dem oben angegebenen Verfahren sich selbst reinen Phosphor darstellen und diesen dann in Arsen verwandeln wollte. Auch sind wir gern bereit, ihm eine Probe von unserem Phosphor zur Verfügung zu stellen.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

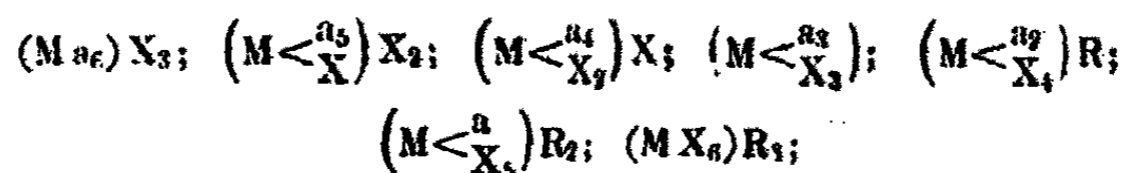
¹⁾ Chemikerzeitung 1900, 433.

487. P. Pfeiffer: Nitriladditionen an Trichloro-
tripyridinchrom und Dirhodenatodiäthylendiaminchromsalze.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August.)

Die Aminadditionsproducte an Salze dreiwertiger Metalle lassen sich bekanntlich nach A. Werner¹⁾ in folgendes System einordnen:



hierin bedeuten M ein dreiwertiges, R ein einwertiges Metallatom, a ein Monaminmolekül und X einen einwertigen negativen Rest. Falls mehrwerthige negative Reste und Polyamine vorliegen, sind die bezüglichen Formeln aus obigen leicht abzuleiten. Erwähnt mag werden, dass ein Molekül Aethylendiamin bei der Addition die Rolle von zwei Molekülen eines Monamins übernimmt.

Von keinem Metall existiren bisher Repräsentanten sämtlicher obiger Formeln. Am vollständigsten sind in dieser Beziehung die Verbindungen des Kobalts erforscht. Man kennt jedoch noch keine Kobaltsalze, welche dem vorletzten Schema entsprechen, während beim Chrom ausserdem noch Diacidotetramin- und Triacidotriamin-Körper vollständig fehlen. Es schien mir daher lohnend, die Darstellung der Letzteren zu versuchen, zumal gerade bei ihnen, nach den Erfahrungen von Jörgensen²⁾ und Werner³⁾ beim Kobalt, interessante Isomerie- und Polymerie-Fälle zu erwarten sind.

Eine Triacidochromverbindung habe ich vor Kurzem beschrieben⁴⁾ und zwar das Trichlorotripyridinchrom, $CrCl_3Py_3$ ⁵⁾. Leider liess sich wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser nicht feststellen, ob dieselbe, wie die Werner'sche Theorie verlangt, kein Chloratom in Lösung als Ion abspaltet, doch weist die gute Löslichkeit in Chloroform wohl darauf hin, dass wir einen nicht dissociirenden Complex vor uns haben. Wie ich neuerdings fand, vermag sich dieser Körper mit 2 Molekülen Acetonitril zu einem lockeren Additionsproduct zu verbinden, welches an freier Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur, wieder in die Componenten $CrCl_3Py_3$ und $CH_3.CN$ zerfällt. Im Gegensatz zu $CrCl_3Py_3$ ist $CrCl_3Py_3 + 2CH_3.CN$ in Acetonitril un-

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 267 ff.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 159 u. 177 ff. Journ. für prakt. Chem. [II] 41, 440.

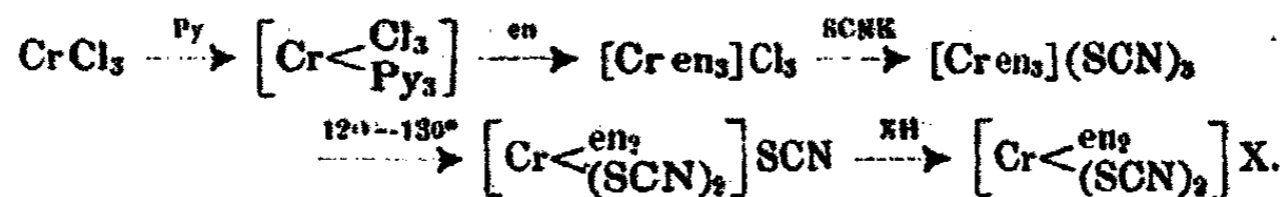
³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 22, 123.

⁴⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 282.

⁵⁾ Py = Abkürzung für C_5H_5N .

löslich, sodass sich beim Schütteln von Chromchloridpyridin mit Acetonitril zunächst eine klare, grüne Lösung bildet, welche sich meist nach einigen Sekunden, oft auch erst beim Reiben mit dem Glasstab, unter Abscheidung des grünen, krystallinischen Additionsproductes entfärbt. In Betreff der Constitution desselben lässt sich nichts Bestimmtes aussagen. Man könnte versucht sein, in ihm einen Repräsentanten des obigen zweiten Verbindungstypus zu sehen, ihm also die Formel $(\text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{Py}_3 \\ (\text{CH}_3 \cdot \text{CN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{X}_2$ zuzuertheilen, jedoch entsprechen seine Eigenschaften in keiner Weise denen der Acidopentamminsalze, welche in Wasser lösliche, sehr beständige Verbindungen von rother bis violetter Farbe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) sind, und in wässriger Lösung normal in die Ionen $(\text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{NH}_2)_5 \\ \text{X} \end{smallmatrix} \right\rangle^{++} + 2\text{X}^-$ zerfallen. Vielleicht, dass der ganze Complex $(\text{CrCl}_3\text{Py}_3)$ die Fähigkeit besitzt, weiter aufbauend zu wirken und so labile Additionsproducte zu bilden. Auch Propionitril und Benzonitril werden mit Leichtigkeit von CrCl_3Py_3 addirt, jedoch zeigen die entstehenden Producte keine einfache Zusammensetzung.

Eine weitere, in der vorigen Abhandlung¹⁾ schon festgestellte Eigenthümlichkeit des Chromchloridpyridins besteht darin, mit Aethylendiamin, unter anderen Producten, in einer Ausbeute von etwa 50 pCt., Triäthylendiaminchromchlorid, $(\text{Cren}_3)\text{Cl}_2$ ²⁾, zu liefern, in welchem Salze die Chloratome leicht durch verschiedenartige negative Reste ersetzt werden können, vor Allem auch durch den Rhodanrest, indem so eine Verbindung der Formel $(\text{Cren}_3)(\text{SCN})_2$ entsteht. Erhitzt man nun dieses Salz auf etwa 120–130°, so wird ein Molekül Aethylendiamin abgespalten und es bildet sich die Verbindung $[\text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{en}_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{SCN}$, aus der man durch Erwärmen mit Säuren Körper der allgemeinen Formel $[\text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{en}_2 \\ (\text{S} \cdot \text{CN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{X}$, Dirhodanatodiäthylendiaminchromsalze, erhält. Auf diese Weise gelingt es also, ausgehend von CrCl_3Py_3 , Diacidochromsalze darzustellen. Die einzelnen Phasen des Bildungsprocesses möge folgendes Schema veranschaulichen:

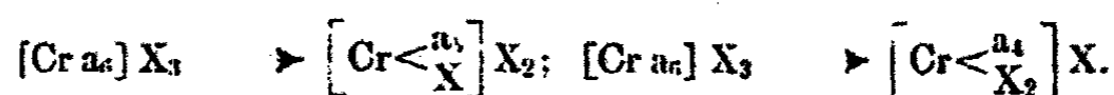


¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 24, 286.

²⁾ en = Abkürzung für ein Aethylendiaminmolekül.

Dass in der That der Verbindung $\text{Cr en}_3(\text{SCN})_3$, die angegebene Constitutionsformel zukommt, nach der das Rhodanid eines complexen positiven Radicals $(\text{Cr} < \overset{\text{en}_3}{(\text{SCN})_2})^+$ vorliegt, ergibt sich daraus, dass nur eine SCN-Gruppe bei schwachem Erwärmen mit verschiedenen Säuren durch Säurereste ersetzt wird, indem Salze der Formel $(\text{Cr} < \overset{\text{en}_3}{(\text{SCN})_2})^+ \text{X}$ entstehen. Hiermit ist auch in Uebereinstimmung, dass das Rhodanid mit Eisenchlorid die gewöhnliche Rhodanreaction giebt, dieselbe aber bei den letzteren Salzen vollständig ausbleibt¹⁾. Gegen Lakmus reagiren die Verbindungen, welche insgesamt orange-roth gefärbt und gut krystallisirt sind, neutral. Unentschieden muss noch bleiben, ob in diesen Salzen die Intraradicalen Rhodanreste durch das Schwefel- oder das Stickstoff-Atom mit dem Chromatom verbunden sind, ob also Repräsentanten der Rhodanato- oder Iso-rhodanato-Verbindungen vorliegen (entsprechend den Rhodanestern und Senfölen). Bekanntlich ist es Werner und Brännlich²⁾ vor Kurzem gelungen, bei den Kobaltsalzen beide isomeren Verbindungsreihen darzustellen und gut zu charakterisiren.

Bemerkenswerth ist der durch einfaches Erhitzen bewerkstelligte leichte Uebergang von Hexaminsalz in Diacidotetraminsalz, welcher bisher weder beim Kobalt noch beim Chrom beobachtet worden ist. Während man Hexaminkobaltsalze überhaupt noch nicht durch Abbau in experimentelle Verbindung mit Acidoreihen hat bringen können, war es bisher beim Chrom nur möglich, zu Monacidopentaminsalzen zu gelangen, und zwar erhielt Jörgensen³⁾ aus $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, dem Hexamminchromchlorid, durch Behandeln mit Salzsäure $[\text{Cr} < \overset{\text{Cl}}{(\text{NH}_3)_5}] \text{Cl}_2$, Chloropentamminchromchlorid, analog aus dem Bromid das zugehörige Bromosalz. Es lassen sich also nun experimentell die folgenden beiden Reactionen durchführen:



Beispiele:



¹⁾ Um die Formeln vollständig einwandfrei zu beweisen, soll noch die molekulare Leitfähigkeit der Salze in wässriger Lösung bestimmt werden.

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 22, 123.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 30, 1.

Experimentelles.

1. Acetonitriladditionsproduct an Trichlorotripyridinchrom, $\text{Cr}_2\text{Cl}_3\text{Py}_3 + 2\text{CH}_3\text{CN}$.

Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur Trichlorotripyridinchrom mit Acetonitril, so geht ein Theil mit grüner Farbe in Lösung. Lässt man nun einen Augenblick stehen, so trübt sich die Lösung unter Ausscheidung eines hellgrün gefärbten Niederschlags, während sich die Flüssigkeit fast vollständig entfärbt. Gleichzeitig wandelt sich auch der Bodenkörper in das Additionsproduct um. Der so gewonnene Körper erscheint unter dem Mikroskop in Gestalt kleiner Blättchen von meist rhombischer Form, die in dünnen Schichten durchsichtig sind. Er ist, wie aus Obigem hervorgeht, im Gegensatz zum CrCl_3Py_3 bei gewöhnlicher Temperatur fast unlöslich in Acetonitril, löst sich jedoch bei starkem Erwärmen mit grüner Farbe auf. An freier Luft verliert er seinen Acetonitrilgehalt rasch, noch schneller natürlich bei höherer Temperatur.

Zur Analyse wurden die rasch getrockneten Krystalle bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erhitzt. Dass der Rückstand aus CrCl_3Py_3 bestand, zeigte eine Cr-Bestimmung desselben. Gef. 13.3 pCt. Cr; ber. 13.2 pCt. Cr.

$\text{CrCl}_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Ber. CH_3CN 17.2.

Gef. » 1) 17.3, 2) 17.3, 3) 17.1, 4) 17.1, 5) 17.4.

Bei 1), 2) und 3) waren die Componenten einige Stunden, bei 4) 12 Stunden und bei 5) 8 Tage lang in Berührung mit einander.

Bei 2) wurde die Substanz an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen.

2. Propionitril- und Benzonitril-Additionsproducte.

Das Verhalten des Propionitrils gegen Chromchloridpyridin ist durchaus analog dem des Acetonitrils. Das Additionsproduct besteht aus unter dem Mikroskop durchsichtigen, grünen Kryställchen, die sich beim Erwärmen mit tief grüner Farbe in Propionitril lösen, in der Kälte dagegen ausserordentlich schwer löslich sind. Die Analysen gaben kein ganz eindeutiges Resultat. Sie stimmen annähernd auf die Addition von einem Molekül Propionitril; doch kommen, namentlich bei wochenlanger Berührung der Componenten, Abweichungen bis zu $1\frac{1}{2}$ pCt. vor.

$\text{CrCl}_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})$. Ber. $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ 12.2.

$\text{CrCl}_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_2$. Ber. » 21.8.

Gef. 1) 12.65, 2) 12.5, 3) 12.0, 4) 12.9, 5) 13.5.

Bei 1), 2), 3) Componenten 2—3 Tage, bei 4) 8 Tage, bei 5) 14 Tage lang in Berührung mit einander. Bei 1), 2), 4), 5) wurden die Proben bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erhitzt, bei 3) an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen.

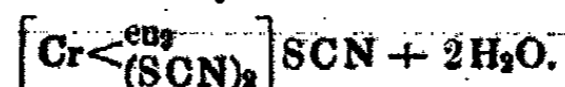
Auch mit Benzotrill verbindet sich CrCl_3Py_3 bei längerer Berührung zu einem Additionsproduct, welches jedoch erheblich beständiger ist, als die Vorigen, und auch bei 100° seinen Nitrilgehalt nur sehr langsam verliert.

In Acetonitril löst es sich zunächst mit grüner Farbe auf, bald jedoch erfolgt Abscheidung eines grünen Pulvers, indem die Mutterlauge fast farblos wird.

Die Analysen stimmen nur in erster Annäherung auf ein monomolekulares Verhältniss der Componenten. (Es wurden Cr-Bestimmungen des Additionsproductes gemacht.)

Versuche, an CuCl_2Py_3 und ZnCl_2Py_3 Acetonitril zu addiren, verliefen negativ.

3. Dirhodanatodiäthylendiaminchromrhodanid,

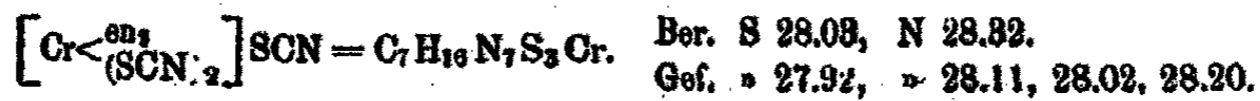


Das in der vorigen Abhandlung beschriebene Triäthylendiaminchromrhodanid, $(\text{Cren}_3)(\text{SCN})_3 + \text{H}_2\text{O}$, wurde so lange auf $120-130^\circ$ erhitzt, bis der Gewichtsverlust annähernd dem von $\text{en} + \text{H}_2\text{O}$ gleichkam; die weitere Gewichtsabnahme war dann, auch nach mehrstündigem Erhitzen, nur noch sehr gering. Das so entstandene, gleichmässig gelblich-roth gefärbte Product wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und die Concentration so gewählt, dass erst nach vollständigem Erkalten der Lösung das Rhodanid langsam auszukrystallisiren begann. Es wurden so flache, centimeterlange, orangegelbe Nadeln erhalten, die undurchsichtig waren und schön glänzten. So dargestellt, krystallisirt das Rhodanid mit 2 Molekülen H_2O (ber. 9.4; gef. 9.8), verliert jedoch einen Theil seines Wassergehaltes beim Liegen an der Luft (wenigstens bei Sommertemperatur), ohne dass eine bestimmte Verbindung zu entstehen scheint. Je nach den äusseren Verhältnissen wechselt der Wassergehalt und zwar zwischen $1-1\frac{1}{2}$ Molekülen H_2O . In Wasser ist das Rhodanid in der Kälte schwer, leichter in der Wärme löslich, gut löslich dagegen, auch in der Kälte, in Pyridin; beim Verdunsten der Lösung scheiden sich orangefarbene, flache Nadeln ab.

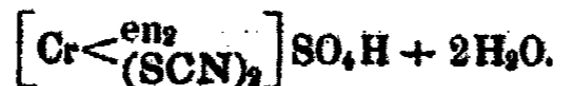
Überschichtet man die Rhodanidkrystalle mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich unter starker Wärmeentwicklung und Ausstossung rothbrauner Dämpfe eine klare, rothe Lösung. Wendet man dagegen halbconcentrirte Salpetersäure an, so geht ein Theil mit gelbrother Farbe in Lösung; erwärmt man nun schwach, so verwandeln sich die orangerothten Krytalle in (unter dem Mikroskop) durchsichtige, mehr gelb gefärbte, während die Mutterlauge fast farblos wird. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure geht das Rhodanid vollständig in Lösung; beim Erkalten

scheiden sich dann orangegelbe Nadeln aus, welche aus saurem Chlorid, resp. Bromid bestehen, aus denen man leicht die neutralen Salze darstellen kann. Das Verhalten gegen Schwefelsäure siehe weiter unten.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

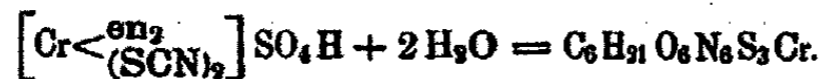


4. Saures Dirhodanatodiäthylendiaminchromsulfat,



Zur Darstellung des Sulfats wurden 3.5 g rohes Rhodanid mit etwa 50 ccm halbcconcentrirter Schwefelsäure schwach erwärmt, bis die Gasentwicklung fast verschwunden war; die Lösung wurde dann durch Glaswolle filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich bald orangefarbene Krystalle ab, welche aus gewöhnlicher verdünnter Schwefelsäure, in welcher sie in der Wärme gut, in der Kälte wenig löslich sind, umkrystallisirt wurden. Man erhält so centimeterlange, durchsichtige, orangefarbene Prismen, welche an der Luft nicht verwittern und sehr leicht löslich in Wasser sind. Im Gegensatz zum Rhodanid geben sie keine Rhodanreaction; ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer gegen Lakmus und färbt sich, auf dem Wasserbade erwärmt, bald rothviolett.

Bei 100° zersetzen sich die Krystalle; über concentrirter Schwefelsäure verlieren sie ihren Wassergehalt nur äusserst langsam. Analysirt wurde das lufttrockne Product.



Ber. N 19.95, S 22.80 (Gesamtschwefel), S 7.60 (von SO₄H).

Gef. » 19.86, » 22.80 » » 7.75, 7.61 » »

Ausser dem Rhodanid und Sulfat wurden noch das Chlorid, Bromid und Nitrat der Reihe erhalten und sollen demnächst beschrieben werden. Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, die obige Reaction zur Darstellung von Diacidosalzen auf die Ammoniakreihe zu übertragen.

Würzburg, Chem. Universitäts-Laboratorium.

439. K. A. Hofmann und Julius Sand: Verbindungen von Aethylen und Allylalkohol mit Mercurisalzen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. August.)

Kürzlich haben wir mitgetheilt¹⁾, dass aus Aethylen und Mercurisalzen je nach der Natur der betreffenden Säure und je nach den specielleren Versuchsbedingungen Aethen-, Aethanol- oder Aether-Quecksilberverbindungen entstehen. Wir entnehmen unserer Tabelle²⁾ die Beispiele:



Aus Allylalkohol und Mercurisalzen erhielten³⁾ wir Verbindungen von den allgemeinen Formeln $\text{X}.\text{Hg}.\text{C}_3\text{H}_5$ und $\text{X}.\text{Hg}.\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$, die wir Allen-, resp. Allylalkohol-Mercurisalze nannten.

Einige Wochen nach uns hat Hr. Einar Biilmann⁴⁾ seine Versuche über diesen Gegenstand veröffentlicht, deren Ergebniss von unseren Resultaten in mehreren Punkten abweicht. Dieser Forscher erhielt nämlich nur die Aethanol- und die Allylalkohol-Quecksilbersalze (von ihm Allyloxydmercurisalze genannt).

Wir haben unsere früheren Arbeiten controllirt und die Existenz der Aethen-, Aether- und Allen-Mercurisalze nochmals nachgewiesen, deren Charakteristik vervollständigt und noch eine neue Klasse von Allylalkoholabkömmlingen, nämlich die Propylenglykolquecksilbersalze, $\text{X}.\text{Hg}.\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$, dargestellt.

Dass Hr. Biilmann die Aether- und Allen-Verbindungen entgingen, hat darin seinen Grund, dass er seine Versuche nicht in der hierfür nöthigen Weise varirte, unsere Vorschriften⁵⁾ zur Herstellung der Aethersalze nicht innehielt, bei der Untersuchung des aus Mercurisulfatlösung und Aethylen entstehenden Niederschlages keine Verbrennung ausführte und für sein vermeintliches Aethanolmercurisulfat statt 68.29 pCt. Quecksilber irrthümlicher Weise 69.86 pCt. Quecksilber berechnete.

Im Folgenden theilen wir unsere neuesten experimentellen Resultate mit.

Die

Einwirkung von Aethylen auf Mercurisalze

führt zu verschiedenen Salzreihen, je nachdem man die frei werdende Säure abstampft oder nicht. Dies geht aus unserer ersten Mittheilung

¹⁾ Diese Berichte 33, 1340—1353. ²⁾ loc. cit. 1341.

³⁾ Diese Berichte 33, 1358. ⁴⁾ Diese Berichte 33, 1641.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 1351.

hervor¹⁾. Wir haben neuerdings unsere früheren Versuche wiederholt und haben speciell an den Bromiden den Unterschied zwischen den Aethanol- und den Aether-Salzen constatirt.

Aus Mercuri-Chlorid, -Nitrat, -Sulfat und -Acetat erhält man durch Aethylen bei 15° stets ein Gemenge von Aethanol- und Aether-Salzen, deren Chloride und Bromide sich wegen der sehr verschiedenen Löslichkeit in Alkohol leicht von einander trennen lassen.

Aus Sublimatlösung fällt durch Aethylen ein weisser, dem Quecksilberchlorür ähnlicher Niederschlag, dessen alkalische Lösung beim Einleiten von Kohlensäure das Aetherchlorid, $\text{Cl.Hg.CH}_2\text{.CH}_2\text{.O.CH}_2\text{.CH}_2\text{.Hg.Cl}$, fallen lässt; dieses ist in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich. Nebenher bildet sich aus Quecksilberchlorid und Aethylen auch das ziemlich leicht lösliche Doppelsalz des Aethanolchlorids mit Quecksilberchlorid, $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{HgCl} + \text{HgCl}_2$, das aus Sprit, Alkohol oder Holzgeist umkrystallisirt werden kann. Auch 10-procentige Mercurinitratlösung giebt bei 15° mit Aethylen ein Gemisch von Aether- und Aethanol-Quecksilbersalz; doch kann man durch zeitweises Abstumpfen der frei werdenden Säure fast ausschliesslich zu Letzterem gelangen. Unserer loc. cit. gegebenen Vorschrift²⁾ haben wir nichts hinzu zu fügen.

Das danach bereitete Aethanolquecksilberbromid, $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{Hg.Br}$ bildet dünne, glänzende Blätter vom Schmp. 158°.

1 Theil erfordert bei 22° 20.48 Theile absoluten Alkohol zur Lösung, bei 80° nur 3.33 Theile.

Siedender Aether löst so beträchtlich, dass man die Substanz daraus gut umkrystallisiren kann.

Mit 20-procentiger Salzsäure erfolgt bei 15° sofort unter Aufschäumen Aethylenentwicklung und klare Auflösung.

30-proc. Essigsäure greift bei 15° langsam, aber doch merklich an; beim Erhitzen geht die Abspaltung von Aethylen rasch vor sich.

Verdünte kalte Natronlauge löst völlig klar auf.

Das Aetherquecksilberbromid,

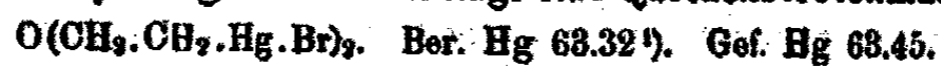


entsteht aus dem Niederschlag von Aethylen und möglichst schwach saurer Mercurisulfatlösung durch Lösen in Kalilauge, Zusatz von Bromkalium und Sättigen mit Kohlensäure nach unserer früheren Angabe³⁾. Es ist ein feines, weisses, in Wasser, Alkohol und Aether

¹⁾ Diese Berichte 33, 1344: »am besten wird (zur Darstellung der Aethanolsalze) folgendermaassen gearbeitet . . .« u. 1351: »zur Darstellung der Aetherquecksilbersalze geht man . . .«

²⁾ Diese Berichte 23, 1344. ³⁾ Diese Berichte 31, 1351.

kaum lösliches Pulver, das über 200° zusammensintert. Unserer früheren Analyse fügen wir neuerdings eine Quecksilberbestimmung bei:



1 Theil erfordert bei 24° 6595 Theile absoluten Alkohol zur Lösung, also 320-mal mehr als das Aethanolbromid. Verdünnte Salzsäure und Essigsäure greifen die Aetherverbindung viel langsamer an, als das Aethanolsalz.

Natronlauge löst völlig klar auf.

Es lassen sich also aus Aethylen und Quecksilbersalzen zwei verschiedene, wohlcharakterisirte Bromide gewinnen, während Hr. Billmann nur ein Bromid erhielt. Er ging von der Mutterlauge des Products aus Mercurisulfat und Aethylen aus, indem er diese ammoniakalisch machte und dann mit Bromkalium fällte. Sein Bromid stimmt der Analyse nach mit unserem Aethanolquecksilberbromid überein; da jedoch die zur Charakteristik nöthigen Angaben, auch der Schmelzpunkt fehlen, so können wir nicht wissen, ob Billmann's Bromid mit unserem Aethanolbromid identisch ist. Wahrscheinlich ist dies der Fall, denn aus Mercurisulfatlösung und Aethylen entsteht neben der schwer löslichen Aetherverbindung auch das leichter lösliche Aethanolsalz; Hr. Billmann hat sein Bromid aus der Mutterlauge isolirt und nicht aus dem Niederschlag, trotzdem wir angaben²⁾: »Zur Darstellung der Aetherquecksilbersalze geht man am besten aus von dem Niederschlage, der durch Aethylen aus einer möglichst schwach sauren, concentrirten Mercurisulfatlösung gefällt wird.«

Hr. Billmann hat nicht versucht, nach unserer Vorschrift das Aetherquecksilberbromid zu bereiten, und dennoch sieht er sich veranlasst, dessen Existenz zu bezweifeln. Noch auffallender aber ist das Folgende: Der von uns erhaltene Mercurisulfat-Aethylenniederschlag entspricht der Analysenformel $\text{C}_2\text{Hg}_4(\text{S}_2\text{O}_3)\text{O}_4\text{H}_{10}$, auf deren nähere Deutung wir ausdrücklich³⁾ verzichteten, da bei Quecksilbersulfatverbindungen wegen der Bibasicität der Schwefelsäure Complicationen hinzukommen, die bei den Halogensalzen wegfallen. Uns diene der aus Mercurisulfatlösung und Aethylen entstehende Niederschlag nur als bequemes Ausgangsmaterial⁴⁾ zur Herstellung der Aetherquecksilbersalze. Hr. Billmann hält sein gleichfalls aus Mercurisulfatlösung und Aethylen erhaltenes Präparat für Aethanolsulfat⁵⁾, $[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{Hg}]_2\text{SO}_4$; aber in seiner Analyse findet sich ein beträchtlicher Rechenfehler, denn Hr. Billmann hat für

¹⁾ Wir verwenden hier stets die Atomgewichte der von der Deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlichten Tabelle mit O = 16.00.

²⁾ Diese Berichte 33, 1351.

³⁾ Diese Berichte 33, 1351.

⁴⁾ S. 1351.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 1647.

$[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}]_3\text{SO}_4$ berechnet Hg 69.86, was ein Atomgewicht $\text{Hg} = 215.4$ voraussetzen würde. Der richtige Werth $\text{Hg} = 200.3$ ¹⁾ ergibt 68.29 pCt. Hg, also 1.57 pCt. weniger. Analytisch fand Hr. Biilmann 70.06 pCt. Hg, sodass zwischen seinem berechneten und seinem gefundenen Werthe eine Differenz = 0.20, zwischen dem richtigen berechneten und dem von ihm gefundenen aber eine Differenz = 1.77 pCt. besteht. Damit ist die von Hrn. Biilmann aufgestellte Formel durch seine eigene Analyse widerlegt.

Wir vermissen, dass Hr. Biilmann keine Verbrennung mit seinem Präparat vorgenommen hat, da unsere Analysenformel seiner Quecksilberbestimmung entspricht und nur eine Kohlenstoffbestimmung zwischen unserer und seiner Formel entscheiden lässt; denn

für $\text{C}_6\text{Hg}_4\text{S}_2\text{O}_{12}\text{H}_{10}$ von uns²⁾ angenommene Zusammensetzung:

Ber. C 6.82, Hg 70.34, SO_4 16.86, H 0.87;

für $[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}]_3\text{SO}_4$ von Biilmann angenommene Zusammensetzung:

Ber. C 8.17, Hg 68.29, SO_4 16.37.

Von Biilmann gef. » — , » 70.06, » 16.16.

Hr. Biilmann kann, ohne eine Kohlenstoffbestimmung auszuführen, nicht behaupten, dass er Aethanolsulfat in Händen hatte, seine eigene Quecksilberbestimmung beweist sogar, dass sein Präparat anders zusammengesetzt ist, als er berechnete.

Wir wollen nun einige Reactionen mittheilen, durch welche die Alkoholsalze sich von den Aethersalzen unterscheiden lassen.

Die alkalische Lösung der Aethanolsalze bleibt auf Zusatz von Jodkalium klar, die der Aethersalze giebt sofort einen weissen Niederschlag; dieser löst sich beim Kochen in der Alkalilauge auf und krystallisirt beim Erkalten als Jodid aus mit dem Schmp. 161° .

Die alkalische Lösung der Aethanolsalze giebt mit Schwefelkalium eine weisse Fällung, die sich in heisser Kalilauge auflöst. Die analoge, gleichfalls weisse Sulfidfällung aus einem Aethersalz löst sich auch in kochender Kalilauge nicht.

Die halogenfreie, alkalische Lösung eines Aethersalzes giebt zum Unterschied von den Aethanolsalzen beim Sättigen mit Kohlensäure ein unlösliches Carbonat.

Aus Allylkohol und Mercurisalzen erhielten wir früher³⁾ Allenverbindungen von der allgemeinen Formel $\text{X}\cdot\text{Hg}\cdot\text{C}_3\text{H}_5$, und daraus durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit Säure die Allylkoholquecksilbersalze $\text{X}\cdot\text{Hg}\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$.

¹⁾ Tabelle der Atomgewichte aus diesen Berichten.

²⁾ Diese Berichte 33, 1351.

³⁾ Diese Berichte 33, 1358—1364.

Hr. Biilmann¹⁾ konnte nur die Sauerstoff enthaltenden Salze der letzteren Formel herstellen und bezweifelt deswegen die Existenz der Allenverbindungen. Seine Versuche geschahen aber mit concentrirten Nitratlösungen und ohne Abkühlung, sodass ihm die Allenquecksilbersalze entgehen mussten. Wir werden hier durch unsere neuesten Versuche deren Existenz beweisen und dann eine neue, gleichfalls aus Allylalkohol erhaltene Klasse von Verbindungen, die Propylenglykolquecksilbersalze, beschreiben.

Aus einer Lösung von 100 g krystallisirtem Quecksilbernitrat, 70 g reiner Salpetersäure, 100 g Wasser und 8 g Allylalkohol scheiden sich nach kurzer Zeit bei Zimmertemperatur massenhaft weisse Krystalle ab, die nach dem Waschen mit 5-procentiger Salpetersäure im Vacuum getrocknet wurden. Die Analyse entsprach der Formel: $\text{NO}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$.

0.7959 g Sbst.: 0.5760 g HgS. — 0.5890 g Sbst.: 0.3950 g HgS.

Ber. Hg 62.79. Gef. Hg 62.39, 63.17.

Dies stimmt überein mit dem Resultat von Hrn. Biilmann, doch bietet diese Substanz nichts wesentlich Neues, denn wir haben schon früher²⁾ das analoge Chlorid, Bromid, Jodid und Carbonat hergestellt.

Lässt man Allylalkohol auf verdünntere Quecksilbernitratlösungen bei Zimmertemperatur einwirken, so entstehen weisse Krystallisationen, deren Quecksilbergehalt wesentlich höher liegt als der Formel $\text{NO}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ entspricht.

Verwendet wurde z. B. eine Lösung von 100 g krystallisirtem Quecksilbernitrat in 970 g Wasser und 40 g reiner Salpetersäure und davon die unten angegebenen Mengen bei 15–17° mit reinem Allylalkohol vom Sdp. 96–98° versetzt; die nach 48 Stdn. ausgeschiedenen Krystalle sahen einheitlich aus und wurden nach dem Waschen mit 5-procentiger Salpetersäure im Vacuum getrocknet.

| | | |
|---|---------------------|----------------|
| 100 ccm der Quecksilbernitratlösung mit | 4 ccm Allylalkohol: | 64.21 pCt. Hg. |
| 200 „ „ „ „ „ „ | 4 „ „ „ | : 64.36 „ „ |
| 70 „ 300 ccm Wasser mit | 4 „ „ „ | : 64.93 „ „ |

Daraus folgt, dass mit zunehmender Verdünnung der Quecksilbergehalt in den ausgeschiedenen Krystallisationen zunimmt, was auf den ersten Blick überraschend erscheint. Aber beim Vermischen von Allylalkohol mit der Mercurinitratlösung tritt bedeutende Erwärmung ein, und deren Betrag muss natürlich in concentrirten Lösungen grösser sein, als in verdünnten. Es war also anzunehmen, dass die Temperatur auf den Verlauf der Reaction einen sehr erheblichen Einfluss ausübt. Wir hatten unsere früher beschriebenen Versuche bei

¹⁾ Diese Berichte 33, 1641.

²⁾ Diese Berichte 33, 1361.

Winterkälte und mit verdünnteren Quecksilbernitratlösungen ausgeführt und sind deshalb zu einem anderen Resultate gelangt als Hr. Biilmann.

Neuerdings kühlten wir die Lösung vor dem Zusatz von Allylalkohol mit Eis bis 0° ab und hielten während der Dauer der Krystallisation (3–4 Tage) die Temperatur bei 0° .

Die ausgeschiedene, rasenförmige, aus centrischen Drusen bestehende Krystallisation wurde zerstoßen und mit kalter, 5-procentiger Salpetersäure gewaschen. Dies geschah in der Weise, dass ca. 3–5 g der Substanz 10-mal je 20 Minuten lang mit 100 ccm der Säure unter Umschütteln digerirt wurden, woraus hervorgeht, dass unsere Verbindung sehr schwer löslich ist, während Biilmann's »Allyloxydmercurinitrat¹⁾ in kaltem Wasser leicht löslich ist. Vor dem Analysiren wurde im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Von der vorhin erwähnten Lösung wurden 100 ccm mit 15 ccm Wasser und 3 ccm Allylalkohol (Sdp. $96-98^{\circ}$) versetzt: Analyse der vacuumtrocknen Krystalle²⁾:

0.2605 g Sbst.: 0.2000 g HgS. — 0.3764 g Sbst.: 17 ccm N (27° , 720 mm). —
0.2527 g Sbst.: 0.1950 g HgS. — 0.4475 g Sbst.: 0.3434 HgS.

$\text{NO}_3\text{HgC}_3\text{H}_3$. Ber. Hg 66.48, N 4.65.
Gef. » 66.17, 66.51, 66.14, » 4.71.

190 ccm mit 3 ccm Allylalkohol (Sdp. $96-98^{\circ}$) versetzt: Analyse der vacuumtrocknen Krystalle:

0.3172 g Sbst.: 0.2434 g HgS.

Gef. Hg 66.14.

Zur Quecksilberbestimmung wurde im bedeckten Becherglase mit 15-procentiger Salzsäure, 2 g Bromkalium und soviel Bromwasser erhitzt, dass vollkommene Lösung eintrat. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, erhitzt und wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt, filtrirt, gewaschen u. s. w.

Charakteristisch ist für diese quecksilberreicheren Krystalle des wasserfreien Nitrats $\text{NO}_3\text{HgC}_3\text{H}_3$, dass das Filtrat vom Schwefelquecksilber durch ein organisches Sulfid ziemlich stark gelb gefärbt erscheint, während bei dem Allylalkoholquecksilbernitrat die Filtrate farblos erscheinen.

Zur näheren Charakteristik unseres Nitrats 1. $\text{NO}_3\text{HgC}_3\text{H}_3$ diene der folgende Vergleich mit dem 2. Allylalkoholmercurisalz $\text{NO}_3\text{HgC}_3\text{H}_5\text{O}$:

1. (Also die Allenverbindung $\text{NO}_3\text{HgC}_3\text{H}_3$) in 10-procentiger Natronlauge bei Zimmertemperatur vollkommen klar löslich, was

¹⁾ Diese Berichte 33, 1644, 1650.

²⁾ Die früher loc. cit. 1359 mitgetheilte Analyse enthält auch die Kohlenstoffbestimmung mit 11.96 pCt. C.

nach Biilmann¹⁾ das Reinheitscriterium ist; mit 20-proc. Salzsäure 1 Minute lang gekocht: sehr viel weisser, ungelöster Rückstand; mit 6-procentiger Salzsäure 1 Minute lang gekocht, dann auf 15° abgekühlt, mit Schwefelwasserstoff versetzt: hellgraugelbe Fällung; mit stark verdünnter, schwefelsaurer Permanganatlösung (0.3 g Kaliumpermanganat auf 1 L und 10 ccm Schwefelsäure) bei 15° innerhalb 5 Minuten keine Entfärbung, nach 6 Stunden war Braunstein abgeschieden; mit sehr verdünnter Jodjodkaliumlösung bei 15° innerhalb 10 Minuten beim Schütteln nicht entfärbt.

2. (Also das Allylalkoholmercurisalz $\text{NO}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$) gab: mit 10-procentiger Natronlauge bei Zimmertemperatur klare Lösung; mit 20-procentiger Salzsäure 1 Minute lang gekocht vollkommene Lösung, kein Rückstand; mit 6-procentiger Salzsäure 1 Minute lang gekocht, dann auf 15° abgekühlt: mit Schwefelwasserstoff viel schwarzes Quecksilbersulfid; mit der Permanganatlösung von erwähnter Stärke bei 15° in 10 Minuten Entfärbung unter Braunsteinabscheidung.

Sehr verdünnte Jodjodkaliumlösung wurde in $\frac{1}{2}$ Minute entfärbt.

Daraus folgt, dass das wasserfreie Salz $\text{NO}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ noch beständiger ist, als das Allyloxydmercurinitrat, $\text{NO}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$. Ueber die Constitution der beiden Salze lässt sich zur Zeit noch nichts Bestimmtes mittheilen, doch halten wir es für wahrscheinlich, dass die hier gebrauchten einfachen Formeln zu verdoppeln seien. Es ist bekannt, dass Allylen sich polymerisiren lässt zu Mesitylen, und Allylalkohol kann theoretisch durch Wasserverlust Allylen liefern. Die auffallend grosse Beständigkeit unseres wasserfreien Nitrats $\text{NO}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ gegen Säuren und Oxydationsmittel, wie Jod und Permanganat, spricht zu Gunsten eines Mesitylenderivates. Wir hoffen, in einer späteren Mittheilung noch ausführlich über unsere Versuche zur Constitutionsaufklärung berichten zu können.

Die Propylenglykosalze, $\text{X} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$, sind viel weniger beständig und weit leichter löslich, als die vorhin erwähnten, wasserärmeren Verbindungen.

Zur Darstellung werden 100 g gelbes Quecksilberoxyd in 20-procentiger Salpetersäure gelöst; die Lösung versetzt man mit reiner, verdünnter Kalilauge, bis beim Umschütteln ein weisser Niederschlag von basischem Nitrat nicht mehr verschwindet. Nun lässt man Allylalkohol zutropfen; dieser löst beim Umrühren den Niederschlag so rasch wie eine Säure. Dann giebt man zu der klaren Lösung wieder Kalilauge bis zum bleibenden weissen Niederschlag, löst neuerdings mit einigen Tropfen Allylalkohol und führt mit dieser alternirenden Behandlung — unter zeitweiser Abkühlung durch Wasser von 10° — fort, bis gegen Ende der Reaction sich plötzlich ein dunkler Nieder-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1652.

schlag bildet. Dieser Punkt lässt sich in ca. 10 Minuten erreichen, die Flüssigkeit reagiert alsdann alkalisch. Diese Lösung verhält sich nun ganz anders als die alkalische Lösung der früher beschriebenen Allen- und Allyloxyd-Mercurisalze; aus Letzterer fielen mit Jodkalium und mit Cyankallium sofort die weissen Niederschläge von $J \cdot Hg \cdot C_3H_5O$ (Schmp. 271°) und von $CN \cdot Hg \cdot C_3H_5O$ heraus; Salzsäure fällt sofort das Chlorid $Cl \cdot Hg \cdot C_3H_5O$, das sich in überschüssiger, verdünnter Säure nicht löst; das entsprechende Bromid (Schmp. 251°) fiel aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Bromkalium und Einleiten von Kohlensäure heraus.

Die, wie vorhin angegeben, erhaltene Lösung zeigt keine dieser Reactionen. Die darin gelösten Propylenglykolquecksilbersalze wurden in folgender Weise isolirt.

Die aus 100 g Quecksilberoxyd bereitete Flüssigkeit wog 757 g und enthielt 95 g Quecksilberoxyd. Davon wurden 390 g mit 35 g Jodkalium (1 Hg auf 1 J) und 260 g, also der Rest, mit 25 g Bromkalium versetzt und die beiden Lösungen nach 24 Stdn. mit Kohlensäure gesättigt.

Aus der Jodidlösung fiel ein gelbes, zähes Oel heraus; dieses wurde im Scheidetrichter getrennt und wog 60 g. Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, hinterblieb eine krystallinische, von Quecksilbertröpfchen durchsetzte Masse.

Aus der Lösung in siedendem Benzol oder wasserfreiem Aether erhält man stark glänzende Krystalllamellen von schwacher Doppelbrechung. Da aber Aether und Benzol nur schwierig lösen, so wird man besser die mit etwas Kohle entfärbte Aceton- oder Alkohol-Lösung mit $\frac{1}{5}$ Volum Benzol versetzen und dann die klare Lösung im Vacuum langsam concentriren. Die weichen, zarten Krystallplättchen schmolzen bei ca. 80° .

$JHgC_3H_7O_2$. Ber. Hg 49.80, C 8.95, H 1.74.

Gef. » 49.11, » 8.50, » 1.93.

Die Quecksilberbestimmung geschah durch Destilliren der mit Kalk gemischten Substanz im Kohlensäurestrom.

Aus der vorhin erwähnten, mit Bromkalium versetzten, alkalischen Lösung fielen beim Sättigen mit Kohlensäure 2.5 g einer weissen Substanz; diese ist nicht einheitlich (58.54 Hg, 10.97 C, 1.82 H), man kann aber aus der mit Benzol versetzten Acetonlösung im Vacuum die Glykolverbindung krystallisirt erhalten. Die weissen Krystalle schmelzen bei schnellem Erhitzen bei $84-86^\circ$ und zersetzen sich bei 110° unter Gasentwicklung.

$Br \cdot Hg \cdot C_3H_7O_2$. Ber. Hg 56.42, Br 22.53, C 10.14, H 1.98.

Gef. » 56.36, » 22.79, » 10.73, » 2.31.

Weil dieses Bromid verhältnissmässig leicht löslich ist, so bleibt ein grosser Theil nach dem Sättigen mit Kohlensäure in der wäss-

rigen Flüssigkeit zurück; man kann diesen aus dem Abdampfungsrückstand durch heissen absoluten Alkohol zum Theil extrahiren oder das noch gelöste Salz mit Jodkalium als Jodid fällen.

Zum Vergleich seien hier die Reactionen der Propylenglykolverbindungen und der Allyloxydquecksilbersalze neben einander gestellt.

Das Bromid, $\text{Br.Hg.C}_3\text{H}_7\text{O}_2$, schmilzt bei $84 - 86^\circ$ und ist leicht löslich in Alkohol und in Aceton. Salzsäure zersetzt sehr schnell, die alkalische Lösung giebt mit Jodkalium und mit Cyankalium keine Fällung, mit Schwefelwasserstoff scheidet sich kein Sulfid aus. Das Bromid, $\text{Br.Hg.C}_3\text{H}_5\text{O}$, schmilzt bei 251° und ist in organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Verdünnte Salzsäure greift nicht an, die natron- oder kali-alkalische Lösung giebt mit Jodkalium eine weisse Fällung, die sich beim Kochen löst und beim Erkalten wieder ausfällt. Cyankalium und auch Schwefelwasserstoff fällen weisses Cyanid resp. Sulfid.

Salzsäure fällt die alkalische Lösung zum Chlorid, ohne im Ueberschuss wieder zu lösen.

Die analogen Jodide zeigen ähnliche Unterschiede wie die beschriebenen Bromide.

Das Glykoljodid, $\text{J.Hg.C}_3\text{H}_7\text{O}_2$, schmilzt bei ca. 80° , ist leicht löslich in Alkohol und in Aceton; Salzsäure und selbst Essigsäure zersetzen nach einigen Minuten unter Abscheidung von Quecksilberjodid. Die alkalische Lösung giebt mit Cyankalium keine Fällung.

Das Allyloxydjodid, $\text{J.Hg.C}_3\text{H}_5\text{O}$, schmilzt bei 271° , ist in organischen Lösungsmitteln fast unlöslich und erleidet durch 20-procent. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine sichtbare Veränderung. Kalilauge löst in der Kälte sehr wenig, in der Hitze aber beträchtlich, doch krystallisirt beim Erkalten das Jodid wieder aus. Die heisse, alkalische Lösung giebt mit Cyankalium sofort einen Cyanidniederschlag.

Die Glykolverbindungen, $\text{X.Hg.C}_3\text{H}_7\text{O}_2$, sind leicht löslich und leicht zersetzlich, weshalb wir vorläufig annehmen, dass sie ein durch die Mercurigruppe X Hg-substituirtes Propylenglykol darstellen. Die Allyloxyd- und die Allen-Quecksilbersalze: $\text{X.Hg.C}_3\text{H}_5\text{O}$ und $\text{X.Hg.C}_3\text{H}_3$, sind sehr beständig und schwer löslich; wahrscheinlich enthalten sie ein zweimal durch X.Hg-Gruppen substituirtes Polymerisations-, resp. Condensations-Product des Allylalkohols, und die hier gebrauchten Analysenformeln wären somit zu verdoppeln.

Wir werden versuchen, durch Abspaltung der Quecksilberatome die kohlenstoffhaltigen Stammsubstanzen zu isoliren, und hoffen, so die Constitution der aus Allylalkohol erhältlichen Quecksilberverbindungen klarstellen zu können.

489. M. Busch und Bruno Weiss:
Ueber *as*-Dibenzylhydrazine.

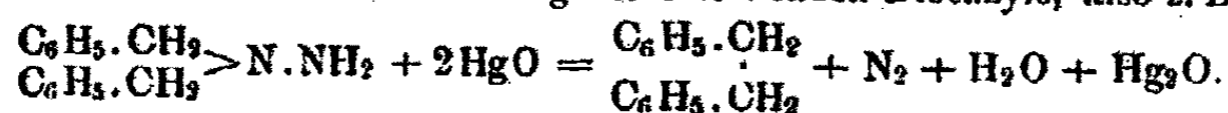
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. August.)

Es liegen bisher zwei Mittheilungen über die Einwirkung von Halogenalkyl auf Hydrazin, bzw. Hydrazinhydrat vor: während von Rothenburg¹⁾ auf diesem Wege alkylirte Hydrazine nicht erhielt, haben später Harries und Haga²⁾ gezeigt, dass Jodmethyl mit Hydrazinhydrat je nach den Versuchsbedingungen unter Bildung von Methylhydrazin, *as*-Dimethylhydrazin und Trimethylazoniumjodid reagirt, in keinem Falle also eine Methylierung des zweiten Stickstoffatoms erfolgt.

Gelegentlich einiger früherer Versuche, die im Anschluss an frühere Arbeiten³⁾ die Darstellung des *o*-Aminobenzylhydrazins bezweckten, hatte der Eine von uns seinerzeit die Beobachtung gemacht, dass die Reaction zwischen *o*-Nitrobenzylchlorid und Hydrazinhydrat zu einem Dinitrodibenzylhydrazin führte.

Bei den neuerdings in Gemeinschaft mit Hrn. Weiss wieder aufgenommenen Versuchen hat sich nun ergeben, dass sowohl Benzylchlorid wie *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid sich mit Hydrazin im Wesentlichen nur zu *as*-Dibenzylhydrazinen vereinigen. Diese Verbindungen verdienen insofern Interesse, als ihr Verhalten in einem Punkte wesentlich von demjenigen aller bisher bekannten, analogen Hydrazinderivate abweicht. Während die asymmetrisch disubstituirten Hydrazine bekanntlich u. a. dadurch gekennzeichnet sind, dass sie bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd Tetrazone liefern, geben die *as*-Dibenzylhydrazine in Berührung mit genanntem Oxydationsmittel quantitativ ihren Stickstoff ab unter Bildung der betreffenden Dibenzyle, also z. B.



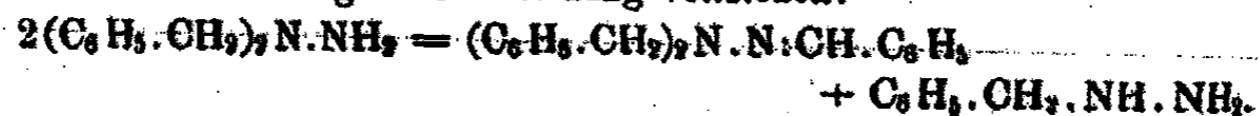
Wir lassen dahingestellt, ob das Tetrabenzyltetrazon dabei als intermediäres Product entsteht, jedenfalls haben wir ein solches nicht zu fassen vermocht. Die vorliegende Reaction schliesst also gleichzeitig eine Synthese von Kohlenwasserstoffen der Dibenzylreihe in sich; wie weit dieselbe eine allgemeinere Anwendung zulässt, sollen weitere Versuche darthun. — Im Uebrigen lehnen sich die Eigenschaften der fraglichen Dibenzylhydrazine ganz an diejenigen der anderen asymmetrischen disubstituirten Hydrazine an: sie geben mit Aldehyden glatt Hydrazone, mit salpetriger Säure Dibenzylnitrosamine.

¹⁾ Diese Berichte 26, 865. ²⁾ Diese Berichte 31, 56.

³⁾ Diese Berichte 27, 2897.

Der Versuch, andererseits aus dem Dibenzylnitrosamin nach der Fischer'schen Methode das Dibenzylhydrazin zurückzugewinnen, führte zu einem merkwürdigen Resultat: An Stelle des Dibenzylhydrazins erhielten wir bei der Reduction des Nitrosamins neben Dibenzylamin vorzugsweise Benzylidendibenzylhydrazon, $(C_6H_5.CH_2)_2.N.N:CH.C_6H_5$.

Dieser eigenartige Verlauf der Reaction konnte insoweit klar gestellt werden, als wir fanden, dass *as*-Dibenzylhydrazin unter dem Einfluss von Essigsäure ebenfalls in das fragliche Hydrazon übergeführt wird, demgemäss das Hydrazin zweifellos bei der Reduction als Zwischenproduct auftritt. Was schliesslich diese Umwandlung des Dibenzylhydrazins in das Hydrazon anbetrifft, so dürfte sich dieselbe wohl im Sinne folgender Gleichung vollziehen:



Dabei ist allerdings zu erwähnen, dass wir das bei solchem Process als Nebenproduct zu erwartende Benzylhydrazin bisher noch nicht isolirt haben. Bei der Reduction des *o*-Dinitrodibenzylnitrosamins resultirte ein analoges Reactionsproduct nicht; hier erhielten wir vielmehr einen Körper, der seiner Zusammensetzung nach eine Monacetylverbindung des Diaminodibenzylhydrazins, $(NH_2.C_6H_4.CH_2)_2N.NH.COCH_3$, darstellt.

Schliesslich haben wir in der Hoffnung, vielleicht auf einem Umwege zu monobenzylirten Hydrazinen zu gelangen, an Stelle des Hydrazinhydrats das leicht zugängliche Semicarbazid mit *o*-Nitrobenzylchlorid in Reaction gebracht; auch in diesem Falle wurden jedoch — in übrigens träge verlaufender Reaction — wiederum zwei Benzylreste aufgenommen, es resultirte in nennenswerther Menge nur das Dinitrodibenzylsemicarbazid, $(O_2N.C_6H_4.CH_2)_2N.NH.CO.NH_2$.

Experimentelles.

as-Dibenzylhydrazin, $(C_6H_5.CH_2)_2N.NH_2$.

Die Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydrazinhydrat ist bereits von von Rothenburg ¹⁾ studirt worden; er erhielt neben Hydrazinchlorhydrat Dibenzyl, Stilben und Toluol. Im Gegensatz zu diesem Befunde ergab sich bei unseren Versuchen der Hauptsache nach *as*-Dibenzylhydrazin als Reactionsproduct. Da wir unter sonst gleichen Bedingungen wie von Rothenburg die Reaction eingeleitet haben, so sind dessen Angaben vielleicht dadurch zu erklären, dass er mit Hydrazinhydrat als solchem gearbeitet hat, während wir die käufliche, 50-procentige, wässrige Lösung anwandten.

¹⁾ Diese Berichte 26, 867.

Zur Darstellung des Dibenzylhydrazins verfährt man wie folgt. Gleiche Gewichtstheile Hydrazinhydrat-Lösung und Benzylchlorid werden unter Zusatz der zur klaren Lösung erforderlichen Menge Alkohol (4–5-fache Volumen der Hydrazinlösung) eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, die Flüssigkeit auf etwa $\frac{1}{3}$ eingeeengt und alsdann zur Abscheidung des gebildeten Hydrazinchlorhydrats gut gekühlt. Nachdem das häufig zunächst ölig ausfallende Hydrazinsalz entfernt, wird die Flüssigkeit mit reichlich Wasser versetzt und das abgetrennte gelbliche Oel mit Aether aufgenommen. Aus der kurze Zeit über Pottasche getrockneten ätherischen Lösung wird dann der basische Bestandtheil des Reactionsproductes durch alkoholische Salzsäure ausgefällt¹⁾; auf diese Weise gewinnt man ein aus feinen, weissen Nadeln bestehendes Salz, das sich als das

Dibenzylhydrazindichlorhydrat, $(C_6H_5.CH_2)_2N.NH_2(HCl)_2$, erwies; dasselbe ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in warmem Alkohol; aus diesen Lösungen schießt es in glänzenden, weissen Nadeln an, die bei 200° schmelzen.

$C_{14}H_{16}N_2(HCl)_2$. Ber. Cl 24.91. Gef. Cl 25.08.

Das *as*-Dibenzylhydrazin wird aus der wässrigen Lösung des vorstehenden Salzes durch Alkali als wasserhelles, bald krystallinisch erstarrendes Oel gefällt; es ist in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich mit Ausnahme von Gasolin, aus dem es in schön ausgebildeten, sechsseitigen Säulen gewonnen werden kann. Schmp. 65° . Die Base reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

$C_{14}H_{16}N_2$. Ber. C 79.24, H 7.54, N 13.21.

Gef. » 79.07, » 7.71, » 13.17.

Die Reaction zwischen Hydrazinhydrat und Benzylchlorid geht auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und ist dann nach 24 Stunden vollendet. Ausbeute ca. 50 pCt. der berechneten Menge. Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Dibenzylhydrazins mit Natriumnitrit-Lösung im Ueberschuss, so fällt Dibenzylnitrosamin aus, dessen Eigenschaften mit den von F. Walder²⁾ für diese Verbindung angegebenen übereinstimmen. Mit Benzaldehyd vereinigt sich das Dibenzylhydrazin zum

Benzylidendibenzylhydrazon, $(C_6H_5.CH_2)_2N.N:CH.C_6H_5$.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben, spiessigen Gebilden oder Säulen, die bei 87° schmelzen; aus Gasolin erhält man schön ausgebildete, langgestreckte, sechsseitige Tafeln. Das Hydrazin

¹⁾ Das ätherische Filtrat hinterlässt beim Abdestilliren ein Oel, aus dem sich das unten beschriebene Benzylidenhydrazon isoliren liess; dasselbe ist jedenfalls aus dem Hydrazin unter dem Einfluss der Salzsäure entstanden.

²⁾ Diese Berichte 19, 3288.

ist leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, auch in Gasolin; von Alkohol wird es in der Kälte wenig, bei Siedetemperatur aber ebenfalls leicht aufgenommen. Bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäuren tritt Zerfall in die Componenten ein.

$C_{21}H_{20}N_2$. Ber. N 9.33. Gef. N 9.50.

Oxydation des Dibenzylhydrazins mit Quecksilberoxyd.

Fügt man zur Lösung des Dibenzylhydrazins in Alkohol — oder irgend einem der gebräuchlichen Solventien — Quecksilberoxyd, so beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort eine Gasentwicklung, die bei gelindem Erwärmen sehr lebhaft wird. Sobald die Reaction beendet war, wurden die Quecksilberoxyde entfernt und die Lösung zur Verdunstung gebracht; dabei kam ein Körper in weissen Nadeln vom Schmp. 52° zur Abscheidung, der sich als Dibenzyl erwies.

$C_{14}H_{14}$. Ber. C 92.30, H 7.69.

Gef. » 92.16, » 7.71.

Die vorliegende Reaction verläuft so glatt, dass sich mit Hilfe derselben der Stickstoff im Dibenzylhydrazin quantitativ bestimmen lässt. Wir haben einen diesbezüglichen Versuch in der Weise ausgeführt, dass wir die abgewogene Menge Substanz in Benzollösung in ein Kölbchen brachten, welches mit doppelt durchbohrtem Kork versehen war; durch die eine Oeffnung führte ein horizontal gebogenes, an einer Stelle bauchartig erweitertes Glasrohr, das mit einem Kohlensäureentwickler verbunden war; die zweite Durchbohrung trug einen Rückflusskühler, an den sich ein Azotometer anschloss. Sobald der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, lässt man das in der Erweiterung des Glasrohres befindliche Quecksilberoxyd langsam in die Flüssigkeit einfallen, erwärmt gelinde auf dem Wasserbade und treibt, nachdem die Gasentwicklung beendet ist, den Rest des Stickstoffs durch einen Kohlensäurestrom in das Azotometer über. Wir erhielten dabei folgende Zahlen:

0.1633 g. Sbst.: 19.9 ccm N (22° , 739 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.40.

Wie eingangs erwähnt wurde, haben wir auch die Darstellung des Dibenzylhydrazins durch

Reduction des Dibenzylnitrosamins

versucht.

10 g des in bekannter Weise aus Dibenzylamin gewonnenen Nitrosamins wurden in einer Mischung aus 100 g Alkohol und 50 g 50-procentiger Essigsäure fein suspendirt und diese Flüssigkeit in kleinen Portionen in eine Suspension von 60 g Zinkstaub in 50 g Alkohol eingetragen, sodass die Temperatur sich zwischen 15° und 20° bewegte. Nachdem die Flüssigkeit mehrere Stunden gestanden hatte, wurde Essigsäure hinzugefügt, so lange noch Temperatursteigerung

bemerkbar war, und alsdann die vom unveränderten Zink befreite und mit Wasser verdünnte Lösung zur Entfernung des Alkohols in einer Schale eingeeengt. Dabei kam ein gelbes, dickflüssiges Oel zur Abscheidung, das mit Aether aufgenommen wurde; die essigsaurer, wässrige Flüssigkeit wurde mit Alkali übersättigt und zur Extrahirung etwa vorhandenen basischen Products wieder mit Aether behandelt. Während dieser letzte ätherische Auszug nur Dibenzylamin enthielt, das leicht als salzsaures Salz isolirt und identificirt (Schmp. 256°) werden konnte, hinterliess die erst gewonnene ätherische Lösung nach dem Abdestilliren einen zähflüssigen Syrup, der, in Alkohol gelöst, bald eine reichliche Menge eines krystallinischen Productes lieferte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden daraus schwach gelbliche, spiessige Krystalle gewonnen, die bei 87° schmolzen. Die Analyse wies auf die Formel $C_{21}H_{20}N_2$ hin; der Körper zeigte also dieselbe Zusammensetzung, wie das oben beschriebene Dibenzylhydrazon des Benzaldehyds, und erwies sich thatsächlich identisch mit diesem.

$C_{21}H_{20}N_2$. Ber. C 84.00, H 6.66, N 9.33.
Gef. » 84.08, » 6.85, » 9.54.

Eine nach der Gefriermethode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung mit Benzol als Lösungsmittel ergab folgende Zahlen:

Ber. M 300. Gef. M 293, 291.

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Bildungsweise des Hydrazons wurde bereits darauf hingewiesen, dass der Körper sich auch direct aus dem Dibenzylhydrazin gewinnen lässt. Praktisch vollzieht sich diese Umwandlung unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bei der vorstehenden Reduction sich ergaben, und zwar dadurch, dass man die Base oder auch deren alkoholische Lösung einige Zeit mit Eisessig auf dem Wasserbad erwärmt und dann das Hydrazon mit Wasser ausfällt. Da wir im Hinblick auf die eingangs gegebene Bildungsgleichung Benzylhydrazin in der essigsaurer Flüssigkeit vermutheten, so wurde Letztere mit Alkali übersättigt und mit Aether extrahirt dieser Auszug lieferte mit Salzsäure ein krystallinischer Salz, das noch einen wesentlichen Antheil an Dibenzylhydrazinchlorhydrat besass, und aus dem vorläufig etwa vorhandenes Benzylhydrazin — möglicher Weise ist auch dessen Acetylverbindung entstanden — nicht isolirt werden konnte. Die Versuche sollen jedoch mit grösseren Mengen Material wiederholt werden. Neben den basischen Bestandtheilen enthielt die ätherische Lösung noch etwas Dibenzylhydrazon.

o-Nitrobenzylchlorid und Hydrazin.

o-Nitrobenzylchlorid wird in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst, Hydrazinhydrat (50-procentige Lösung) im Ueberschuss zugegeben und die Lösung zwei Tage im Dunkeln sich selbst überlassen.

Nach dieser Zeit wird das in den charakteristischen, schönen, langen Nadeln ausgeschiedene Hydrazinchlorhydrat abfiltrirt und das Filtrat auf etwa ein Drittel eingeeengt.

Zur Entfernung nicht basischer Bestandtheile wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt, aladaun wieder neutralisirt und nun das abgeschiedene basische Reactionsproduct gleichfalls mit Aether aufgenommen. Die erst gewonnene ätherische Lösung enthält ein orangefarbiges, dickflüssiges Oel, aus dem durch Behandeln mit Chloroform-Alkohol ein in orange gelben, kleinen Prismen krystallisirender Körper in relativ geringer Menge isolirt werden konnte; derselbe schmilzt bei 180—181°, ist leicht löslich in Chloroform, ferner ziemlich leicht in Aether und Benzol, schwer in Alkohol. Der Analyse zu Folge dürfte Trinitrotribenzylhydrazin, $(\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, vorliegen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_6$. Ber. N 16.01. Gef. N 15.89.

Der in zweiter Linie aus der alkalischen Flüssigkeit erhaltene Auszug hinterlässt beim Verdunsten des Aethers *as-o*-Dinitrodibenzylhydrazin, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$, als gelbe Krystallmasse, aus der die Base durch ein- bis zwei-maliges Umkrystallisiren analysenrein gewonnen wird. Gelbliche Nadeln, die bei 94—95° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Aether. Die Ausbente beträgt nur etwa 30 pCt. der berechneten Menge.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. C 55.62, H 4.63, N 18.54.
Gef. » 55.72, » 5.07, » 18.35.

Aus der alkoholischen Lösung der Base wird durch alkoholische Salzsäure das Chlorhydrat in weissen Nadelchen zur Abscheidung gebracht. Das Salz dissociirt in Wasser und färbt sich beim Liegen an der Luft bald gelb bis braun. Versetzt man die salzsaure, alkoholische Lösung mit Platinechlorid-Lösung und fügt Wasser bis zur Trübung hinzu, so fällt nach einiger Zeit das Platindoppelsalz, $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_6$, in gelben Nadeln nieder, die bei 142° schmelzen.

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_8\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 19.21. Gef. Pt 19.21.

Wird die verdünnte alkoholische Lösung des Dinitrodibenzylhydrazins mit überschüssiger Salzsäure und der entsprechenden Menge Natriumnitrit versetzt, so resultirt *o*-Dinitrodibenzylnitrosamin, das zum Theil direct, der Rest auf Zusatz von Wasser abgeschieden wird; es krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen, weissen Nadeln, die sich am Licht bald gelb färben. Der Schmelzpunkt wurde bei 126—127° gefunden, während Gabriel und Jansen¹⁾ 120° angaben.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3093.

Ein nach den Angaben der genannten Forscher aus *o*-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Ammoniak dargestelltes Präparat schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls bei 126—127°, zeigt auch im Uebrigen dieselben Eigenschaften wie das aus unserem Hydrazin gewonnene Product.

Benzylidendi-*o*-nitrodibenzylhydrazon,
(O₂N.C₆H₄.CH₂)₂N.N:CH.C₆H₅.

Die Condensation des Dinitrodibenzylhydrazins mit Benzaldehyd vollzieht sich bei gelindem Erwärmen der Componenten auf dem Wasserbad; aus der in heissem, absolutem Alkohol gelösten Schmelze erhielten wir beim Erkalten gelbe Säulchen, die bei 115—116° schmelzen. Der Körper ist in Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Benzaldehyd abgespalten.

C₃₁H₁₈N₄O₄. Ber. C 64.61, H 4.61, N 14.37.
Gef. » 64.57, » 4.84, » 14.78.

Formyl-di-*o*-nitrodibenzylhydrazin,
(O₂N.C₆H₄.CH₂)₂N.NH.CHO.

Die Formylirung des Dinitrodibenzylhydrazins erfolgt glatt, wenn man die Base ca. 1 Std. mit Ameisensäure kocht. Die Formylverbindung wird durch Wasser zur Abscheidung gebracht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse Nadeln, die erst nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 156° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

C₁₅H₁₄N₄O₅. Ber. C 54.54, H 4.24, N 16.99.
Gef. » 54.54, » 4.49, » 17.14.

Durch Essigsäureanhydrid wird das Hydrazin in Diacetyldinitrodibenzylhydrazin, (O₂N.C₆H₄.CH₂)₂N.N(COCH₃)₂, übergeführt. Man kocht die Base kurze Zeit mit Anhydrid auf, zerstört Letzteres durch Wasser und fügt zu der Flüssigkeit Alkohol bis zur klaren Lösung; die Acetylverbindung setzt sich dann beim Erkalten gleich in hübschen, gelblichen Prismen oder Säulchen ab. Schmp. 125—126°.

C₁₈H₁₈N₄O₆. Ber. C 55.95, H 4.66, N 14.50.
Gef. » 55.81, » 4.66, » 14.56.

Reduction des Dinitrodibenzylhydrazins. Die Reduction wurde mit Zinkstaub und Eisessig bei einer Temperatur von 30—35° ausgeführt. Nachdem der in grossem Ueberschuss angewandte Zinkstaub eingetragen, ist die ursprünglich gelbe Lösung farblos geworden; die Flüssigkeit, die man während der Operation zur Lösung des ausgeschiedenen Zinkacetats zweckmässig mit etwas Wasser verdünnt,

wird dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Natronlauge übersättigt und das Reduc-tionsproduct mit heissem Benzol aufgenommen. Aus dieser Lösung, die noch kurze Zeit mit Pottasche getrocknet wird, fallen beim Einengen glänzende, weisse Blättchen, bei langsamem Erkalten derbe, wasser-helle Blätter aus, die bei 153–154° schmelzen. Leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Benzol und sehr schwer in Aether. — Der Körper besitzt ausgesprochen basische Natur, er löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, jedoch konnten wir weder ein Chlorhydrat, noch ein Platinsalz in gut krystallisirter Form gewinnen.

Der Analyse zu Folge liegt in dem Reduc-tionsproduct das Acetyl-*o*-diaminodibenzylhydrazin, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$, vor; das intermediär entstehende Diaminodibenzylhydrazin wird dar-nach also unter den Bedingungen der Reduc-tion gleich acetylirt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}$. Ber. C 67.60, H 7.04, N 19.71.
Gef. » 67.49, » 7.04, » 19.40.

Durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure giebt sich die frag-liche Verbindung als primäre Base zu erkennen; sie liefert ein Diazo-niumsalz, das mit β -Naphthol kuppelt, wobei ein schön rother Azofarb-stoff resultirt.

Der Versuch, durch Abspaltung der Acetylgruppe zum Diamino-dibenzylhydrazin zu gelangen, führte nicht zum gewünschten Resultat, wenigstens haben wir die gesuchte Base nicht isoliren können. Durch zweistündiges Kochen mit 10-procentiger Schwefelsäure erhielten wir ein Oel, das Febling'sche Lösung reducirte und mit Quecksilberoxyd Stickstoff entwickelte, aller Wahrscheinlichkeit nach also das Hydrazin enthält, jedoch konnten wir die Base weder als solche, noch in Form von Salzen rein gewinnen.

Das Acetyldiaminodibenzylhydrazin reagirt mit Essigsäureanhydrid unter lebhafter Erwärmung; dabei entsteht ein Triacetyldiamino-dibenzylhydrazin, dem wahrscheinlich die Formel $(\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ zukommt.

Dieses Product wird aus der zur Vollendung der Reaction auf-gekochten Anhydrid-Lösung durch Wasser zur Abscheidung gebracht und aus Alkohol-Gasolin in weissen Blättchen vom Schmp. 239° er-halten. Der Körper besitzt noch basische Eigenschaften; er ist ziem-lich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether, Benzol und Wasser und fast unlöslich in Gasolin.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_3$. Ber. N 15.22. Gef. N 15.24.

Das Acetyldiaminodibenzylhydrazin entsteht auch bei der Reduc-tion des oben beschriebenen Diacetylnitrodibenzylhydrazins mit Eis-essig und Zinkstaub, sowie endlich bei der

Reduction des *o*-Dinitrodibenzylnitrosamins. Das aus *o*-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Ammoniak dargestellte Nitrosamin wurde in der gleichen Weise wie das Dibenzylnitrosamin mit Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 15–20° reducirt. Das Reductionsproduct wurde, nachdem der Zinkstaub entfernt und die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt war, wieder mit heissem Benzol aufgenommen und auf diese Weise ein Körper erhalten, der, wie gesagt, mit dem oben beschriebenen Acetyldiaminodibenzylhydrazin sich identisch erwies.

Oxydation des *o*-Dinitrodibenzylhydrazins mit Quecksilberoxyd. Die Base wird in Chloroform gelöst und nach und nach Quecksilberoxyd hinzugegeben, bis die anfangs ziemlich heftige Gasentwicklung beendet ist. Lässt man dann die von den Oxyden des Quecksilbers befreite Lösung nach Zusatz von etwas Alkohol langsam verdunsten, so krystallisirt das *o*-Dinitrodibenzyl,



in schönen, grossen Prismen oder Tafeln von gelber Farbe aus. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Schmp. 122°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.80.

Gef. » 61.42, » 4.62, » 10.46.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol:

Ber. M = 272. Gef. M = 264.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man leicht das bereits von J. Thiele und O. Holzinger¹⁾ aus Diaminostilben dargestellte



Eine alkoholische Lösung des Nitrokörpers (1 g) wurde in kleinen Portionen in eine erwärmte Mischung von 5 g Zinn und 20 ccm concentrirter Salzsäure eingegossen und noch eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Alkohol zum grössten Theil verjagt war. Alsdann wurde mit Wasser verdünnt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, die Base aus der salzsauren Lösung mit Alkali gefällt und mit Aether aufgenommen. Das beim Abdestilliren des Aethers bleibende gelbe Oel wurde in etwas absolutem Alkohol gelöst und durch Salzsäure das Chlorhydrat der Aminbase gefällt. Dasselbe ist in Wasser ziemlich schwer löslich, namentlich in salzsäurehaltigem, und krystallisirt daraus in feinen, durchsichtigen Nadeln, die bei 280° sublimiren. Thiele und Holzinger geben an, dass das Salz über 270° noch nicht geschmolzen war. Zur Analyse wurde

¹⁾ Ann. d. Chem. 305, 96.

das Salz bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; es lieferte dann bei der Stickstoff-Bestimmung die dem Diaminodibenzylchlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2(HCl)_2$, entsprechenden Zahlen:

Ber. N 9.82. Gef. N 9.76.

Schliesslich haben wir noch die zugehörige Base (Schmp. 68°) und die Dibenzoyl-Verbindung derselben (Schmp. 252°) dargestellt und bei beiden die von Thiele und Holzinger angegebenen Eigenschaften constatiren können.

p-Dinitrodibenzylhydrazin, $(O_2N.C_6H_4.CH_2)_2N.NH_2$,
aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Hydrazinhydrat.

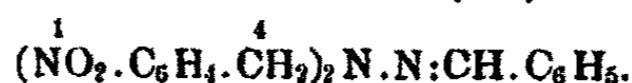
Chlorid und überschüssiges Hydrazinhydrat (in 50-procentiger Lösung) lässt man in der zur Lösung hinreichenden Quantität Alkohol 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit ist die Umsetzung vollendet und salzsaures Hydrazin in langen Nadeln auskrystallisirt. Die von dem Salz abgossene Lösung wird auf etwa ein Drittel eingeeengt, worauf beim Erkalten ein gelbes Product ausfällt; dasselbe wird aus Alkohol in gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln gewonnen, die bei 137—138° schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht ferner in Eisessig und warmem Benzol, schwer in Alkohol und Aether.

$C_{14}H_{14}N_4O_4$. Ber. N 18.54. Gef. N 18.61.

Das salzsaure Salz dieses Hydrazins fällt aus Alkohol in gelblichen Nadelchen aus, die bei 242° schmelzen.

Salpetrige Säure liefert ein Nitrosamin, das nicht näher untersucht wurde. Mit Benzaldehyd vereinigt sich die Base leicht zum

Benzylidendinitrodibenzylhydrazon,



Gelbe, kleine Säulen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 170° schmolzen. Der Körper ist leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Aether und Alkohol.

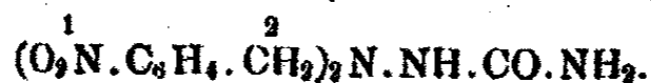
$C_{21}H_{18}N_4O_4$. Ber. N 14.36. Gef. N 14.43.

Die Oxydation des *p*-Dinitrodibenzylhydrazins mit Quecksilberoxyd führt in derselben Weise wie bei der entsprechenden Orthoverbindung zum *p*-Dinitrodibenzyl und verläuft ebenso leicht und glatt wie dort. Wir erhielten dieses Dibenzylderivat in feinen gelblichen Nadeln, die bei 179° schmolzen und auch im Uebrigen die Eigenschaften des schon lange bekannten *p*-Dinitrodibenzyls besaßen.

Schliesslich haben wir, um zu prüfen, ob bei einem Säurehydrazid auch gleichzeitig beide Wasserstoffatome der einen Aminogruppe

durch Benzylreste ersetzt werden, noch *o*-Nitrobenzylchlorid auf Semicarbazid zur Einwirkung gebracht. Thatsächlich entsteht auch in diesem Falle vorwiegend das

o-Dinitrodibenzylsemicarbazid,



Die Reaction zwischen *o*-Nitrobenzylchlorid und Semicarbazid verläuft relativ langsam; der Process war erst beendet, nachdem die alkoholische Lösung der Componenten (1 Mol. Chlorid mit 3 Mol. Semicarbazid) 12 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt worden waren. Im Rohr hatte sich nach dem Erkalten eine reichliche Menge grünlicher, derber Nadeln ausgeschieden; aus dem Filtrat wurde durch Wasser noch ein basisches Oel gefällt, dessen Quantität jedoch so gering war, dass von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden musste. Das erstgenannte, krystallisirte Product wird von den gebräuchlichen Solventien sehr schwer aufgenommen, am leichtesten noch von siedendem Eisessig, aus dem es — namentlich auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser — in farblosen Prismen zur Abscheidung kommt. Schmp. 234°.

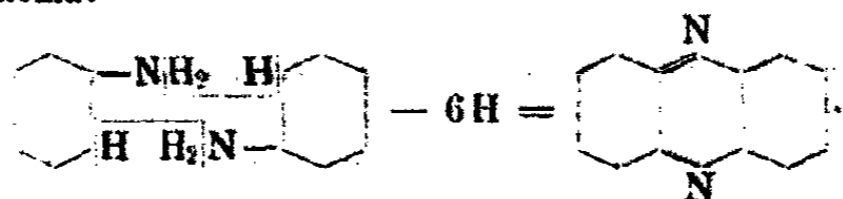
$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_5$. Ber. C 52.17, H 4.35, N 20.29.

Gef. » 52.26, » 4.48, » 20.27.

440. W. Meigen und W. Normann: Ueber die Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf primäre aromatische Amine.

(Eingegangen am 13. August.)

Im Jahre 1892 erhielten die HHrn. Claus und Jaeck durch Einwirkung von Chlorkalk auf β -Naphtylamin das bereits von Laurent¹⁾ dargestellte α -(α, β)-Naphtazin. Hiermit schien eine einfache und bequeme Methode zur Darstellung von Azinen aus primären aromatischen Aminen gefunden zu sein, aus welchem Grunde die Entdecker das neue Verfahren unter Patentschutz²⁾ stellten. Die Reaction besteht in einer Oxydation des Amins durch den Chlorkalk nach folgendem Schema:



Von den in der Patentschrift beschriebenen Reactionsproducten konnte mit Sicherheit aber nur das aus β -Naphtylamin als Azin er-

¹⁾ Laurent, Ann. chim. phys. 9, 384.

²⁾ D. R. P. No. 78748 vom 16. Aug. 1892.

kannt werden, die übrigen waren mit Ausnahme des aus dem *m*-Nitroanilin gewonnenen überhaupt nicht in reinem Zustand erhalten worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Claus arbeitete nun der Eine von uns zunächst einmal eine brauchbare Methode zur Reindarstellung der betreffenden Verbindungen aus. Anilin und Toluidin wurden hierbei als zu der Reaction ungeeignet befunden, weil sie stets nur schwarze, mehr oder weniger verharzte Massen ergaben; aus denen nichts Krystallisirbares erhalten werden konnte. Die drei Nitroaniline lieferten jedoch schliesslich reine Verbindungen.

Da aber alle Versuche misslangen, den Azincharakter der erhaltenen Verbindungen durch Ersetzung der Nitrogruppen durch Wasserstoff, d. h. also durch Darstellung des einfachen Phenazins aus den Dinitrophenazinen zu beweisen, stiegen uns Zweifel auf, ob wir es hier überhaupt mit Azinen zu thun hatten.

Schon früher waren von Schmitt¹⁾ durch Einwirkung von Chlorkalk auf primäre Amine — auch auf Anilin und Toluidin — in von der unsrigen abweichender Versuchsausführung Azo-Verbindungen erhalten worden; es war daher nicht ausgeschlossen, dass auch die von Claus und Jaeck und von uns dargestellten Verbindungen Dinitroazoverbindungen waren, trotz des von Claus und Jaeck für das Naphtazin erbrachten Beweises. Dinitroazobenzole waren aber bereits von Janovski²⁾ dargestellt worden. Von diesen stimmt das *p*-Dinitroazobenzol mit der von uns aus dem *p*-Nitroanilin erhaltenen Verbindung überein, während die aus dem *m*-Nitroanilin gewonnene von dem *m*-Dinitroazobenzol Janovski's völlig verschieden ist. Einen sicheren Anhalt für die Constitutionen der vorliegenden Verbindungen konnte uns also eine Vergleichung mit denen Janovski's nicht oder nur theilweise geben. Wir mussten daher einen solchen auf einem anderen Wege suchen.

Am meisten Beweiskraft musste die Darstellung entweder des Phenazins oder des Azobenzols aus unseren Producten haben. Wie schon erwähnt, waren aber dahin zielende Versuche mit den Nitroverbindungen gescheitert: es entstanden immer nur braune Farbstoffe. Um die Umwandlung aber dennoch durchzuführen, stellten wir aus den Bromanilinen in ganz gleicher Weise die den Nitroverbindungen entsprechenden Bromproducte dar. Wurden diese in alkoholischer Kalilauge gelöst und mit Zinkstaub gekocht, so färbte sich die filtrirte, farblose Lösung an der Luft bald gelb und gab beim Eindampfen die charakteristischen Krystalle des Azobenzols vom Schmp. 68°.

Zunächst war hierdurch einwandfrei festgestellt, dass wenigstens die aus den Bromanilinen entstehenden Producte keine Azine, sondern

¹⁾ Schmitt, Journ. f. prakt. Chem. (2) 8, 2 (1873) u. 18, 195 (1878).

²⁾ Janovski, Wiener Monatshefte 7, 130.

Azoverbindungen sind, während dies eben dadurch für die entsprechenden Nitroverbindungen höchst wahrscheinlich gemacht war. Ein Vergleich der aus ihnen erhaltenen Reductionsproducte mit den entsprechenden Phenylendiaminen ergab dann auch, wie zu erwarten war, völlige Uebereinstimmung.

Hierdurch ist bewiesen, dass die Ansicht von Claus und Jaeck, dass durch Einwirkung von Chlorkalk auf primäre aromatische Amine Azine entstehen, für Anilin und seine Derivate nicht zutrifft.

Es blieb jetzt noch der Widerspruch mit den Angaben Janovski's über das *m*-Dinitroazobenzol zu lösen. Eine Wiederholung seiner Versuche zeigte, dass er sich über das vermeintlich ölige *m*-Dinitroazobenzol völlig im Irrthum befunden hat, wie dies inzwischen auch von Werner und Stiasny¹⁾ bestätigt wurde.

War mithin festgestellt, dass aus den Substitutionsproducten des Anilins unter den gleichen Umständen Azoverbindungen entstehen, unter denen das β -Naphthylamin ein Azin giebt, so schien es von Interesse, zu untersuchen, wie sich andere primäre Amine in dieser Hinsicht verhalten. Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, *p*-Xylidin, Sulfanilsäure, Dibromsulfanilsäure und *o*-Nitro-*p*-toluidin ergaben die entsprechenden Azoverbindungen, β -Naphthylamin und (2,6)- β -Naphthylaminsulfonsäure dagegen Naphtazin, bezw. Naphtazindisulfonsäure, während aus α -Naphthylamin und seinen Sulfonsäuren überhaupt kein krystallisirtes Product erhalten werden konnte. Bei dem *o*-Nitro-*p*-Toluidin entsteht in geringer Menge ein Nebenproduct, das vielleicht ein Nitrotolazin darstellt; bei keiner der übrigen Verbindungen gelang es uns, trotz eifrigen Suchens, ein ähnliches Nebenproduct aufzufinden. Versuche mit Aminen, denen anders constituirte Ringe zu Grunde liegen, sind im Gange und lassen schon jetzt eine gewisse Gesetzmässigkeit in der Bildung von Azinen oder Azoverbindungen erkennen.

Experimentelles.

Während wir anfangs den Chlorkalk (3 Mol. auf 2 Mol. Amin) nach der Patentvorschrift allmählich zu dem mit Wasser zu einem dicken Brei verriebenen Amin unter schwachem Erwärmen zufügten, wobei bei den Nitroverbindungen ein die Augen heftig angreifendes Gas auftrat, ersetzten wir später den Chlorkalk mit Vortheil durch

¹⁾ Werner und Stiasny, diese Berichte 32, 3256. Vorliegende Arbeit wurde theils 1895/96, theils 1898/99 ausgeführt und bereits im August vorigen Jahres abgeschlossen, konnte aber besonderer Umstände halber erst jetzt veröffentlicht werden. Auf die Arbeit von Klingor und Zuurdeeg (Ann. d. Chem. 255, 310), die uns entgangen war, sind wir erst durch die Veröffentlichung von Werner und Stiasny aufmerksam gemacht worden.

eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, die wir auf die salzsauren Amine einwirken liessen. Durch Controllversuche überzeugten wir uns, dass die Reaction in allen Fällen in ganz gleicher Weise verläuft. Auch bei diesem Verfahren trat bei den Nitroverbindungen das erwähnte stechend riechende Gas auf, das aber jetzt wegen der bequemerer Arbeitsweise weniger lästig wurde. Bei den Bromderivaten und den nicht substituirten Homologen des Anilins trat statt dessen ein starker Geruch nach Carbylamin auf; nur beim *o*-Toluidin entstand Blausäure, die durch Ueberführen in Berlinerblau deutlich und reichlich nachgewiesen werden konnte.

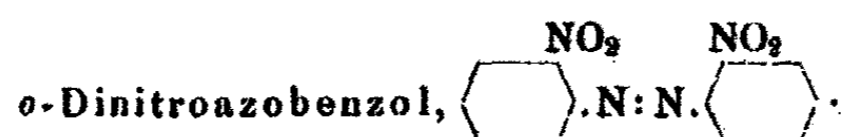
Bei den Nitroverbindungen führt folgende Methode, die in ähnlicher Weise bereits von Schmitt¹⁾ angewandt wurde, noch schneller zum Ziel, da sie reine Producte in fast quantitativer Ausbeute liefert: Die freie Base wird in Benzol gelöst und mit Hilfe eines Rührapparates etwa 1 Stunde lang mit überschüssiger Chlornatronlösung tüchtig durch einander gerührt. Das Ende der Reaction erkennt man durch Prüfung einer Probe der Benzollösung auf die Anwesenheit noch unveränderter Base durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure und Uebersättigen der salzsauren Lösung mit Lauge. Ob noch unterchlorigsaures Natrium im Ueberschuss vorhanden ist, erkennt man mit Lakmuspapier. Bringt man einen Tropfen der wässrigen Lösung darauf, so entsteht bei Anwesenheit von Chlornatron um den Tropfen herum durch Zersetzung des Farbstoffes ein weisser Ring. Nach beendeter Reaction braucht die Benzollösung nur concentrirt zu werden, um das Endproduct direct fast rein auskrystallisiren zu lassen.

Hat man nur in wässriger Lösung gearbeitet, so scheidet sich das Reactionsproduct zunächst in Flocken aus, die sich aber bald zu einem zähen Klumpen zusammenballen. Ist das Rohproduct sehr unrein, so löst man es am besten in Benzol und versetzt die Lösung mit Brom, wodurch ein grosser Theil der Verunreinigungen ausgefällt wird. Die mit Thierkohle gekochte und filtrirte Lösung wird eingedampft und der schmierige Rückstand auf eine gut aufsaugende Thon- oder Gyps-Platte gestrichen, die man je nach der Menge einen oder mehrere Tage unter einer Glasglocke in einer Benzolatmosphäre liegen lässt. Die harzartigen Verunreinigungen absorbiren gierig die Benzoldämpfe, werden dadurch flüssig und von der Platte aufgesaugt, während die gesuchte Verbindung als krystallinisches Pulver fast rein zurückbleibt und nur noch ein bis zwei Mal aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht.

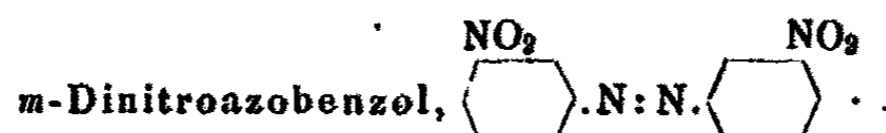
Hat man grössere Mengen des Rohproductes zu reinigen, verfährt man zweckmässig in anderer Weise. Man kocht dasselbe mit Alkohol, auf je 100 g etwa $\frac{1}{2}$ –1 L, auf und lässt erkalten. Die Alkohol-

¹⁾ Schmitt, Journ. f. prakt. Chem. (2) 8, 2 und 18, 195.

menge reicht zur vollständigen Lösung bei Weitem nicht aus; die Harze lösen sich in heissem Alkohol leichter als die reine Verbindung, scheiden sich aber beim Erkalten ziemlich vollständig wieder aus. Die Trennung der Krystalle vom Harze erfolgt hauptsächlich auf mechanischem Wege, indem sich in dem heissen Alkohol nach dem Aufrühren oder Aufkochen die specifisch schwereren Krystalle rascher zu Boden setzen als die leichteren geschmolzenen Harztröpfchen, die sich mit dem beim Erkalten aus der Lösung wieder ausscheidenden Harz zusammen auf dem am Boden liegenden Krystallpulver als eine zähe Haut ablagern, die leicht abgehoben und entfernt werden kann. Etwa von der Harzmasse mechanisch eingeschlossene Krystalle kann man wiedergewinnen, wenn man sie einige Zeit in der oben beschriebenen Weise auf einem Thonteller in einer Benzolatmosphäre liegen lässt. Das Auskochen wiederholt man mit derselben Alkoholmenge mehrere Male, löst dann die schon ziemlich reine Verbindung in Benzol, kocht mit Thierkohle, filtrirt und lässt auskrystallisiren.



Strohgelbe verfilzte Nadelchen. Schmp. 194—195°. Hält gewisse, das Krystallisiren verhindernde Verunreinigungen hartnäckig fest, von denen man es durch Behandeln mit wenig Aceton befreien kann.



Krystallisirt aus Benzol oder Aether in mehreren Millimeter langen, flach säulenförmigen, rothen Krystallen, die meist zu kleinen Drusen vereinigt sind. Aus Alkohol erhält man orangefarbene Blättchen oder Nadelchen. Schmp. 150—151° (Werner und Stiasny 153°¹⁾).

Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther, Eisessig u. s. w. Es lösen 100 Theile

| | bei 15° | beim Siedepunkt der gesättigten Lösung |
|-----------------|---------|--|
| Alkohol | 0.1 Th. | 2.2 Th. |
| Aether | 0.5 » | 0.8 » |
| Benzol | 3.8 » | 36.4 » |

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit braunrother Farbe leicht auf. Die Lösung zeigt eine geringe grünliche Fluorescenz. Beim Verdünnen mit Wasser fällt es unverändert wieder aus. Durch

¹⁾ Werner und Stiasny, diese Berichte 32, 3274.

Chromsäure wird es in essigsaurer Lösung in der Hitze leichter, in der Kälte schwerer angegriffen, in beiden Fällen aber vollständig verbrannt.

0.2088 g Sbst.: 38.0 ccm N (18°, 751 mm). — 0.2080 g Sbst.: 0.4094 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

C₁₂H₈N₄O₄. Ber. C 52.94, H 2.94, N 20.58.
Gef. » 53.7, » 2.7, » 21.0.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man leicht salzsaures

m-Phenylendiamin,

das sich beim Erkalten der heissen Lösung in farblosen Kryställchen abscheidet.



0.1644 g Sbst.: 0.2582 g AgCl.

C₆H₈N₂.2HCl. Ber. Cl 39.16. Gef. Cl 38.8.

Beim Versetzen der concentrirten, salzsauren Lösung des Phenylendiamins mit Platinchlorid fällt das Platindoppelsalz als krystallinischer Niederschlag aus. Goldgelbe, glänzende, säulenförmige Kryställchen.

0.0774 g Sbst.: 0.0287 g Pt. — 0.1427 g Sbst.: 0.2275 g AgCl. — 0.2411 g Sbst.: 0.1272 g CO₂, 0.0458 g H₂O.

C₆H₈N₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 37.63, Cl 41.09, C 13.91, H 1.95.
Gef. » 37.1, » 39.6, » 14.4, » 2.1.

p-Dinitroazobenzol, NO₂  .N:N.  NO₂.

Lange, dunkelrothe Nadeln. Schmp. 220° (Janovski 206°, Klinger und Zuurdeeg 216–220°, Werner und Stiasny 221–222°).

Es lösen 100 Theile

| | bei 15° | beim Siedepunkt der gesättigten Lösung |
|-----------------|---------|--|
| Alkohol | 0.2 Th. | 0.6 Th. |
| Aether | 0.3 » | 0.3 » |
| Benzol | 1.8 » | 5.2 » |

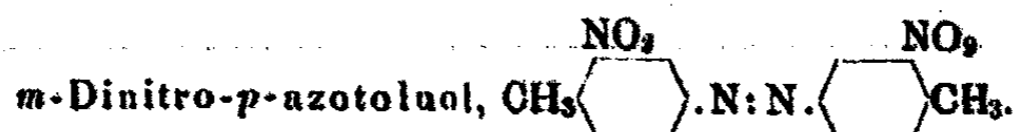
Theile *p*-Dinitroazobenzol.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt es unverändert wieder aus.

0.1983 g Sbst.: 34.8 ccm N (13°, 749 mm). — 0.2271 g Sbst.: 0.4488 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.2286 g Sbst.: 0.4428 g CO₂.

C₁₂H₈N₄O₄. Ber. C 52.94, H 2.94, N 20.58.
Gef. » 52.3, 53.3, » 2.6, —, » 20.7.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht es leicht in salzsaures *p*-Phenylendiamin über, das sich beim Erkalten in farblosen Blättchen abscheidet.

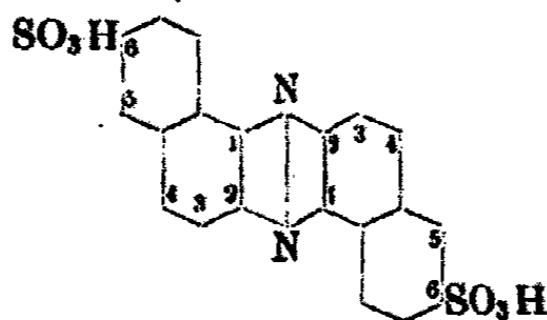


Krystallisirt aus Benzol in rothen Blättchen vom Schmp. 149°. 100 Theile Benzol lösen in der Kälte etwa 3 Theile, in der Siedehitze 30 Theile.

0,3741 g Sbst.: 60.05 ccm N (16.5°, 738 mm). — 0,6213 g Sbst.: 1,2817 g CO_2 , 0,2228 g H_2O . — 0,5952 g Sbst.: 1,2164 g CO_2 , 0,2214 g H_2O . — 0,4254 g Sbst.: 0,8732 g CO_2 , 0,1560 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. C 55.94, H 4.03, N 18.70.
Gef. » 56.3, 55.8, 56.0, » 4.0, 4.2, 4.1, » 18.2.

α -1-2-Naphtazin-6-6'-disulfosäure,



Das Natriumsalz dieser Verbindung erhält man durch Versetzen einer Lösung von β -naphthylamin-6-sulfonsaurem Natrium mit unterchlorigsaurem Natrium als fein krystallinisches, hell grüngelbes Pulver, das sich in Wasser mit hellgelber Farbe löst. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit der gleichen violetten Farbe, wie das α - β -Naphtazin selbst.

Die Sulfongruppen lassen sich weder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Sdp. 180°), noch durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr abspalten. Wohl aber gelingt dies durch Erhitzen des Salzes mit Zinkstaub, wodurch man allerdings nur in schlechter Ausbeute α - β -Naphtazin vom Schmp. 278° erhält.

Freiburg i/Br., August 1900.

441. Walther Borsche: Die Constitution der
Metapurpursäure.

(I. Mittheilung über die Einwirkung von Cyankalium auf
Dinitrophenole.)

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 5. Juli.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche unternahm ich ursprünglich in der Absicht, mich ihrer als Ausgangspunkt für die Erforschung der Constitution der Isopurpursäure zu bedienen. Die isopurpursäuren Salze entstehen bekanntlich bei der Behandlung von Pikrinsäure mit Cyanmetallen. Einer ähnlichen Reaction, die zu den Salzen der Metapurpursäure führt, lässt sich das 2,4-Dinitrophenol unterwerfen. Ich hoffte, bei den in diesem Fall zu erwartenden einfacheren Verhältnissen eher einen Einblick in den Verlauf der Reaction zu erhalten, als beim Trinitrophenol, und dann an der Hand der gewonnenen Erfahrungen mit grösserer Aussicht auf Erfolg die Untersuchung der Isopurpursäure beginnen zu können.

Inzwischen ist das Studium der Isopurpursäure von Nietzki und seinen Mitarbeitern mit vielverheissenden Ergebnissen in Angriff genommen worden. Ich werde daher von einer völligen Durchführung meiner früheren Pläne absehen und mich auf die Bearbeitung der Reaction zwischen zweifach nitrierten Phenolen und Cyankalium beschränken. Durch vorliegende Mittheilung möchte ich mir die Möglichkeit erhalten, meine Versuche in dieser Richtung ungestört zum Abschluss zu bringen.

Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf aromatische Dinitroverbindungen ist bereits von verschiedenen Seiten gearbeitet worden. Es hat sich ergeben, dass eine Reaction nur dann stattfindet, wenn die Nitrogruppen in Metastellung zu einander stehen. Ueber die bei der Reaction entstehenden Producte sind wir am genauesten unterrichtet bei dem *m*-Dinitrobenzol; Lobry de Bruyn¹⁾ fand, dass in diesem Falle ein Kernwasserstoffatom durch die Cyangruppe ersetzt und unter gleichzeitiger Abspaltung einer Nitrogruppe Nitrooxybenzonnitril,



gebildet wird²⁾.

¹⁾ Rec. trav. chim. 2, 205.

²⁾ Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Dinitronaphtalin vgl. Mühlhäuser, Ann. d. Chem. 141, 214.

Angaben über das Verhalten der Dinitrophenole gegen Cyan-
kalium liegen vor von Baeyer¹⁾, Pfeundler und Oppenheim²⁾
(Dinitrophenol) und Sommaruga³⁾ (Dinitrophenol, Dinitronaphtol).
Indessen ist von keinem der Genannten der Verlauf der Reaction
oder der Bau der dabei entstehenden Verbindungen aufgeklärt worden;
nicht einmal ihre atomistische Zusammensetzung ist bisher einwands-
frei festgestellt.

Als Ausgangsmaterial für meine Versuche diente mir zunächst
das 2,4-Dinitrophenol, resp. das daraus entstehende metapurpursäure
Kalium. Aber obgleich ich bei seiner Darstellung möglichst
genau nach den Angaben meiner Vorgänger verfahren bin,
habe ich trotz vieler Bemühungen nie ein Product der Zusammen-
setzung $C_6H_3KN_2O_4 + H_2O$ (Pfeundler und Oppenheim) oder
 $C_7H_4N_3O_4K$ (Sommaruga) erhalten; die von mir analytisch er-
mittelten Werthe stimmen vielmehr am besten auf die Formel
 $C_7H_3N_3O_4K + 2H_2O$. Danach würde die dem Salze zu Grunde
liegende Säure als Nitril einer Nitrosnitrooxybenzoesäure
 $(NO)(NO_2)(HO)C_6H_2.CN$ zu betrachten sein. Freilich schliessen die
Analysenresultate auch die Möglichkeit eines höheren Wasserstoffge-
haltes, entsprechend der Formel $C_7H_4N_3O_4K + 2H_2O$, nicht aus. Diese
wäre aber am einfachsten aufzulösen in $(NO_2)(HO)(NH.OH)C_6H_2.CN$;
die Metapurpursäure wäre also demnach ein Cyannitrooxy- β -phe-
nylhydroxylamin. Sie sollte dann bei der Behandlung mit sal-
petriger Säure unter geeigneten Bedingungen leicht in eine Nitroso-
verbindung überführbar sein. Versuche in dieser Richtung lehrten
nun, dass die salpetrige Säure nur als Oxydationsmittel wirkt; sie
führte das Kaliummetapurpurat ziemlich glatt in das bereits auf
anderem Wege von mir erhaltene Dinitrooxybenzonitrilkalium
über. Mir scheint deswegen, dass die Formel $C_7H_3N_3O_4K + 2H_2O$
für das Kaliummetapurpurat den Vorzug vor der um zwei Wasser-
stoffatome reicheren verdient. Vielleicht lässt sich diese Frage auch
analytisch durch Untersuchung einiger höherer Homologen der Meta-
purpursäure entscheiden.

Ich möchte nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass sich das
Kaliumisopurpurat wesentlich anders gegen salpetrige Säure verhält.
Nach den Beobachtungen von Nietzki und Petri⁴⁾ wird ein Wasser-
stoffatom darin leicht durch die Gruppe .NO ersetzt; die unbeständige,
einbasische Isopurpursäure geht dadurch in eine beständige, zwei-
basische Säure über, die sich chemisch wie ein Nitrosamin verhält.
Mir scheint sich daraus zu ergeben, dass in der Isopurpursäure

¹⁾ Jahresbericht 1859, 458.

²⁾ Zeitschr. für Chem. 1865, 469.

³⁾ Ann d. Chem. 157, 327.

⁴⁾ Diese Berichte 33, 1788.

ein Derivat des β -Phenylhydroxylamins vorliegt, dass sie ein Dicyan-dinitro-oxy- β -phenyl-hydroxylamin, $(\text{CN})_2(\text{NO})_2(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{OH}$, ist.

Bekanntlich lässt sich auch das β -Phenylhydroxylamin selbst leicht in eine beständige Nitrosoverbindung von stark sauren Eigenschaften überführen.

Alle Versuche, aus dem Kaliummetapurpurat die darin enthaltene Säure zu isoliren, blieben erfolglos, da sie, in Freiheit gesetzt, sofort unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden verharzt; ebenso wenig gelang es bisher, durch reducirende Agentien aus dem Salze charakterisirbare Derivate zu erhalten. Bessere Resultate erzielte ich bei der Anwendung von Oxydationsmitteln. Von den so dargestellten Körpern habe ich bisher eingehender eine durch ihre glatte Bildung und ihr grosses Krystallisationsvermögen ausgezeichnete Substanz untersucht. Ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten gemäss ist sie als Nitril einer Dinitrooxybenzoesäure aufzufassen. Damit ist bewiesen, dass bei der Entstehung des metapurpursäuren Kaliums ein Kernwasserstoffatom des Dinitrophenols durch die Cyangruppe ersetzt, und zugleich, dass die angegriffene Nitrogruppe jedenfalls nicht bis zur Amidogruppe reducirt worden ist.

Experimentelles.

Kaliummetapurpurat [Nitrosnitrooxybenzonitrilkalium, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}?$].

Bei der Darstellung dieses Salzes verfährt man, wie ich fand, am besten folgendermaassen:

24 g 2,4-Dinitrophenol werden mit 30 g gepulvertem Cyankalium gemischt, 40 ccm Wasser hinzugefügt und unter gutem Rühren einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Mischung eine dunkelrothe Farbe angenommen hat. Die Reaction beginnt dann plötzlich sehr lebhaft zu werden unter starker, freiwilliger Wärmeentwicklung; gleichzeitig entweicht reichlich Ammoniak. Man entfernt daher vom Wasserbade, setzt 60 ccm Wasser hinzu und mässigt den Verlauf der Reduction durch zeitweiliges Einstellen in kaltes Wasser. Nach dem Abkühlen bildet das Reactionsproduct einen steifen Brei. Man saugt es scharf ab, wäscht mit wenig Wasser nach und reinigt durch Umkrystallisiren aus 1-procentiger, heisser Cyankaliumlösung. Die Ausbeute an krystallisirtem Kaliummetapurpurat beträgt etwa 20 g.

Das metapurpursäure Kalium bildet glänzende, dunkelrothe Krystallnadeln, ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Aceton. Die Lösung des Salzes in Eisessig ist sehr unbeständig; schon nach wenigen Augenblicken geht ihre ursprünglich prachtvoll blaustichig rothe Farbe in ein schmutziges Braun

über. Die wässrige Lösung ist gelbstichig roth gefärbt und bei gewöhnlicher Temperatur durchaus haltbar. Beim Erwärmen auf höhere Temperaturen zersetzt sie sich schnell unter Abscheidung eines dunkelbraunen Schlammes. Der Zerfall kann durch Zusatz von Cyankalium indessen völlig verhindert werden.

Versetzt man eine in der Kälte bereitete Metapurpuratlösung mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickeln sich Stickoxyde, gleichzeitig entstehen reichliche Mengen harziger Producte. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Einengen ziemlich reines Dinitrooxybenzonitril ab (etwa 0.2 g aus 1 g Kaliumsalz).

Im Capillarröhrchen lässt sich das Metapurpurat bis 250°, ohne sichtbare Veränderungen zu zeigen, erhitzen. Auf dem Platinblech schnell erhitzt, schmilzt es und verpufft dann plötzlich unter Feuererscheinung und starker Raumentwicklung. Die Dämpfe riechen nach Cyan und Stickoxyden.

Zur Analyse gelangte ein durch sechsmaliges Umkrystallisiren gereinigtes und mehrere Tage im Vacuum getrocknetes Präparat.

| | | O | C | H | N | K |
|------|-----------------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| Gef. | I | — | 31.87 | 2.76 | 16.28 | 13.94 |
| » | II | — | 31.90 | 2.56 | — | 13.71 |
| » | III | — | — | — | — | 13.99 |
| » | IV | — | — | — | — | 13.74 |
| Ber. | $C_7H_7N_3O_4K + 2H_2O$ | 35.95 | 31.43 | 2.26 | 15.76 | 14.64 |
| » | $C_7H_4N_3O_4K + 2H_2O$ | 35.64 | 31.20 | 2.99 | 15.64 | 14.53 |
| » | $C_8H_5N_4O_4K + H_2O^{1)}$ | 28.75 | 34.50 | 2.52 | 20.12 | 14.09 |
| » | $C_7H_4N_3O_4K^{2)}$ | 27.43 | 36.01 | 1.73 | 18.06 | 16.78 |

Ein nur einmal umkrystallisirtes Präparat ergab N 16.33, K 14.43, 14.01.

Es war also durch das wiederholte Umkrystallisiren keine Zersetzung eingetreten.

Dagegen wird das Metapurpurat bei längerem Erhitzen auf wenig über 100° allmählich verändert. Es färbt sich dunkelbraun und löst sich nicht mehr völlig klar in Cyankaliumlösung; die Lösung ist braunschwarz, verdünnt gelb gefärbt.

Eine abgewogene Menge wurde zwei Tage auf 110—120° erhitzt.

Gef. Gewichtsverlust 16.88 pCt.

Ber. für $C_7H_7N_3O_4K + 2H_2O$ 2 H_2O : 14.34 pCt.

Gef. C 37.92, H 2.10, N 16.61, K 15.37.

» » 37.97, » 2.02, » — » 15.54.

[Das im Vacuum getrocknete Präparat (cfr. oben) hatte enthalten C 31.88, H 2.66, N 16.28, K 13.84.]

¹⁾ Pfaundler.

²⁾ Sommaruga.

Uebrigens ist das Trocknen des Kaliummetapurpurates eine Operation, die nur mit Vorsicht und mit kleinen Substanzmengen vorgenommen werden darf; anderenfalls wird die spontane Zersetzung leicht so lebhaft, dass nach einiger Zeit heftige Explosionen eintreten: wenig über 0.5 g Salz genügte, um die gläserne Schale, in der es lag, und das deckende Uhrglas zu zerschmettern und die Decke des aus starkem Eisenblech gefertigten Trockenschrankes erheblich zu deformiren. Auch durch Befeuchten mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure zerfällt das Kaliummetapurpurat explosionsartig.

Eine ganze Reihe Versuche wurden angestellt, um zu sehen, ob nicht unter gewissen Bedingungen ein Product von anderer Zusammensetzung, als oben angegeben, entstände. Ich führe nur zwei davon an:

1. 6 g Dinitrophenol wurden in 100 ccm 50-procentigem Alkohol gelöst und die bis zum Sieden erhitzte Flüssigkeit mit einer Lösung von 8 g KCN in 50 ccm Wasser versetzt. Nach dem Erkalten wurde das auskrystallisirte Reductionsproduct durch Filtration von der stark nach Aethylcarbylamin riechenden Mutterlauge getrennt. Es glich nach dem Umkrystallisiren an Aussehen und Eigenschaften völlig dem nach der zuerst beschriebenen Methode dargestellten Präparat, mit dem es auch im Kaliumgehalt (13.69 pCt.) übereinstimmte.

2. In gleicher Weise wurden 12 g Dinitrophenol mit 24 g Cyankalium behandelt. Auch das so gewonnene Product erwies sich als identisch mit dem eingangs beschriebenen. Es enthielt 13.79 pCt. Kalium.

Dinitrooxybenzonitril, $C_6H_2(NO_2)_2(OH).CN$,

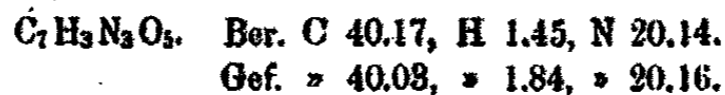
wurde zuerst erhalten bei der Oxydation von Kaliummetapurpurat mit verdünnter Salpetersäure; dieser Reaction bedient man sich auch am besten zur Darstellung grösserer Mengen.

Man trägt zu diesem Zweck das feingepulverte Kaliumsalz in kleinen Portionen unter gutem Umrühren in die Salpetersäure ein (auf 10 g 50 ccm Säure vom spec. Gew. 1.25); es wird allmählich unter Stickoxydentwicklung und ziemlich starker Erwärmung zu einer rothbraunen Flüssigkeit gelöst. Nach einiger Zeit beginnt das Oxydationsproduct sich in Krystallen abzuschneiden. Wenn ihre Menge nicht mehr zunimmt, verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt ab und krystallisirt einige Male aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1.1 um, zweckmässig unter Zusatz von etwas Thierkohle.

Das Dinitrooxybenzonitril ist ausserordentlich krystallisationsfähig. Es bildet glänzende, flache Nadeln von schwach gelber Farbe, die in Büscheln zusammenstehen und leicht eine Länge von mehreren Centimetern erreichen. Sorgfältig getrocknet, werden sie matt und schmelzen bei 125—126° (uncorr.). An der Luft liegend,

ziehen sie in gepulvertem Zustande leicht wieder Feuchtigkeit an. Beim Erwärmen mit Wasser verflüssigen sie sich zunächst und lösen sich dann bei höherer Temperatur mit intensiv gelber Farbe. Dagegen ist ihre Lösung in verdünnter Salpetersäure nur wenig gefärbt.

Ätzkalkalien nehmen das Nitril in der Wärme leicht mit dunkelrother Farbe auf; indess ist es aus der Lösung nicht unverändert wieder fällbar, es tritt vielmehr sofort partielle Verseifung ein.



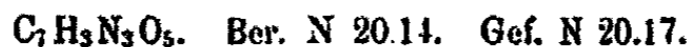
Dinitrooxybenzotralkalium entsteht beim Behandeln von Kaliummetapurpurat mit salpetriger Säure.

5 g Kaliummetapurpurat wurden in 400 ccm Wasser suspendirt, 2.2 g Natriumnitrit dazu gegeben und die Mischung auf 3° abgekühlt. Dann wurden innerhalb zwei Stunden 25 ccm 10-procentiger Essigsäure unter häufigem Umrühren eingetropft und das Ganze zwölf Stunden in den Eisschrank gestellt. Nach dieser Zeit war das Dinitrooxybenzotralkalium grossentheils auskrystallisirt; der Rest wurde durch Einengen des Filtrates auf dem Wasserbade gewonnen und Alles zusammen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser von reichlich entstandenen harzigen Nebenproducten befreit.

Dinitrooxybenzotralkalium krystallisirt in langen, gelben Nadeln, die zwei Moleküle Wasser enthalten und beim Erhitzen lebhaft verpuffen.



Durch verdünnte Salpetersäure wird daraus Dinitrooxybenzotralkalium in Freiheit gesetzt, das durch seine Eigenschaften, den Schmelzpunkt und Stickstoffgehalt identificirt wurde:



Besonders schön erhält man die Kaliumverbindung krystallisirt, wenn man reines Dinitrooxybenzotralkalium in mässig concentrirter, warmer Kaliumcarbonatlauge löst und allmählich erkalten lässt.

Ueber die Verseifungsproducte des Dinitrooxybenzotralkaliums und weitere Versuche in der in der Einleitung angedeuteten Richtung, hoffe ich in einiger Zeit berichten zu können.

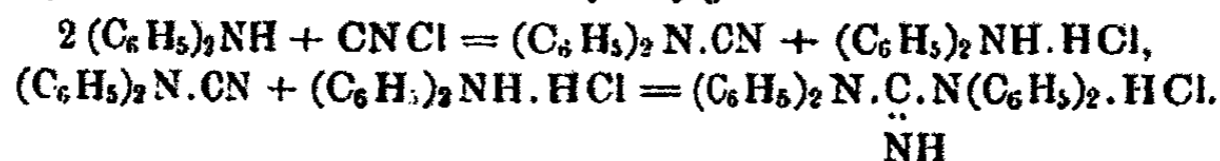
442. J. v. Braun: Darstellung einiger phenylirter Guanidine aus Diphenylecyanamid.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Cyanamide lassen sich bekanntlich durch Combination mit Aminen zur Darstellung von Guanidinen verwenden. Es erschien mir nicht ohne Interesse, das durch Einwirkung von Bromcyan auf Diphenylamin leicht zugängliche Diphenylecyanamid¹⁾ nach dieser Richtung zu untersuchen, und ich fand dabei, dass es sich recht gut zur Darstellung der verschiedensten Guanidinderivate eignet. Im Folgenden sei kurz sein Verhalten gegen salzsaures Diphenylamin, Anilin und Ammoniak angegeben.

Schon vor längerer Zeit hat Weith²⁾ gefunden, dass durch Einleiten von gasförmigem Chlorcyan in Diphenylamin bei 170° Tetraphenylguanidin gebildet wird. Die Reaction wurde von ihm so gedeutet, dass sich das Chlorcyan zunächst mit Diphenylamin zu salzsaurem Diphenylamin und Diphenylecyanamid umsetzt, und die beiden Körper dann zu salzsaurem Tetraphenylguanidin zusammentreten:



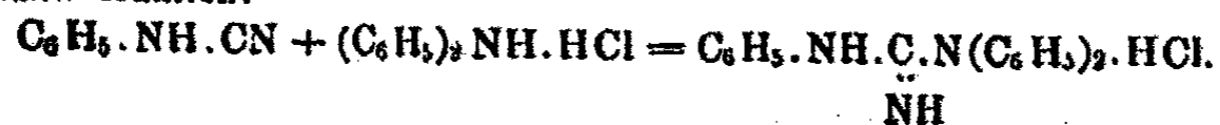
Dass diese Interpretation richtig ist, folgt nun in der That aus dem Verhalten des salzsauren Diphenylamins gegen Diphenylecyanamid. Erwärmt man ein Gemisch der beiden Körper im Oelbad auf 170—180°, giesst die in wenig Alkohol aufgelöste, blau gefärbte Masse in kaltes Wasser, filtrirt und setzt zum Filtrat Natronlauge, so erhält man einen weissen, voluminösen Körper, der nach einiger Zeit zusammenschrumpft und nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther den Schmp. 128° zeigt. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz mit 17.37 pCt. Platin (ber. für das Platinchloriddoppelsalz des Tetraphenylguanidins 17.17 pCt.). Es bildet sich somit bei einer unterhalb 200° liegenden Temperatur aus Diphenylecyanamid und salzsaurem Diphenylamin salzsaures Tetraphenylguanidin. Wie Weith (l. c.) gezeigt hat, spaltet sich das salzsaure Tetraphenylguanidin bei einer über 250° liegenden Temperatur wieder in salzsaures Diphenylamin und (polymeres) Diphenylecyanamid. Daraus folgt, dass es eine etwa zwischen 200° und 250° liegende Temperatur geben muss, bei der man ein Gemisch von salzsaurem Tetraphenylguanidin, salzsaurem Diphenylamin und Diphenylecyanamid im Schmelzfluss erhalten kann, ohne dass eine Umsetzung stattfindet, und dass

¹⁾ Diese Berichte 33, 1450.

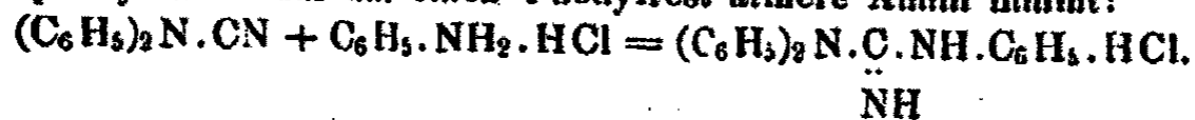
²⁾ Diese Berichte 7, 843.

man bei der Darstellung des Guanidins jedenfalls die Temperatur 200° nicht überschreiten soll.

Das β -Triphenylguanidin wurde auch schon vor längerer Zeit von Weith und Schröder¹⁾ aus Cyananilin und salzsaurem Diphenylamin erhalten:



Man erhält es ebenfalls glatt, wenn man statt des Cyananilins das um einen Phenylrest reichere Diphenylecyanamid, und statt des Diphenylamins das um einen Phenylrest ärmere Anilin nimmt:

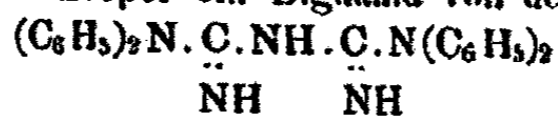


Die Componenten werden eine Stunde auf 160–170° erhitzt, die Reaktionsmasse mit viel heissem Wasser ausgezogen und mit Natronlauge gefällt. Man erhält einen nach einiger Zeit krystallinisch erstarrenden Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol bei 131° schmilzt und in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz von der zu erwartenden Zusammensetzung liefert.



β -Triphenylguanidin entsteht ferner, wenn auch in sehr geringer Menge, wenn man Diphenylecyanamid in freiem Anilin auflöst und die Lösung einige Zeit zum Sieden erhitzt.

Lässt man Diphenylecyanamid bei höherer Temperatur auf Salmiak einwirken, so wird nicht das zu erwartende, noch unbekannte α -Diphenylguanidin gebildet; vielmehr erhält man beim Ausziehen der Reaktionsmasse mit Salzsäure und Füllen mit Natronlauge einen in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen, gelben Körper von dem sehr niedrigen Schmp. 52°, die Verbindung löst sich in verdünnten Säuren und giebt ein Platinchloriddoppelsalz mit 16.02 pCt. Platin, während Diphenylguanidin 23.99 pCt. verlangen würde. Es ist möglich, dass der Körper ein Biguanid von der Constitution



darstellt, entstanden durch Einwirkung von Diphenylecyanamid auf primär gebildetes Diphenylguanidin; einerseits nämlich ist bei einem solchen Tetraphenylbiguanid ein sehr niedriger Schmelzpunkt zu erwarten (Phenylbiguanid schmilzt bei 237°, Diphenylbiguanid bei 167°), andererseits sollte sein Platinchloriddoppelsalz 15.98 pCt. Platin enthalten.

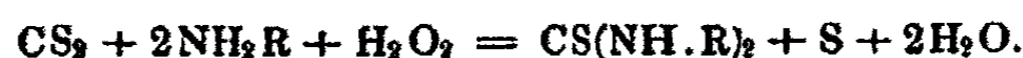
¹⁾ Diese Berichte 8, 294.

443. J. v. Braun: Eine neue, bequeme Darstellungsweise
aromatischer Sulfoharnstoffe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

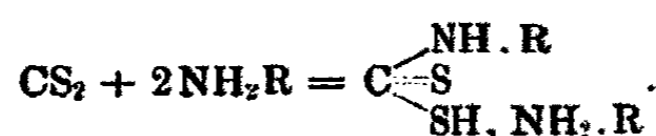
(Eingegangen am 13. Juli.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Art der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel (Jod, Kaliumpersulfat, Kaliumpercarbonat, Wasserstoffsperoxyd, Schwefel) auf dithiocarbaminsaure Salze (resp. Gemische von Schwefelkohlenstoff und Aminen) und Sulfoharnstoffe, worüber a. a. O. ausführlich berichtet werden soll, wurde eine ausserordentlich glatte Bildungsweise von aromatischen Sulfoharnstoffen beobachtet, die für das präparative Arbeiten von einigem Interesse zu sein scheint. Dieselbe besteht in der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf ein Gemisch eines aromatischen Amins (2 Mol.) und Schwefelkohlenstoffs (1 Mol.). Fügt man nämlich zu diesem Gemisch Wasserstoffsperoxyd (etwa 1 Mol. in 3-procentiger, wässriger Lösung) und schüttelt um, so erwärmt sich die Flüssigkeit, und nach wenigen Minuten erstarrt das in ihr schwimmende Oel zu einem gelblich gefärbten, festen Körper, der aus einem Gemenge von Schwefel und Sulfoharnstoff besteht. Die summarische Gleichung für diese Reaction lautet:

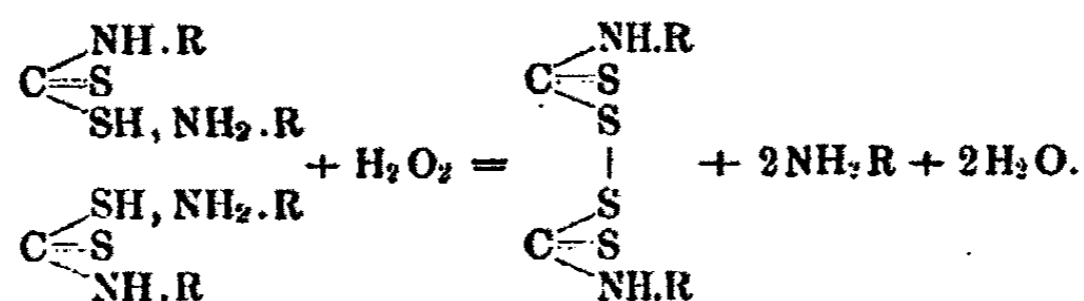


Ihr Verlauf dürfte jedoch complicirter sein und findet höchstwahrscheinlich in drei Phasen statt. (Anhaltspunkte für diese Annahme werden, wie weiter angedeutet ist, durch die Producte der Einwirkung von Jod und von Kaliumpersulfat sowohl auf Schwefelkohlenstoff-Amin-Gemische, wie auch auf Sulfoharnstoffe gegeben.)

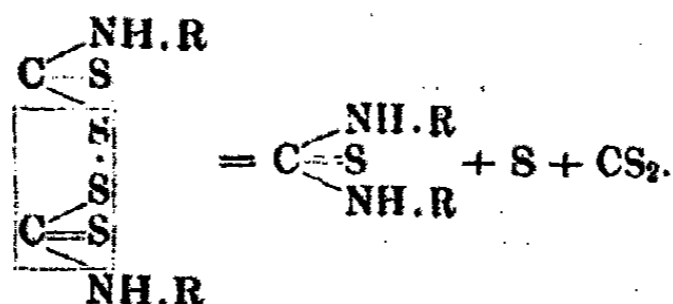
I. Intermediäre Bildung eines dithiocarbaminsauren Salzes:



II. Oxydation des dithiocarbaminsauren Salzes zu einem (unbeständigen) Disulfid:



III. Zerfall des Disulfids in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Sulfoharnstoff:



Das in der zweiten Phase der Reaction in Freiheit gesetzte Amin vereinigt sich mit dem in der dritten Phase erzeugten Schwefelkohlenstoff und der Reactionsverlauf beginnt von Neuem (wird hingegen z. B. Jod statt des Wasserstoffsperoxyds genommen, so verbindet sich der durch Oxydation des dithiocarbaminsauren Salzes gebildete Jodwasserstoff mit dem Amin, und in der Reactionsmasse lässt sich neben der nahezu theoretischen Menge des Aminjodhydrats Schwefelkohlenstoff nachweisen).

Aus dem festen Reactionsproduct lässt sich entweder der Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entfernen, oder der Sulfoharnstoff durch Alkohol ausziehen. Auf beide Weisen bekommt man ihn in tadelloser Reinheit und nahezu quantitativer Ausbeute. So z. B. lieferten 10 g Anilin etwas über 11 g Diphenylsulfoharnstoff vom Schmp. 154°. Die Reaction lässt sich auch auf Homologe des Anilins anwenden; so z. B. liefert *o*-Toluidin in wenigen Augenblicken den bei 160° schmelzenden Diorthotolylsulfoharnstoff.

Zu beachten ist nur, dass Wasserstoffsperoxyd in nicht zu grossem Ueberschuss angewendet werden darf; wie nämlich vor einiger Zeit Hector gezeigt hat, werden Sulfoharnstoffe selbst durch Wasserstoffsperoxyd leicht oxydirt.

Zur Darstellung aliphatischer Sulfoharnstoffe scheint sich die Methode nicht zu eignen. Fettamine und Schwefelkohlenstoff liefern nämlich bei der Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd vorwiegend Senföle, z. B. methyldithiocarbaminsaures Methylamin Methylsenföl, welches durch seinen scharfen Geruch sofort auffällt.

444. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.

(II. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Wie ich vor Kurzem gezeigt habe¹⁾, wirkt Bromcyan auf tertiäre offene Amine in der Weise ein, dass unter Abspaltung von Bromalkyl ein disubstituirtes Cyanamid gebildet wird. An einer Reihe von Aminen wurde gezeigt:

1. dass die Intensität der Reaction in hohem Grade von der Natur der am Stickstoff befindlichen Radicale abhängt, 2. dass das Brom des Bromcyans sich mit dem kleinsten dieser Radicale (soweit Methyl, Aethyl, Propyl und Phenyl in Betracht kommen) verbindet, und 3. dass unter Umständen das bei der Reaction entstandene Bromalkyl mit noch unverbrauchtem tertiärem Amin zu einer quaternären Ammoniumverbindung zusammentreten kann; in einigen Fällen wurde indessen die Bildung des Bromhydrats des betr. tertiärenamins beobachtet. Es erschien nun wünschenswerth, durch weitere Beobachtungen den Kreis der bisherigen Erfahrungen zu erweitern, und ich richtete mein Augenmerk in erster Linie auf diejenigen zwei Gruppen von Aminen, die einen Allyl- und die einen Isopropyl-Rest enthalten. Von Ersteren wurden untersucht: Allyldipropylamin, Aethylallylanilin und Methylallylanilin, von isopropylhaltigen: Diisopropylanilin, Propylisopropylanilin, Aethylisopropylanilin und Methylisopropylanilin; schliesslich noch eines, welches sowohl den Allyl- wie den Isopropyl-Rest enthält, nämlich das Allylisopropylanilin. Mit Ausnahme des Allyldipropylamins, des Diisopropylamins und des Aethylallylanilins mussten alle diese Amine erst neu hergestellt werden, was im Allgemeinen nach bekannten Methoden ohne besondere Mühe gelang. Die Untersuchung geschah in derselben Weise wie bei den früher untersuchten Aminen: 1 Mol.-Gew. des Amins wurde mit 1 Mol.-Gew. Bromcyan zusammengebracht (da die sämtlichen Amine mit Ausnahme des Allyldipropylamins der aromatischen Reihe angehören, so war die Anwendung eines Verdünnungsmittels überflüssig), nach einiger Zeit das Reactionsproduct im Wasserbad destillirt, der Rückstand zur Ausfällung etwa gebildeter quaternärer Ammoniumbromide mit Aether versetzt, die ätherische Lösung zur Entfernung unverbrauchter Base mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und das im Aether zurückbleibende Cyanamid untersucht. Aus der Menge des nach einer bestimmten Zeit zurückbleibenden Amins und auch aus der directen Beobachtung des Reactionsverlaufs konnten Schlüsse auf die Intensität

¹⁾ Diese Berichte 33, 1423.

der Reaction, aus der Natur des Bromalkyls (soweit dasselbe in greifbarer Menge fassbar war) und der des Cyanamids auf die Richtung, in welcher sie verlaufen werden, gezogen werden.

In Bezug auf die erste Frage ergab die Untersuchung im Allgemeinen eine Uebereinstimmung mit dem früher erhaltenen Resultat: mit Ausnahme des Allyldipropylamins, welches sich den früher untersuchten Fettaminen anschliesst, war die Intensität, mit der die Reaction bei den übrigen Aminen eintrat, ihrer Grössenordnung nach dieselbe wie sie beim Dimethyl-, Diäthyl-Anilin und anderen aromatischen Basen beobachtet worden war; auch diesmal konnte man alle untersuchten Amine — ohne eine allzu heftige Reaction zu befürchten — direct mit Bromcyan zusammenbringen; während sich nun aber früher herausgestellt hatte, dass der successive Ersatz des Methyls durch Aethyl, dann durch Propyl die Reactionsfähigkeit immer mehr herabdrückt, zeigte sich jetzt, dass die Einführung der, ebenso wie Propyl, aus drei Kohlenstoffatomen bestehenden Allyl- und Isopropyl-Gruppe die Reactionsfähigkeit wieder erhöht. Isopropyl- und Allyl-haltige Amine reagiren nicht nur intensiver als die entsprechenden propylhaltigen, sondern, wie es scheint, auch als die äthylhaltigen. Soweit sich aus qualitativen Beobachtungen schliessen lässt, dürfte die Isopropyl- und auch die Allyl-Gruppe den mittleren Platz zwischen Methyl und Aethyl einnehmen.

Zur Entscheidung der weiteren in Betracht kommenden Frage nach der Richtung, in welcher die Reaction bei allyl- und isopropylhaltigen Aminen verläuft, genügten zwei Versuche: der mit Propylisopropyl- und der mit Methylallyl-Anilin.

Beim Behandeln von Propylisopropylanilin mit Bromcyan wurde nämlich Isopropylphenylcyanamid, beim Behandeln von Methylallylanilin Methylphenylcyanamid erhalten; da nun früher gefunden worden war, dass Methyl leichter als Aethyl, Aethyl leichter als Propyl den Stickstoff verlässt, um sich mit dem Brom zu verbinden, und diese Gleichmässigkeit sowohl für Fettamine wie auch für aromatische gilt, so konnte jetzt aus den zwei Beobachtungen der weitere Schluss gezogen werden, dass einerseits auch Methyl und Aethyl leichter als Isopropyl, andererseits auch Aethyl und Propyl weniger leicht als Allyl sich vom Stickstoff trennen lassen, und dass schliesslich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Allyl und Isopropyl Ersteres an das Brom gehen und Letzteres am Stickstoff bleiben muss. Die weitere Untersuchung bestätigte diese Voraussetzung: aus Isopropyl-Aethyl-, Isopropyl-Methyl- und Isopropyl-Allyl-Anilin wurde mit Hilfe von Bromcyan Isopropylphenylcyanamid, aus Allyl-Aethyl-Anilin Aethylphenylcyanamid und aus Allyldipropylamin Dipropylcyanamid erhalten. Die Radicale Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl und

Allyl lassen sich also in Bezug auf ihre Haftbarkeit am Stickstoff in folgende Reihe ordnen: Allyl, Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl.

Die letzte Frage, die noch mit in den Kreis der Untersuchung gezogen wurde und die Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen betrifft, konnte leider nur recht oberflächlich untersucht werden. Thatsächlich wurde in vielen Fällen — mit Ausnahme des Allyldipropylamins und Aethylisopropylanilins — die Bildung von in Aether unlöslichen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, bromhaltigen Körpern beobachtet, dieselben konnten aber nur in zwei Fällen — beim Diisopropylanilin und beim Allylisopropylanilin — in analysenreiner Form gewonnen werden; in allen übrigen Fällen wurden sie als ölige Massen erhalten, die entweder garnicht zum Krystallisiren zu bringen waren, oder aber schliesslich krystallisirt erhalten wurden, sich aber so hygroskopisch erwiesen, dass einigermassen zuverlässige Analysen nicht ausgeführt werden konnten.

Die beim Diisopropyl- und Allylisopropyl-Anilin erhaltenen festen Producte erwiesen sich als die Bromhydrate der beiden Basen. Da auch die übrigen sich in Wasser mit saurer Reaction lösten, so ist wohl anzunehmen, dass auch hier bromwasserstoffsäure Salze vorgelegen haben und dass in allen Fällen statt der Anlagerung von Bromalkyl eine solche von Bromwasserstoff erfolgt ist; welches nun der Mechanismus der Reaction ist, welche ein im Entstehungszustande begriffenes Bromalkyl Bromwasserstoff abzuspalten veranlasst, ist augenblicklich nicht recht erklärlich, und ich möchte, bevor nicht weiteres Material nach dieser Richtung gesammelt ist, von einer Discussion dieser Verhältnisse absehen. Es sei nur bemerkt, dass auch bei der directen Einwirkung fertiger Bromalkyle auf (sowohl tertiäre wie secundäre) Amine zuweilen die Spaltung in Bromwasserstoff, welcher sich mit dem Amin verbindet, und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff stattfindet: erhitzt man z. B. Diisopropylanilin mit Isopropylbromid, so wird statt des Phenyltriisopropylammoniumbromids bromwasserstoffsäures Diisopropylanilin gebildet; analog liefert Isopropylanilin mit Isopropylbromid bromwasserstoffsäures Isopropylanilin.

Experimenteller Theil.

Diisopropylanilin reagirt mit Bromcyan momentan unter Erwärmung und Grünfärbung der ganzen Flüssigkeit. Nach einigem Stehen setzen sich aus der Reaktionsmasse grosse farblose Krystalle ab, deren Menge durch Zusatz von Aether noch vermehrt wird. Beim Umkrystallisiren aus Wasser wird der Körper in reinem Zustande er-

halten; er schmilzt bei 199° unter Zersetzung, giebt mit Alkali Diisopropylanilin und erweist sich der Analyse zu Folge als bromwasserstoffsaurer Salz dieser Base.

Ber. Br 31.00. Gef. Br 30.76, 31.10.

Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Isopropylbromid auf Diisopropylanilin; bei niedriger Temperatur scheinen die beiden Körper garnicht oder nur äusserst langsam einzuwirken: die Reaction tritt aber leicht ein beim Erwärmen im Druckrohr auf etwa 150°. Beim Oeffnen des Rohres entweicht ein brennbares Gas (wahrscheinlich Propylen) und im Rückstand findet sich in guter Ausbeute das bromwasserstoffsaurer Salz vor.

Dieses Salz konnte nicht, wie ich anfangs hoffte, aus Isopropylanilin und Isopropylbromid erhalten werden: Erwärmt man nämlich das Gemisch der beiden Körper auf etwa 150° im Rohre (bei niedriger Temperatur scheint keine Reaction mit messbarer Geschwindigkeit einzutreten), so wird neben einem ebenfalls brennbaren Gas das bei 112° schmelzende Isopropylanilinbromhydrat erhalten, welches sich identisch erwies mit dem Einwirkungsproduct von Bromcyan auf Isopropylanilin.

Das vom gebildeten Bromhydrat und kleinen Mengen unangegriffenen Diisopropylanilins befreite Reactionsproduct beim Diisopropylanilin liefert ein im Vacuum (10 mm) bei 136—139°, unter gewöhnlichem Druck bei etwa 275° siedendes Oel, welches seiner Entstehung, seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten zu Folge Phenylisopropylcyanamid ist.

$C_{10}H_{13}N_2$ Ber. C 75.00, H 7.5.
Gef. » 75.35, » 7.9.

Beim Kochen mit Säuren wird es zu Isopropylanilin verseift.

Analog wie beim Diisopropylanilin ist der Reactionsverlauf beim Propylisopropylanilin. Dieser Körper lässt sich sowohl aus Propylanilin und Isopropyljodid, wie auch aus Isopropylanilin und Propyljodid darstellen; die Ausbeuten sind in beiden Fällen nicht besonders gut; nach der zweiten Methode sind sie etwas besser. Man verfährt zur Darstellung in der üblichen Weise: Man erwärmt die Componenten längere Zeit auf dem Wasserbade, löst die gebildete halb feste Masse in Wasser, entfernt durch Ausäthern die unangegriffene secundäre Base sowie das Jodid und setzt durch Alkali die tertiäre Base in Freiheit. Das Propylisopropylanilin bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 216—217° siedet und einen nicht unangenehmen Geruch besitzt.

$C_{12}H_{17}N$ Ber. C 81.00, H 10.86.
Gef. » 81.35, » 10.74.

Dampft man die salzsaure Lösung der Base ein, so hinterbleibt das Chlorhydrat als Syrup, der weder bei längerem Stehen im Ex-

siccator, noch bei mehrmaligem Eindampfen mit Wasser (zur Entfernung anhaftender Salzsäure) zum Krystallisiren zu bringen ist. Die wässrige Auflösung dieses Chlorhydrats liefert mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der sich nach wenigen Augenblicken in ein braunes Harz verwandelt.

Lässt man auf Propylisopropylanilin Bromcyan einwirken, so wird neben Isopropylphenylecyanamid ein syrupartiger, in Wasser und Alkohol löslicher, in Aether unlöslicher Körper erhalten, der sich in Wasser mit schwach saurer Reaction löst und aller Wahrscheinlichkeit nach bromwasserstoffsäures Propylisopropylanilin ist.

Aethylisopropylanilin wurde in der gewöhnlichen Weise aus Isopropyljodid und Aethylanilin erhalten und bildet eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 214–215° siedet. Die Ausbeute ist sehr gut.

$C_{11}H_{17}N$. Ber. C 80.98, H 10.43.
Gef. » 80.55, » 10.30.

Verdunstet man die salzsaure Lösung der Base, so wird ein krystallisiertes Chlorhydrat erhalten, welches ausserordentlich hygroskopisch ist. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats bildet mit Platinchlorid zwei verschiedene Salze: Setzt man zu der durch Eindampfen von überschüssiger Salzsäure befreiten Auflösung des Salzes Platinchlorid, so entsteht eine braunrothe Lösung, aus der sich beim langsamen Eindunsten ein in schönen, orangerothern Krystallen krystallisirendes Salz abscheidet; das Salz löst sich verhältnissmässig leicht in Wasser, schmilzt bei 159–160° und enthält 16.88 pCt. Platin, während das normale Platinchloriddoppelsalz 26.49 pCt. verlangt. Letzteres erhält man, wenn man zu einer mit Salzsäure versetzten Lösung des Chlorhydrats Platinchlorid zusetzt. Es bildet ein gelbes Krystallpulver, schmilzt bei 199° und ergab bei der Analyse 26.67 pCt. Platin. Das erste Salz dürfte zur Gruppe der zahlreichen Platinbasen gehören; es wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

Die Reaction mit Bromcyan verläuft beim Aethylisopropylanilin bedeutend träger als bei den soeben beschriebenen Aminen. Selbst nach mehreren Tagen zeigt die Reaktionsmasse noch einen intensiven Geruch nach Bromcyan und bei der Aufarbeitung der Reaktionsproducte wird ein beträchtlicher Theil der Ausgangsbasis zurückgewonnen. Der in Reaction getretene Theil liefert neben Bromäthyl Isopropylphenylecyanamid vom Sdp. 275°. Die Bildung eines Bromhydrats wurde nicht beobachtet.

Methylisopropylanilin entsteht in guter Ausbeute aus Isopropylanilin und Methyljodid. Es siedet bei 212–213° und bildet ein farbloses Oel, das sich nach längerem Stehen gelblich färbt.

$C_{10}H_{15}N$. Ber. C 80.53, H 10.06.
Gef. » 80.90, » 9.96.

Die salzsaure Auflösung giebt mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz, welches bei 196—197° schmilzt.

$(C_6H_5.N(CH_3).C_3H_7, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 27.89. Gef. Pt 27.55.

Die Reaction mit Bromcyan tritt beim Methylisopropylanilin intensiver als beim Aethylisopropylanilin ein. Lässt man das Reaktionsgemisch im verschlossenen Gefäss stehen, so zeigt sich nach einiger Zeit ein bedeutender Druck, und beim Oeffnen des Gefässes entweicht ein Gas, welches durch seinen Geruch sich als Brommethyl leicht erkennen lässt. Auf Zusatz von Aether wird aus der Reaktionsmasse ein halbfester Körper gefällt, der bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator fest wird; aus seiner alkoholischen Lösung lässt er sich durch Zusatz von Aether in Form weisser Kryställchen abscheiden, die aber an der Luft momentan zerfliessen. Eine Analyse — und somit eine Entscheidung, ob Phenylisopropyldimethylammoniumbromid oder bromwasserstoffsäures Methylisopropylanilin vorliegt — war aus diesem Grunde nicht möglich.

Der in Aether lösliche Theil des Reaktionsproductes enthielt neben unverbrauchter Base Isopropylphenylecyanamid.

Methylallylanilin kann sowohl durch Einwirkung von Methyljodid auf Allylanilin, wie auch von Allyljodid auf Methylanilin gewonnen werden. Es stellt eine gelbliche Flüssigkeit dar, die sich bei längerem Stehen bräunlich färbt und bei 214—216° siedet.

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.63, H 8.84.

Gef. » 81.59, » 8.54.

Das Chlorhydrat wird erst nach öfterem Eindampfen der Lösung in fester Form erhalten. Mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung liefert die Base ein schön krystallisirendes Pikrat.

Die Reaction des Methylallylanilins mit Bromcyan tritt sehr energisch ein; aus dem Reactionsproduct lässt sich neben dem an seinem Geruch leicht erkenntlichen Allylbromid, das bei 30° schmelzende Methylphenylecyanamid isoliren. Ausserdem wird ein in Aether unlösliches, bromhaltiges Product erhalten, welches ölig ist und sich nicht reinigen liess.

Allyläthylanilin, welches man nach Schiff¹⁾ aus Allylanilin und Aethyljodid erhält, kann auch in guter Ausbeute aus Aethylanilin und Allyljodid erhalten werden; es reagirt ebenfalls recht energisch mit Bromcyan; neben Allylbromid und einem in Wasser löslichen bromhaltigen Oel wird hierbei Aethylphenylecyanamid gebildet.

Allyldipropylamin [nach Menshutkin²⁾ aus Dipropylamin und Allylbromid zu erhalten] reagirt mit Bromcyan analog anderen aliphatischen Aminen, und man muss, falls man die Gegenwart eines Lösungsmittels vermeiden will, die Reaction unter guter Kühlung ver-

¹⁾ Ann. Suppl. 8, 365.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 17, 202.

laufen lassen. Als Reactionsproducte liefert es Allylbromid und das schon früher erhaltene Dipropylecyanamid.

Allylisopropylanilin wurde aus Isopropylanilin und Allyljodid als anfangs farbloses, sich mit der Zeit dunkler färbendes Oel von nicht unangenehmem Geruch erhalten. Es siedet bei 223–227°.

$C_{12}H_{17}N$. Ber. C 82.28, H 9.71.

Gef. » 81.72, » 9.46.

Mit Platinchlorid wird ein gelbes Doppelsalz erhalten, welches sich bald in ein braunes Harz verwandelt.

Wie bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Allyl und Isopropyl zu erwarten war, ist die Bromcyanreaction auch hier eine verhältnissmässig energische: neben Isopropylphenylcyanamid wird ein bromhaltiger Körper erhalten, der nach nochmaligem Ausfällen mit Aether aus der alkoholischen Lösung in fester Form erhalten wird, hygroskopisch ist und der Analyse zu Folge bromwasserstoffsäures Allylisopropylanilin darstellt.

$C_8H_5.N(C_3H_7).C_3H_7$, HBr. Ber. Br 31.25. Gef. Br 31.14.

445. J. v. Braun: Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine.

(III. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Das Verhalten eines am Stickstoff alkylirten Piperidins gegen Bromcyan bot von vornherein ein besonderes Interesse aus dem Grunde, weil ja der Complex



an dem molekularen Aufbau einer ganzen Reihe von Alkaloiden theilnimmt und somit die hier gewonnenen Resultate Anhaltspunkte für die Uebertragung der Reaction auf Amine mit complicirterem Bau (Cocain, Tropicin, Nicotin u. s. w.) geben konnten. Zur Untersuchung wählte ich das durch Methylierung des Piperidins leicht in reinem Zustande zugängliche Methylpiperidin. Bezüglich des Verlaufes der Bromcyanreaction liess sich voraussehen, dass sich das Methylpiperidin den aliphatischen Aminen zur Seite stellen würde, d. h. dass seine Reactionsfähigkeit eine recht grosse sei. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Trägt man Bromcyan bei ge-

wöhnlicher Temperatur in Methylpiperidin ein, so erfolgt eine sehr energische Reaction und die ganze Masse verharzt alsbald. Selbst bei guter Kühlung lässt sich nicht immer das Eintreten einer tiefgreifenden Zersetzung vermeiden.

Dagegen verläuft die Reaction glatt bei Anwendung eines Verdünnungsmittels: Man löst das Amin und das Bromcyan in Aether und giesst die abgekühlten Lösungen zusammen; es scheidet sich sofort ein flockiger, weisser Körper ab, der die ganze Flüssigkeit erfüllt; derselbe stellt ein den früher beobachteten analoges Additionsproduct von Bromcyan an das tertiäre Amin dar, und ist, wie es scheint, beständiger als die additionellen Verbindungen bei Tripropyl-, Aethyldipropyl- und Methylpropyl-Amin; wenigstens bedarf es einer längeren Zeit, bis der Körper unter Auflösung verschwindet. Versuche, denselben direct zu isoliren, blieben leider auch hier erfolglos: Saugt man die weisse Masse schnell ab wäscht mit trockenem Aether und bringt sie in einen Exsiccator, so tritt alsbald eine Gelbfärbung ein, und schliesslich zerfliesst die Masse.

Nach einigem Stehen schrumpft die in Aether suspendirte, weisse Masse zusammen, und die ätherische Lösung färbt sich gelblich. Wird jetzt filtrirt, so hinterbleibt ein fester weisser Körper, der durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether leicht in reinem Zustande gewonnen werden kann; derselbe schmilzt bei 175—180° (nachdem er etwas früher angefangen hat, zu erweichen), ist an der Luft zerfliesslich und färbt sich selbst bei längerem Liegen im Exsiccator gelblich. Bei einer Brombestimmung wurden 41.95 pCt. Brom gefunden, während Methylpiperidin 44.45 pCt. Brom verlangt: Die Verbindung ist demnach als Dimethylpiperidiniumbromid, $C_5H_{10}N(CH_3)_2.Br$ (Ber. Br 41.23), aufzufassen, und der Mehrgehalt an Brom dürfte dadurch zu erklären sein, dass dem Methylpiperidin stets kleine Mengen Piperidin anhaften.

Wird die wässrige Lösung des Bromids mit frisch gefälltem, überschüssigem Chlorsilber geschüttelt, die vom Halogensilber abfiltrirte Lösung eingeengt und mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich beim langsamen Verdunsten der Lösung ein in langen Nadeln krystallisirendes Platinsalz ab, welches bei 209—210° schmilzt und dem Platingehalt zu Folge das Platinchloriddoppelsalz des Dimethylpiperidiniumchlorids ist:



Die vom Dimethylpiperidiniumbromid abfiltrirte ätherische Lösung liefert nach dem Abdestilliren des Aethers ein wasserklares, schwach basisch riechendes Oel, welches im Vacuum (10 mm) bei 102—104° siedet und identisch ist mit dem aus Piperidin erhaltenen Cyanpipe-

ridin¹⁾. Kocht man es mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so geht es alsbald in Lösung, und auf Zusatz von Alkali erhält man Piperidin. Der Reaktionsverlauf beim Methylpiperidin lässt sich somit durch die beiden Gleichungen darstellen:



Vorläufige, in Anschluss an das Methylpiperidin mit Tropidin angestellte Versuche ergaben, dass die Reaction mit Bromcyan hier wesentlich in derselben Weise verläuft; neben einem festen, in Aether unlöslichen Product, welches augenscheinlich das Tropidinbrommethylat darstellt, erhält man ein gelbes Oel, welches im Gegensatz zum Tropidin fast geruchlos ist und vielleicht das Cyannortropidin darstellt; leider konnte der sichere Beweis bis jetzt noch nicht erbracht werden, da der Körper ausserordentlich unbeständig ist und sich noch nicht im analysenreinen Zustande gewinnen liess; er lässt sich weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Vacuum destilliren, da hierbei vollständige Zersetzung eintritt; auch beim Stehen treten nach kurzer Zeit unter Grünfärbung Zersetzungserscheinungen ein.

446. A. Wohl und C. Oesterlin: Ueber das Benzylhydrazin.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. Juli von Hrn. A. Wohl.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche sind ausgeführt worden im Zusammenhang mit der weiter unten mitgetheilten Untersuchung über die Structur der Diazohydrazide. Es hatte sich gezeigt, dass die Beständigkeit dieser Verbindungen mit der basischen Natur des darin enthaltenen Hydrazins zunimmt. Die Diazoverbindung eines nicht aromatischen Hydrazins, des Methylhydrazins, z. B. liess sich in ein Aldehyd-Derivat überführen und eröffnete so einen Weg, auf dem die Structur der Diazohydrazide eindeutig festgestellt werden konnte; dazu war es aber nöthig, von einem entsprechenden Aldehydhydrazon von sicher bekannter Constitution auszugehen.

Methylhydrazin reagirt aber, wie Harries und Haga²⁾ gezeigt haben, mit Benzaldehyd so, dass alle drei Wasserstoffatome des Hydrazins durch Benzylidenreste ersetzt werden, also 2 Mol. Hydrazin und 3 Mol. Aldehyd zusammentreten. Nur als Nebenproduct und in geringer Menge entsteht dabei auch eine Verbindung aus je einem Mol. der Componenten, die dem Verbindungstypus der aromatischen Hydrazone

¹⁾ Diese Berichte 32, 1873.

²⁾ Diese Berichte 31, 62

entspricht, von der es aber keineswegs feststeht, ob ihr auch die gleiche Structur zukommt. Diese auch ziemlich schwer zngängliche Substanz war also für den oben dargelegten Zweck nicht verwendbar; andere Aldehydderivate nicht aromatischer Hydrazine sind nicht beschrieben.

Curtius und Jay¹⁾ haben nun vor einiger Zeit angegeben, dass sich das Benzalazin, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$, durch Reduction mittels Natriumamalgam in alkoholischer Lösung unter Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff reduciren lässt zu Dibenzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Sofern es gelang, wenn auch nur theilweise, diese Reduction auf halbem Wege festzuhalten, konnte man erwarten, zu einem normalen Benzylidenderivat eines nicht rein aromatischen Hydrazins zu gelangen, dessen Structur durch die Herstellung eindeutig gegeben war. Zugleich wurde damit das bisher nicht bekannte primäre Benzylhydrazin zugänglich gemacht. Curtius hatte versucht, dieses Hydrazin durch Reduction des Benzalhydrazins, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH_2$, zu gewinnen, war aber wegen der Unbeständigkeit des Ausgangsmaterials nicht zum Ziele gelangt.

Der Versuch hat gezeigt, dass die Reduction des Benzalazins mittels zweier Atome Natrium in Form von Natriumamalgam fast völlig glatt verläuft; das entstandene Zwischenproduct scheidet sich zum Theil schon beim Stehen der alkoholischen Lösung in farblosen Blättern ab; die Hauptmenge wird durch Wasser gefällt.

Das Rohproduct schmilzt bei $63-65^\circ$, nach dem Umkrystallisiren bei $69-70^\circ$. Der Schmelzpunkt des von Curtius und Jay erhaltenen Dibenzylhydrazins liegt auch bei 65° , und beide Substanzen gehen in gleicher Weise an der Luft bald in ölige Zersetzungsproducte über. Es ist deshalb leicht erklärlich, dass das so ähnliche Zwischenproduct nicht bemerkt wurde, ohne besonders gesucht zu werden.

Für den Verlauf der partiellen Reduction lagen von vornherein zwei Möglichkeiten vor; entweder war die Entstehung des oben erwähnten Benzylidenbenzylhydrazins (I) zu erwarten oder, entsprechend der Thiele'schen Theorie, Addition zweier Wasserstoffatome an den Enden der Stickstoff-Kohlenstoff-Kette unter Bildung von Azodibenzyl (II):

I. $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ oder II. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

In dem Reductionsproduct vom Schmp. 69° scheint die Hydrazonform vorzuliegen. Es ist wohl auf ein allmähliches Umlagern in die Azonform zurückzuführen, dass die Substanz schon beim Schmelzen langsam Stickstoff entwickelt; die Gasentwicklung dauert beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr lange. Im Uebrigen verhält sich die Verbindung jedoch der Formel I entsprechend, liefert ein Acetyl-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 39, 47.

derivat, Diazoverbindungen (vgl. die folgende Abhandlung) und wird beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Benzaldehyd und salzsaures Benzylhydrazin zerlegt.

Benzylidenbenzylhydrazon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$.

Benzalazin, aus 75 g Hydrazinsulfat, wird in 1800 ccm Alkohol zunächst durch Erwärmen ganz in Lösung gebracht und die Flüssigkeit dann auf etwa 30° abgekühlt. Man reducirt nun durch allmähliches Eintragen von Natriumamalgam, das aus 27.5 g Natrium und 72 ccm Quecksilber dargestellt ist. Die Temperatur wird dabei fortwährend auf etwa 30° gehalten. Ist Alles eingetragen, so ist auch die gelbe Benzalazinlösung fast völlig entfärbt; man giesst dann vom Quecksilber ab, schüttet die alkoholische Lösung in etwa 4 L Wasser und filtrirt nach kurzem Stehen das ausgeschiedene Hydrazon ab. Es wird umkrystallisirt, indem man es in möglichst wenig Benzol löst, die Lösung mit viel Ligroin versetzt und einen Tag in verschlossenem Gefäss stehen lässt, wobei es sich allmählich ausscheidet. Es bildet weisse Blättchen, die bei 69—70° unter Stickstoffentwicklung schmelzen. An der Luft erfolgt die Umwandlung in eine ölige, nach Benzaldehyd riechende Masse, langsam auch im verschlossenen Gefäss. Eine ähnliche Zersetzlichkeit hat Curtius auch bei dem Dibenzylhydrazin gefunden.

0.2064 g Sbst.: 0.6028 g CO_2 , 0.1221 g H_2O .

$C_{14}H_{11}N_2$. Ber. C 80.00, H 6.67.

Gef. » 79.65, » 6.59.

Wird die Substanz destillirt, so geht nach Beendigung der Stickstoffentwicklung ein krystallisirendes Destillat über, das aus Eisessig und dann aus Alkohol umkrystallisirt, bei 124° schmilzt und sich als Stilben erwies.

**Acetylbenzalbenzylhydrazin,
 $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N(COCH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.**

5 g Benzalbenzylhydrazin werden unter guter Kühlung mit einem Gemisch von 20 ccm Essigsäureanhydrid und 3 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen. Nach kurzem Stehen wird durch Wasser gefällt, der Niederschlag filtrirt, in vacuo getrocknet, in überschüssigem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und bis zur gelinden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Reiben scheidet sich die Acetylverbindung fast quantitativ in farblosen, luftbeständigen Blättchen ab; Schmp. 79°.

0.1850 g Sbst.: 0.5186 g CO_2 , 0.1093 g H_2O .

$C_{18}H_{18}N_2O$. Ber. C 76.20, H 6.35.

Gef. » 76.44, » 6.56.

Salzsaures Benzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Will man das Hydrazon zur Darstellung von salzsaurem Hydrazin benutzen, so nimmt man am besten die ganze Menge des frisch dargestellten und mit Wasser gefällten Hydrazons noch feucht vom Filter, übergießt sie sofort mit siedend heisser, verdünnter Salzsäure — für obige Mengenverhältnisse 150 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 (66.5 g Salzsäure) in 3 L Wasser — und leitet einen kräftigen Dampfstrom durch die Flüssigkeit. Ist aller Benzaldehyd übergetrieben (man erhält etwa 45 ccm), so lässt man erkalten, filtrirt und dampft die Flüssigkeit zunächst auf freier Flamme, dann auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein. Durch mehrfaches Uebergiessen mit absolutem Alkohol und Eindampfen vertheilt man möglichst die Salzsäure. Die krystallinische Masse wird gereinigt durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, wobei je nach Verlauf der Reduction eine mehr oder minder beträchtliche Menge salzsaures Hydrazin ungelöst zurückbleibt. Die langen, weissen, vierseitigen Täfelchen des salzsauren Benzylhydrazins schmelzen bei 110° und sind vollkommen beständig. Aus der Mutterlauge fällt man den gelöst gebliebenen Theil durch Aether in ebenfalls fast reinem Zustande aus.

0.2202 g Sbst.: 0.1980 g AgCl.

$C_7H_{11}N_2Cl$. Ber. Cl 22.3. Gef. Cl 22.2.

Benzylhydrazin.

Wird eine concentrirte, wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit festem Alkali versetzt, so scheidet sich ein kaum gefärbtes Oel ab, das sich bei dem Versuch, es für die Destillation zu entwässern, färbt und ziemlich weitgreifend zersetzt. Man kann jedoch das wasserfreie Benzylhydrazin direct und ganz rein auf folgendem Wege erhalten. Das trockne, salzsaure Salz wird mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge frisch ge- glühtem und fein zerriebenem Kalk gemischt, rasch in ein Siedekölb- chen übergeführt und in vacuo aus einem auf ca. 140° erhitzten Oel- bade abdestillirt. Das Destillat geht beim Fractioniren in vacuo fast vollständig beim constanten Sdp. 103° über (Druck 41 mm).

0.2026 g Sbst.: 40.99 ccm N (15.1° , 749 mm). — 0.2697 g Sbst.: 0.6748 g CO_2 , 0.2012 g H_2O .

$C_7H_{10}N_2$. Ber. C 68.85, H 8.20, N 22.95.

Gef. » 68.24, » 8.29, » 23.06.

Die Base stellt ein wasserklares, ziemlich dickflüssiges Oel dar, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Beim Aufbewahren tritt langsam Zersetzung ein, unter Bildung eines festen, wasserunlöslichen Productes, das noch näher untersucht werden soll.

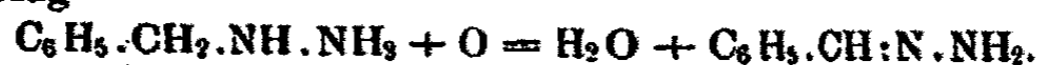
Bei der Destillation des Benzylhydrazins unter gewöhnlichem Druck wird unter Stickstoffentwicklung Dibenzyl vom Schmp. 59° gebildet.

Oxydation des Benzylhydrazins in saurer Lösung.

3 g salzsaures Benzylhydrazin wurden in 120 ccm einer 10-procentigen Eisenchloridlösung gelöst und gelinde erwärmt. Unter geringer Stickstoffentwicklung schied sich ein gelbes Oel ab, das bald erstarrte und sich als Benzalazin erwies.

Weiterhin konnte im Filtrat salzsaures Hydrazin nachgewiesen werden, da dasselbe einerseits leicht Fehling'sche Lösung reducirte, andererseits beim Durchschütteln mit Benzaldehyd erneute Mengen von Benzalazin lieferte.

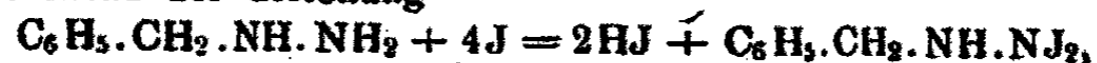
Daraus ergab sich für den Oxydationsverlauf in saurer Lösung, dass der Angriff zugleich an einem Stickstoffatom und an der CH_2 -Gruppe erfolgt, unter Bildung von Benzalhydrazon, entsprechend der Gleichung



Das Benzalhydrazon zerfällt dann in saurer Lösung bekanntermaassen in die beiden oben nachgewiesenen Producte: Benzalazin und Hydrazinsalz.

Oxydation des Benzylhydrazins in alkalischer Lösung.

3.5 g salzsaures Benzylhydrazin wurden in wenig Wasser gelöst, mit 15 g Natriumbicarbonat und unter guter Kühlung allmählich mit 9.5 g fein zerriebenem Jod (entsprechend 3.7 At. Jod) versetzt; dabei entwickeln sich aus der farblos bleibenden Lösung Kohlensäure und Stickstoff, und es scheiden sich reichliche Mengen Benzyljodid (Schmp. 34°) ab. Die Reaction verläuft also in diesem Falle so, dass zwei Wasserstoffatome am Stickstoff durch Jod substituirt werden, entsprechend der Gleichung



und das entstandene Substitutionsproduct dann Jodwasserstoff und Stickstoff abspaltet.

Nitrosobenzylhydrazin, $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{N}_2\text{H}_2(\text{NO})$.

Man erhält die Verbindung annähernd in berechneter Menge, wenn man salzsaures Benzylhydrazin in einem Ueberschuss concentrirter Natriumnitritlösung auflöst und einige Minuten im siedenden Wasserbade erwärmt. Die beim Erkalten der Lösung abgeschiedene Substanz wird aus heissem Wasser umkrystallisirt. Schmp. 71°.

0.1810 g Sbst.: 0.3662 g CO_2 , 0.1005 g H_2O . — 0.1514 g Sbst.: 36.31 ccm N (14.2°, 736 mm).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 55.63, H 5.95, N 27.31.

Gef. » 55.20, » 6.20, » 27.85.

Die Verbindung ist ganz ohne den unangenehmen Geruch und die stark giftige Wirkung der Dämpfe, welche die aromatischen Nitrosohydrazine, insbesondere das Nitrosophenylhydrazin, zeigen; sie ist ferner ausserordentlich beständig, wie schon aus dem Verhalten gegen siedendes Wasser hervorgeht, durch welches Nitrosophenylhydrazin total zersetzt wird. Beim Erwärmen mit Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid oder 15-procentiger Natronlauge auf dem Wasserbade wird die Nitrosoverbindung unverändert zurückgehalten. Dagegen wird die Substanz durch verdünnte Mineralsäuren schon in der Kälte in ein leicht bewegliches Oel von eigenartigem Geruch verwandelt. Dasselbe bildet sich aus der Nitrosoverbindung durch Abspaltung eines Moleküls Wasser und müsste demnach nach Analogie der rein aromatischen Nitrosohydrazine als

Benzylazimid, $C_7H_7N_3$,

angesprochen werden.

0.1820 g Subst.: 49.83 ccm N (19.6°, 767.5 mm).

$C_7H_7N_3$. Ber. N 31.48. Gef. N 31.37.

Das Oel siedet unter 23 mm Druck bei 108°, bei gewöhnlichem Druck wird es beim Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzt. Bei starker Ueberhitzung explodirt die Substanz heftig und unter Feuererscheinung. Das zeigte sich, als ein zufällig stark erhitztes Glaskügelchen für die Analyse gefüllt werden sollte. Ein Benzylester der Stickstoffwasserstoffsäure konnte durch Natriumalkoholat verseifbar sein; es gelang aber nicht, auf diesem Wege stickstoffwasserstoffsäures Natrium, bezw. das entsprechende Silbersalz zu erhalten.

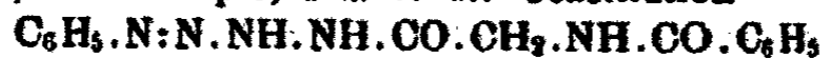
Sowohl bei der Nitrosoverbindung als bei ihrem Anhydroproduct ist in Rücksicht zu ziehen, dass auch die Benzylgruppe mitreagiren könnte, und deshalb bedarf die Structur dieser Verbindungen noch der weiteren Aufklärung.

447. A. Wohl und H. Schiff: Ueber Diazohydrazide und Bisdiazotetrazone (Octazone).

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetr. in der Sitzung vom 9. Juli von Hrn. A. Wohl.)

Vor einigen Jahren erhielt Curtius¹⁾, indem er wässrige Lösungen von Diazobenzolsulfat und Hippurylhydrazin auf einander einwirken liess, einen Körper, dem er die Constitution



und den Namen symm. Hippurylphenylbuzylen beilegte, indem er

¹⁾ Diese Berichte 26, 1263.

den hypothetischen Stickstoffwasserstoff NH:N.NH.NH_2 Buzylen nannte, um die Analogie mit dem Kohlenwasserstoff Butylen anzuzeigen.

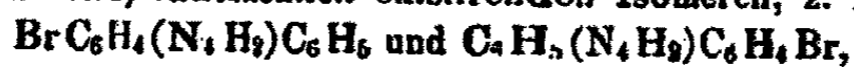
Solche Condensationsproducte von Diazoverbindungen mit Hydrazinen darzustellen, war schon früher bei den aromatischen Hydrazinen vielfach versucht worden, aber ohne Erfolg. Dieselben galten, wie auch Curtius annahm, als nicht existenzfähig. Dabei wurde wohl die Beziehung der erwarteten Verbindungen zu den Diazoamidokörpern hervorgehoben, aber nicht versucht, die bekannte Darstellungsweise der Diazoamidoverbindungen, nämlich das Arbeiten in essigsaurer statt in Mineralsaurer Lösung, auch auf den vorliegenden Fall anzuwenden. Noelting und Michel sind zwar auf diese Weise vorgegangen, aber gerade beim freien Hydrazin, das überhaupt kein fassbares Condensationsproduct liefert.

Als jedoch der Eine von uns gleichzeitig¹⁾ mit der oben erwähnten Arbeit von Curtius diese Methode auf aromatische Hydrazine anwandte, indem er in essigsaurer Lösung Diazobenzol auf Phenylhydrazin einwirken liess, erhielt er das einfachste, aromatisch substituierte Condensationsproduct dieser Reihe, die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}_4\text{H}_9\text{.C}_6\text{H}_5$, damals als Diazohydrazobenzol bezeichnet.

Es wurde dabei schon darauf hingewiesen, dass ausser der von Curtius gewählten Formel noch eine Reihe anderer, zunächst gleichberechtigter Formeln für diese Verbindungen in Betracht kämen und eine nähere Untersuchung dieser Frage in Aussicht genommen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der damals gestellten Aufgabe.

Es sei zunächst die Nomenclatur der Körperklasse erörtert.

Gegen die Einführung des Gruppennamens »Buzylen« ist einzuwenden, dass die Stickstoffwasserstoffkette, die dadurch zu einem Kohlenwasserstoff in Analogie gestellt wird, in allen ihren Derivaten eine wesentliche Eigenschaft nicht besitzt, die bei der Aufstellung von Radicalen berücksichtigt zu werden pflegt, nämlich die relative Beständigkeit. Auch würde zur Benennung der beiden, wie später gezeigt werden wird, thatsächlich existirenden Isomeren, z. B.



die weitere Einführung neuer unterscheidender Bezeichnungen nothwendig sein.

Es ist wohl praktisch am einfachsten, die Benennung von den Namen der zusammentretenden Componenten abzuleiten, und diese Nomenclatur steht auch mit dem chemischen Charakter der Verbindungen im besten Einklange.

Die Diazogruppe $\text{R}_1\text{.N.N.}$ kann sich, wie die neueren Forschungen auf diesem Gebiete gezeigt haben, in zwei Hauptformen mit einem

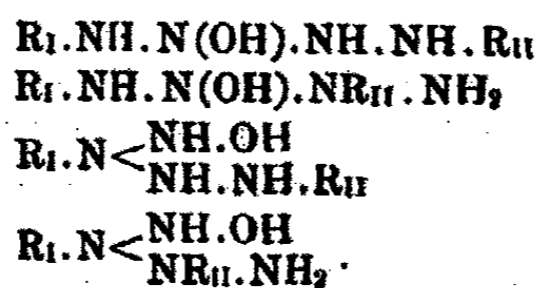
¹⁾ Diese Berichte 26, 1587.

einwertigen Atom oder Radical R_{II} verbinden, entsprechend den Formeln $R_I.N:N$ und $R_I.N:N.R_{II}$. Verbindungen der ersten Klasse, in der das eine Stickstoffatom fünfwerthig auftritt, bilden sich, wenn R_{II} ein Atom oder Radical von stark negativem Charakter ist. Diesem gegenüber ist also der Rest $R_I.N:N$ basischer Natur; es sind dies die Diazoniumverbindungen. Die andere Form tritt auf, wenn R_{II} basisch, indifferent oder schwach sauer (z. B. CN) ist. Dann verhält sich der damit verbundene Rest $R_I.N:N$ wie das Radical einer Säure. Insbesondere sind die Diazoamidverbindungen ihren Eigenschaften nach ganz ausgesprochenermaassen Säureamide und werden auch dementsprechend in der Nomenclatur behandelt. Derivate von Diazoverbindungen mit Hydrazinen würden hiernach als Säurehydrazide aufzufassen und als Diazohydrazide zu bezeichnen sein, also z. B. die beiden oben genannten Körper als Bromdiazobenzolphenylhydrazid, bezw. Diazobenzolbromphenylhydrazid.

Geht man von dieser Voraussetzung aus, so ist zur Feststellung der Constitution der Verbindungen nur noch zu entscheiden, ob dieselben, wie Curtius und alle anderen Autoren ohne Weiteres annehmen, als symm. Hydrazid, $R_I.N:N.NH.NH.R_{II}$, oder etwa als *as.*-Hydrazid, $R_I.N:N.N.NH_2$, anzusprechen sind.

Man kann die Frage nach der Structur dieser Körperklasse aber auch auf allgemeinerer Grundlage erörtern.

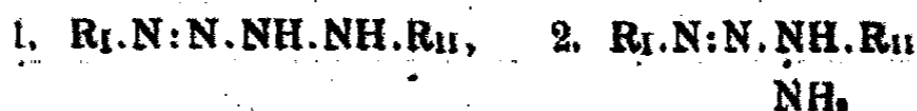
Eine Diazoverbindung $R_I.N:N.OH$ kann mit einem Hydrazin, $R_{II}.NH.NH_2$, auf folgende vier Arten zu einem Zwischenproduct zusammentreten:



Aus diesen vier hypothetischen Additionsproducten erhält man bei Abspaltung der Hydroxylgruppe mit je einem anderen der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome neun von einander verschiedene Formeln für die Verbindung $R_I(N_4H_2)R_{II}$, die alle Möglichkeiten erschöpfen.

Von diesen 9 Formeln entsprechen zwei dem Diazoniumtypus, können also als ausgeschlossen gelten. Drei Formeln sind symmetrisch. Wie oben schon erwähnt ist und im experimentellen Theil durch mehrfache Beispiele belegt werden wird, sind die Verbindungen $R_I(N_4H_2)R_{II}$ und $R_{II}(N_4H_2)R_I$ sicher von einander verschieden, ein

symmetrischer Bau der Formel also nicht möglich. Es bleiben deshalb ausser den schon erwähnten Formeln eines symm., bezw. asymm. Hydrazide:



nur noch die Formeln



übrig.

Eine Unterscheidung zwischen diesen wird durch das Verhalten der Diazohydrazide bei der Oxydation ermöglicht. Durch Turbinieren der concentrirten, ätherischen Lösungen in der Kälte mit wässrigem Permanganat werden dieselben unter Zusammenritt zweier Molekeln in Oxydationsproducte übergeführt. Diese höchst explosiven und auch in festem Zustande wenig beständigen Verbindungen gehen in Lösung sehr schnell unter Stickstoffverlust in die entsprechenden Diazoamidoverbindungen $R_I.N:N.NH.R_{II}$ über. Die beiden isomeren Diazohydrazide $R_I(N_2H_2)R_{II}$ und $R_{II}(N_2H_2)R_I$ geben verschiedene Oxydations-Producte.

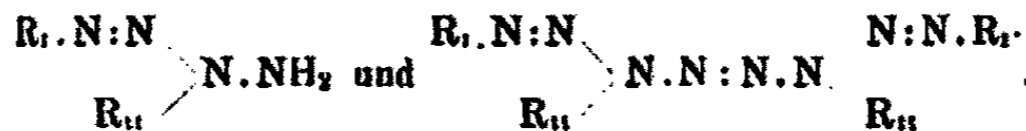
Entsprechen die Diazohydrazide der bisher angenommenen Formel 1, so würden zwar für die Verbindungen selbst zwei isomere Formen



möglich sein, aber diese würden bei der Oxydation identische Producte liefern müssen, da nach aller Analogie wohl Aboxydation der beiden Wasserstoffatome an zwei benachbarten Stickstoffatomen zu erwarten wäre.

Nun ist allerdings in Betracht zu ziehen, dass bei der Oxydation auch hier schliesslich zwei Molekeln zusammentreten könnten, etwa unter Bildung eines Vierstickstoffringes, wie ihn Curtius auch bei der Oxydation des Dibenzylhydrazins annimmt. Dann wären so zwei von einander verschiedene Oxydationsproducte der isomeren Diazohydrazide möglich. Aber es erscheint unerfindlich, wie aus einem solchen Gebilde unter spontanem Austritt von Stickstoff aus dem Stickstoffringe eine Diazomidoverbindung sich bilden sollte. Dasselbe Bedenken liegt auch gegen alle Formeln der Oxydationsproducte vor, die sich durch Aboxydation von Wasserstoff aus den Diazohydrazidformeln 3 und 4 ableiten liessen.

Einwandfrei erscheint nur die nun allein übrig bleibende Formel 2. Danach sind die Diazohydrazide secundäre asymmetrische Hydrazinderivate und die Oxydationsproducte ihre normalen Tetrazone, entsprechend den Formeln



Hier erscheint es ohne Weiteres verständlich, dass die isomeren Diazohydrazide verschiedene Tetrazone und diese leicht unter Stickstoffverlust als Hauptproducte der Zersetzung die entsprechenden Diazoamidverbindungen liefern.

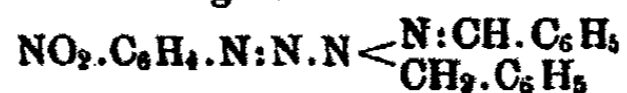
Ganz in Uebereinstimmung damit steht es, dass weder das Hydrazin selbst, noch secundäre asymmetrische Hydrazine — geprüft wurden Methyl- und Benzyl-Phenylhydrazin — Diazohydrazide bilden.

Die Bisdiazotetrazone, in denen sich acht Stickstoffatome in directer Bindung finden, können auch als Octazone bezeichnet werden; sie enthalten die längste, bisher erhaltene Stickstoffkette.

Die aromatischen Diazohydrazide geben ausser den erwähnten Tetrazonen keine Derivate, an denen ihre Structur weiter geprüft werden könnte; vielmehr lassen alle diesbezüglich untersuchten Agentien die Verbindungen entweder unverändert oder bewirken — meist schon in der Kälte — totale Zersetzung. Es zeigte sich jedoch, dass die Beständigkeit der Körper mit der basischen Natur des verwendeten Hydrazins wächst und die Diazoderivate des Methyl- und Benzyl-Hydrazins in Aldehydverbindungen überführbar sind. An den Letzteren hat sich die oben abgeleitete Formel eindeutig verificiren lassen.

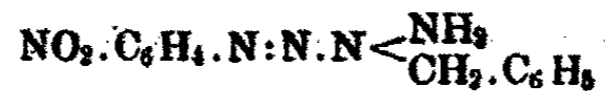
Benzalazin, $C_6H_5 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_6H_5$, giebt (vgl. die vorstehende Abhandlung) durch partielle Reduction ziemlich glatt das Benzalbenzylhydrazon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$.

Dieses Hydrazon, das nur noch ein vertretbares Wasserstoffatom enthält, liefert mit Nitrodiazobenzol das Benzaldehydderivat eines Diazohydrazids, dem eindeutig die Formel



zukommt.

Wird das aus Benzalazin erhaltene Benzalbenzylhydrazon durch Säuren gespalten, so erhält man Benzylhydrazin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$; dieses liefert mit Nitrodiazobenzol in ganz normaler Weise das Diazohydrazid, und aus diesem lässt sich eine Benzaldehydverbindung darstellen, die sich mit der aus Benzalbenzylhydrazon erhaltenen identisch erwies. Damit ist für das Diazohydrazid aus Benzylhydrazin die Formel:



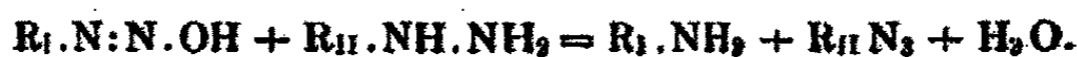
festgelegt, entsprechend dem Typus der oben erörterten allgemeinen Formel 2:



Die Bildung der Diazohydrazide aus ihren Componenten erfolgt keineswegs glatt, die Ausbeute beträgt in der Regel nur 20—40 pCt., in einem Falle bis zu 70 pCt. Daneben erfolgt auch hier die Reaction, die nach den früheren Untersuchungen von Griess, E. Fischer u. A. beim Arbeiten in mineral-saurer Lösung ausschliesslich beobachtet wurde. Es bilden sich die beiden möglichen Amine und Diazoimide, entsprechend den Formeln:



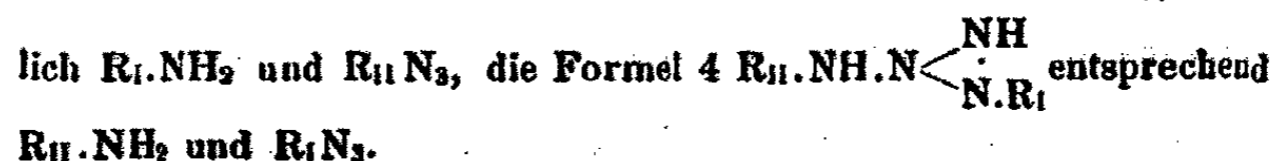
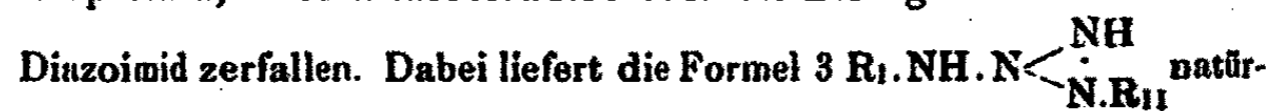
und



Von diesen beiden Reactionen überwiegt die Erstere bei weitem, wie dies übrigens auch Curtius bereits angiebt. Die vier Verbindungen lassen sich in der vom Diazohydrazid abfiltrirten wässrigen Lösung nachweisen. Die Diazoimide sind im Allgemeinen darin ölig suspendirt.

Es scheint jedoch nicht, dass die genannten Substanzen, wie dies bisher meist angenommen wurde, durch theilweise Zersetzung aus den Diazohydraziden entstanden sind, da die Menge der Nebenproducte in keinem Verhältniss zu der grösseren oder geringeren Zersetzlichkeit des betreffenden Diazohydrazids steht. Im Gegentheil wurden theilweise bei der Darstellung der allerbeständigsten Diazohydrazide die schlechtesten Ausbeuten erhalten, sodass anzunehmen ist, dass diese Substanzen im Laufe einer von der Bildung der Diazohydrazide unabhängigen Reaction entstehen.

Es erscheint von vornherein wahrscheinlich, dass beim Zusammentreffen von Diazoverbindungen und Hydrazinen nicht nur eine Zwischenform entstehen und auch die Wasserabspaltung in mehr als einem Sinne erfolgen wird. Je nach der Beweglichkeit der Wasserstoffatome bei verschiedenen substituirtten Componenten wird die Reaction mehr in der einen oder anderen Richtung verlaufen. Die entstehenden asymmetrischen Diazohydrazide sind die beständigen Formen, die anderen, wie sie den oben angeführten Formeln 3 und 4 entsprechen, werden insbesondere in saurer Lösung leicht in Amin und Diazoimid zerfallen. Dabei liefert die Formel 3



Auch der Zerfall der festen Diazohydrazide beim Stehen für sich oder beim Erwärmen in einem indifferenten Lösungsmittel, wobei Diazoimide und Amine entstehen, ist wohl so zu deuten, dass eine Umlagerung in die isomeren Formen 3 und 4 vorangeht, die dann in der erörterten Weise zerfallen. Für eine vorausgehende Umlagerung

spricht insbesondere der ausserordentlich langsame Verlauf der Reaction in der Kälte.

Ist die Möglichkeit der Wasserauflagerung vorhanden, so erfolgt der Zerfall der Diazohydrazide dagegen im Sinne der Rückbildung der Componenten; es werden also beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Hydrazin und das der Diazoverbindung entsprechende Phenol, beim längeren Erwärmen alkoholischer Lösungen Hydrazin und der der Diazoverbindung entsprechende Kohlenwasserstoff erhalten.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung der Diazohydrazide wurde entsprechend der von dem Einen von uns früher gegebenen Vorschrift eine salzsaure Diazolösung bereitet, dieselbe mit Natriumacetat essigsauer gemacht, stark gekühlt und dann zu einer kalten, verdünnten, essigsäuren Lösung der berechneten Menge, bezw. eines kleinen Ueberschusses an Hydrazin auf einmal zugefügt und gut geschüttelt. Wenn bei genügend tiefer Temperatur gearbeitet ist, tritt hierbei keine Gasentwicklung ein. Das in Wasser unlösliche Diazohydrazid fällt meist momentan in Form eines im Allgemeinen amorphen, manchmal auch krystallinischen Niederschlages aus; bisweilen scheidet sich auch das Diazohydrazid zunächst ölförmig ab und erstarrt allmählich.

In vielen Fällen schien sich im ersten Augenblick ein Zwischenproduct auszuscheiden, da eine vorübergehende Färbung, die von der schliesslichen Farbe des Diazohydrazids abwich, beobachtet wurde; die alphylobstituirten Diazohydrazide können sich auch in mineral-saurer Lösung bilden.

Die Diazohydrazide sind ausnahmslos feste, meist gut krystallisirende Substanzen. Ihre Farbe variiert von gelb bis braun, nur beim Benzylhydrazin wurde ein ungefärbtes Diazohydrazid erhalten. In Alkohol, Aether, Aceton und Benzol sind sie mehr oder minder leicht löslich, stets wesentlich schwerer in Ligroin; in Wasser und verdünnten Säuren sind sie im Allgemeinen unlöslich. Nur die Derivate der stark basischen Hydrazine sind merklich löslich in Wasser und in verdünnten Säuren, und sowohl beim Aufbewahren wie bei chemischen Eingriffen wesentlich beständiger.

Beim Erhitzen auf dem Spatel oder bei Berührung mit einem heissen Glasstabe verpuffen die Diazohydrazide, bisweilen ziemlich heftig. Gegen Reiben oder Stoss sind sie nicht empfindlich. Im Röhrchen erhitzt, schmelzen sie unter Gasentwicklung, einige verpuffen hierbei auch auf einmal. Bei Allen jedoch hängt die Höhe des beobachteten Schmelz- bezw. Zersetzungs-Punktes wesentlich von der Schnelligkeit des Erhitzens ab.

Diejenigen Diazohydrazide, die wie z. B. das Diazobenzoesäurephenylhydrazid, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, in Alkalien löslich sind, reduciren Fehling'sche Lösung.

In Folge der überaus leichten Zersetzlichkeit der meisten Diazohydrazide ist es nicht leicht, dieselben analysenrein zu erhalten, auch wenn sie zu jeder Bestimmung frisch dargestellt, bezw. umkrystallisirt werden. Man muss sich in Folge dessen theilweise mit weniger genauen Analysenzahlen begnügen. Wegen der explosionsartigen Zersetzung, die sie beim Erhitzen erleiden, müssen die Diazohydrazide stets mit feinem Kupferoxyd gemischt verbrannt werden.

Fassbare Derivate der aromatischen Diazohydrazide sind allein durch Oxydation derselben erhalten worden, und auch diese sind nur unter ganz genau einzuhaltenden Versuchsbedingungen erhältlich. Von den geprüften Oxydationsmitteln, Wasserstoffsperoxyd, Ferrichlorid, Kaliumferricyanid, Kaliumpersulfat und Kaliumpermanganat, führte nur das Letztere zum Ziel.

Die Oxydationsproducte sind auch im trocknen Zustande sehr zersetzliche Körper. Sie sind in der Regel hell gefärbt und werden an der Luft und am Licht oberflächlich rasch dunkel. Beim Erhitzen, beim Reiben oder beim Schlag explodiren sie mit ziemlich heftigem Knall. Wenn auch ihre Explosivität bei Weitem geringer ist, als beispielsweise die der trocknen Diazoniumsalze, so ist beim Arbeiten mit Mengen, die etwa 0.5 g übersteigen, immerhin einige Vorsicht geboten. Im Röhrchen erhitzt, zeigen sie einen ziemlich scharfen Explosionspunkt. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, mehr oder minder leicht löslich. In der Lösung beginnen sie jedoch momentan, sich unter Gasentwicklung zu zersetzen. Auch die beständigsten dieser Oxydationsproducte sind in Lösung etwa nach einer Viertelstunde vollkommen zersetzt, sodass es nur in wenigen Fällen möglich ist, sie durch Umlösen zu reinigen. Lässt man nach vollkommener Zersetzung das Lösungsmittel verdampfen, so hinterbleibt, wenn man vom Oxydationsproduct des Diazohydrazids, $\text{R}_I \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{R}_{II} \end{smallmatrix}$, ausgegangen ist, neben öligen Zersetzungsproducten die Diazoamidoverbindung $\text{R}_I \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}_{II}$.

Diazobenzolphenylhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.

Die Substanz ist schon von dem Einen von uns beschrieben worden ¹⁾.

Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist es zweckmässig, den Niederschlag möglichst schnell von der, viel öligen Diazobenzolimid enthalten-

¹⁾ l. c.

den Flüssigkeit zu trennen; zu diesem Zwecke giesst man das ganze Reaktionsgemisch erst durch ein Dratsieb, bringt dann das in kugeligen Aggregaten ausgeschiedene Diazohydrazid auf ein Saugfilter, wäscht es nach einander mit kaltem Wasser, Alkohol und Ligroin aus und lässt es schliesslich an der Luft trocknen. Die Ausbeute beträgt 6–7 g.

Die Substanz ist auf diese Weise bereits ziemlich rein. Man kann sie aus einem Gemisch von einem Theil Schwefelkohlenstoff mit vier Theilen Ligroin umkrystallisiren und erhält sie dann in dunkelgelben, derben, rechteckigen Tafeln, die, im Röhrchen erhitzt, bei 70–73° unter Gasentwicklung schmelzen.

Durch Reduction in ätherischer Lösung mittels Aluminiumamalgams wurde Phenylhydrazin erhalten.

Bei der leichten Zersetzbarkeit der Substanz ergab die Analyse nicht sehr befriedigende Zahlen. Bei der Verbrennung giebt der Körper zwar schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur einen Theil seines Stickstoffs ab, doch verbrennt die zurückbleibende, stickstoffhaltige Kohle sehr schwer.

0.1410 g Sbst.: 0.3468 g CO₂, 0.0774 g H₂O. — 0.1558 g Sbst.: 0.3399 g CO₂. — 0.1732 g Sbst.: 42.0 ccm N (25°, 759 mm).

C₁₂H₁₂N₄. Ber. C 67.85, H 5.69, N 26.46.
Gef. » 67.10, 68.26, » 6.18, » 27.01.

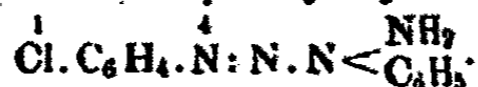
Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon, Schmp. 51–52°.



5 g Diazobenzolphenylhydrazid werden in 35 ccm Aether gelöst und mit 130 ccm einer 1-procentigen Kaliumpermanganatlösung unter kräftiger Kühlung etwa eine Viertelstunde an der Turbine durchgerührt. Dann wird das Gemenge vorsichtig mit schwefliger Säure bis zur Lösung des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds versetzt und schnell filtrirt. Das auf dem Filter zurückbleibende schwefelgelbe Bisdiazotetrazon wird mit Wasser, Alkohol, wenig Aether und Ligroin gewaschen.

Die Ausbeute ist ausserordentlich gering. Die Substanz ist ungemain zersetzlich und konnte nicht in hinreichender Menge rein genug erhalten werden, um analysirt zu werden. Doch ist ihre Constitution wohl durch die Analogie mit den übrigen, dargestellten und auch analysirten Bisdiazotetrazonen festgestellt.

1.4-Chlordiazobenzolphenylhydrazid, Schmp. 78°.

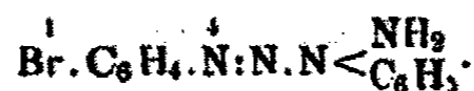


Ausbeute aus 5 g *p*-Chloranilin etwa 4 g.

0.1465 g Sbst.: 20.9 ccm N (18.5°, 744 mm).

C₁₂H₁₁N₄Cl. Ber. N 22.77. Gef. N 23.15.

1.4-Bromdiazobenzolphenylhydrazid, Schmp. 79°.



Ausbeute aus 5 g Bromanilin 3–4 g.

0.1777 g Sbst.: 28.4 ccm N (15°, 772 mm). — 0.2459 g Sbst.: 0.1610 g AgBr.

C₁₂H₁₁N₄Br. Ber. N 19.28, Br 27.46.

Gef. » 19.12, » 27.86.

Bis-1.4-bromdiazobenzoldiphenyltetrazon, Schmp. 60°.



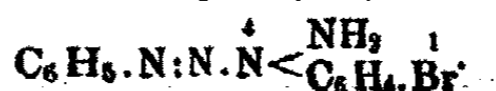
10 g *p*-Bromdiazobenzolphenylhydrazid werden in 220 ccm absolutem Aether gelöst und mit 190 ccm 1-procentiger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung etwa eine Viertelstunde an der Turbine durchgerührt. Es hat sich dann eine hellgelbe Substanz ausgeschieden, die oben schwimmt. Da dieselbe durch schweflige Säure zersetzt wird, so kann man das Mangansuperoxyd nicht wie bei der Darstellung der anderen Bisdiazotetrazone in Lösung bringen. Es zeigte sich noch am vortheilhaftesten die oben schwimmende Substanz möglichst vollständig mit dem Spatel von dem Brei abzuheben und sehr vorsichtig, wegen der Gefahr einer Explosion, auf Thon zu streichen. Die Substanz ist jetzt noch durch Mangansuperoxyd verunreinigt.

Zur Reinigung bringt man die Substanz in kleinen Portionen in ein Schälchen und verreibt sie mit der zur Lösung erforderlichen Menge Aether. Die ätherische Lösung wird filtrirt und die Hauptmenge des Aethers in einer Schale durch Darüberblasen eines kräftigen Luftstromes schnell verdampft. Die ausgeschiedene Substanz wird von dem Rest des Aethers durch Abfiltriren getrennt und mit wenig Alkohol, dann mit Aether, schliesslich mit Ligroïn gewaschen und an der Luft getrocknet.

0.1799 g Sbst.: 29.7 ccm N (18.5°, 764 mm).

C₂₄H₁₈N₈Br₂. Ber. N 19.42. Gef. N 19.24.

Diazobenzol-1.4-bromphenylhydrazid, Schmp. 69°.



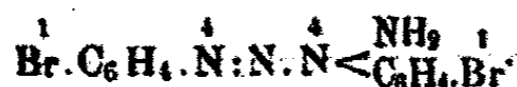
Ausbeute ausserordentlich gering. Die Substanz ist noch wesentlich leichter zersetzlich als die isomere Verbindung, von der sie sich durch den um 10° niedrigeren Explosionspunkt unterscheidet.

0.1604 g Sbst.: 26.5 ccm N (15°, 756 mm). — 0.2293 g Sbst.: 0.1494 g AgBr.

C₁₂H₁₁N₄Br. Ber. N 19.28, Br 27.46.

Gef. » 19.34, » 27.73.

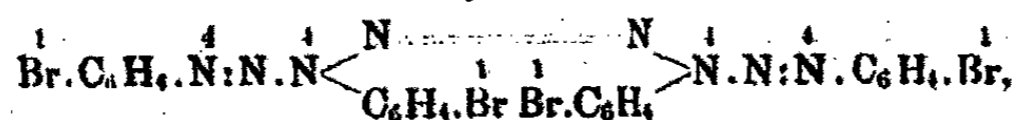
1.4-Bromdiazobenzol-1.4-bromphenylhydrazid,
Schmp. 82—84°



0.1586 g Sbst.: 19.8 ccm N (16°, 758 mm). — 0.2065 g Sbst.: 0.2112 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Br}_2$. Ber. N 15.17, Br 43.20.
Gef. » 14.97, » 43.52.

Bis-1.4-bromdiazobenzoldi-1.4-bromphenyltetrazon,
Schmp. 58—61°

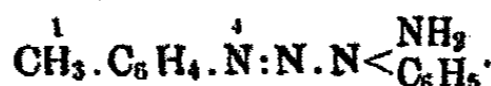


Aus 10 g des Diazohydrazids werden ca. 2.5 g anscheinend amorphes Tetrazon erhalten; das Mangandioxyd lässt sich durch schweflige Säure entfernen.

0.2072 g Sbst.: 26.4 ccm N (15.5°, 756 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{Br}_4$. Ber. N 15.25. Gef. N 14.89.

1.4-Diazotoluolphenylhydrazid, Schmp. 66—67°



0.2009 g Sbst.: 0.5056 g CO_2 , 0.1136 g H_2O . — 0.1461 g Sbst.: 31.2 ccm N (19°, 758 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3$. Ber. C 68.95, H 6.24, N 24.81.
Gef. » 68.65, » 6.33, » 24.47.

Die Substanz wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; es entwickelte sich stürmisch Stickstoff. Durch das Reaktionsgemisch wurde Wasserdampf geleitet. Aus dem Destillat wurde, neben sehr wenig Diazotoluolimid, fast die berechnete Menge an *p*-Kresol isoliert. Der Rückstand enthielt, neben Spuren Harz, schwefelsaures Phenylhydrazin.

Bis-1.4-diazotoluoldiphenyltetrazon, Schmp. 64—67°



7.5 g des Diazohydrazids in 100 ccm Aether geben 2.4 g mittels schwefliger Säure gereinigten Tetrazons. Durch Umlösen lässt sich die Substanz nicht reinigen; im Dunkeln aufbewahrt, ist sie verhältnissmässig beständig.

0.2087 g Sbst.: 0.5286 g CO_2 , 0.1161 g H_2O . — 0.2033 g Sbst.: 0.5149 g CO_2 , 0.1097 g H_2O . — 0.1910 g Sbst.: 41.6 ccm N (16°, 754 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_8$. Ber. C 69.57, H 5.39, N 25.04.
Gef. » 69.09, 69.09, » 6.23, 6.04, » 25.32.

Besser stimmen die gefundenen Zahlen freilich für die um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung $C_{26}H_{26}N_8$ eines Bisdiazohydro-tetrazons. Für dieses wäre berechnet:

C 69.25, H 5.82, N 24.93.

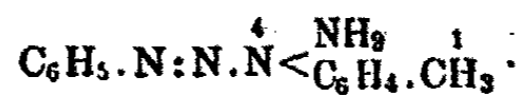
Es ist aber zu berücksichtigen, dass, wie auch Nietzki¹⁾ kürzlich wieder hervorhob, bei stickstoffreichen Substanzen, die mit viel Kupferoxyd zur Verbrennung gemischt werden müssen, fast immer ein starkes Plus an Wasserstoff erhalten wird.

0.93 g der Substanz wurden mit 50 ccm Aether übergossen; unter fortwährender Gasentwicklung ging die Substanz allmählich in Lösung. Nach beendeter Zersetzung blieb beim Verdampfen des Aethers ein Oel zurück, das langsam erstarrte. Die Masse wurde auf Thon gestrichen (Gewicht 0.4 g), aus Ligroin umkrystallisirt und erwies sich als Diazobenzoltoluidid, $C_6H_5.N:N.NH.C_6H_4.CH_3$.

0.1545 g Sbst.: 27.3 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{13}H_{13}N_3$. Ber. N 19.94. Gef. N 20.19.

Diazobenzol-1.4-tolylhydrazid, Schmp. 64—65°.



Ausbeute aus 3.6 g Anilin ca. 2 g. Verglichen mit den bisher beschriebenen anderen Diazohydraziden, ist dieser Körper relativ beständig.

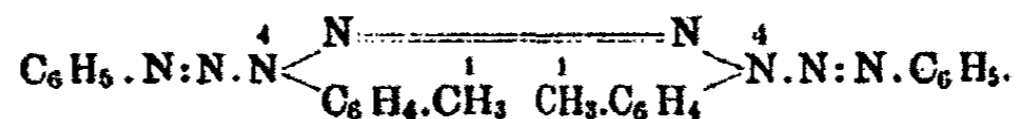
0.1998 g Sbst.: 0.5035 g CO_2 , 0.1155 g H_2O . — 0.1489 g Sbst.: 31.7 ccm N (14°, 743 mm).

$C_{13}H_{14}N_2$. Ber. C 68.95, H 6.24, N 24.81.

Gef. » 68.74, » 6.47, » 24.60.

Bei der Zersetzung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lieferte die Substanz Phenol und schwefelsaures *p*-Tolylhydrazin.

Bisdiazobenzoldi-1.4-tolyltetrazon, Schmp. 55°.



Die Ausbeute ist sehr gering und die Substanz wesentlich leichter zersetzlich als das isomere Tetrazon, das 10—12° höher explodirt.

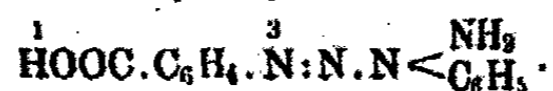
Die Substanz liess sich nicht völlig von dem beigemengten Mangandioxyd reinigen, dem entsprechend wurde der Stickstoffgehalt zu niedrig befunden.

0.2012 g Sbst.: 41.7 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{26}H_{24}N_8$. Ber. N 25.04. Gef. N 23.99.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1790.

1.3-Diazobenzoësäurephenylhydrazid, Schmp. 108—112°.



5 g Aminobenzoësäure liefern 6.5 g amorphes, gelbes Diazohydrazid, das sich durch Lösen in Aether und Abdestilliren desselben bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck reinigen lässt. Die Substanz löst sich als Carbonsäure in wässrigem Natriumcarbonat und reducirt dann Fehling'sche Lösung.

0.1962 g Sbst.: 0.4379 g CO₂. — 0.2055 g Sbst.: 0.0988 g H₂O. — 0.1628 g Sbst.: 32.0 ccm N (26°, 755 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₄. Ber. C 60.88, H 4.72, N 21.91.
Gef. » 60.88, » 5.11, » 21.86.

Es wurde verschiedentlich versucht, Acetyl-derivate der Substanz darzustellen, sowie sie mit Benzaldehyd oder Formaldehyd zu condensiren; in allen Fällen erfolgte aber entweder keine Reaction oder Zersetzung unter Stickstoffentwicklung, obwohl der Körper für sich relativ recht beständig ist.

Es wurde ferner die Zersetzung der Substanz durch halbstündiges Kochen am Rückflusskühler in benzolischer Lösung untersucht. Nach dem Erkalten schied sich ein Krystallbrei aus, aus dem Diazobenzoësäureimid und Aminobenzoësäure isolirt werden konnten — ein hinreichender Beweis dafür, dass der Zerfall in den beiden möglichen Richtungen erfolgt war.

1.4-Diazobenzoësäurephenylhydrazid,



Die *p*-Säure lässt sich aus siedendem Benzol in undeutlichen Krystallen erhalten, während die *m*-Säure auch dabei amorph blieb. Ausbeute und Eigenschaften sind sonst dieselben.

0.1423 g Sbst.: 27.7 ccm N (19°, 759 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₄. Ber. N 21.91. Gef. N 22.48.

Diazobenzol-1.3-hydrazinobenzoësäure,

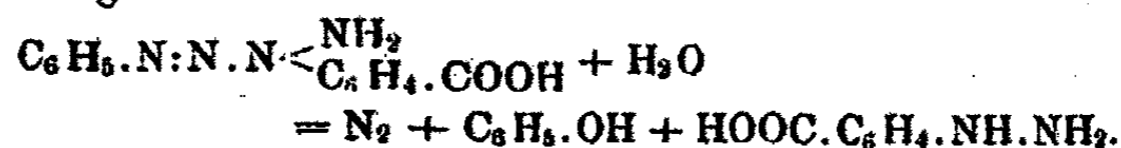


Ausbeute aus 2.4 g Anilin etwa 2.3 g. Der Explosionspunkt liegt hier mehr als 20° unterhalb des Explosionspunktes des isomeren 1.3-Diazobenzoësäurephenylhydrazids.

0.1956 g Sbst.: 0.4347 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.1567 g Sbst.: 29.0 ccm N (13°, 753 mm).

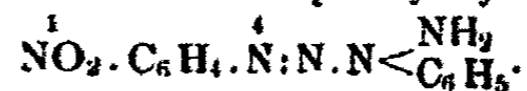
C₁₃H₁₂O₂N₄. Ber. C 60.88, H 4.72, N 21.91.
Gef. » 60.62, » 5.03, » 21.77.

Die Substanz wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde durch die Lösung Wasserdampf geleitet. Das Destillat enthielt, neben wenig Diazobenzolimid, Phenol. Der saure Rückstand wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. In der ätherischen Lösung wurde kein Phenylhydrazin nachgewiesen. Die wässrig alkalische Lösung wurde mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, erwärmt und mit Benzaldehyd die Hydrazinbenzoesäure in Form ihres Benzylidenhydrazons gefällt, das, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 173° zeigte. Die Zersetzung erfolgt also ausschliesslich nach der Gleichung:



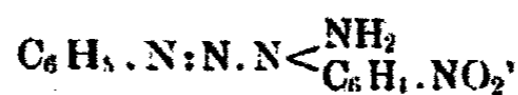
Es wurde auch ein Versuch gemacht, *p*-Diazobenzolsulfosäure mit Phenylhydrazin reagiren zu lassen. Die Diazobenzolsulfosäure wurde in Natriumacetat gelöst und mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte zusammengebracht. Es fiel hierbei auch eine Substanz aus, die aber auf keine Weise rein erhalten werden konnte und wohl entweder das 1.4-Diazobenzolsulfosäurephenylhydrazid oder vielleicht ein Phenylhydrazin-, bezw. Natrium-Salz dieses Körpers war. Die Substanz war löslich in Wasser, dagegen unlöslich in Aether.

1.4-Nitrodiazobenzolphenylhydrazid,



Die Substanz, verhältnissmässig sehr beständig, ist bereits von Bamberger¹⁾ beschrieben worden. Es wurde die Zersetzung derselben in alkoholischer Lösung durch längeres Kochen genauer beobachtet und dabei Phenylhydrazin und Nitrobenzol nachgewiesen.

Es ist nicht gelungen, das isomere Diazobenzol-*p*-nitrophenylhydrazid,



darzustellen durch Einwirkung von Diazobenzol auf *p*-Nitrophenylhydrazin. Wurde in stark essigsaurer Lösung gearbeitet, so konnte im Wesentlichen nur Nitrodiazobenzolimid isolirt werden; war die Lösung dagegen nur schwach sauer, so trat keine Reaction ein.

1.4-Nitrodiazobenzolmethylhydrazid,



Der zunächst erhaltene Niederschlag besteht zum grössten Theil aus *p*-Nitrodiazobenzolimid vom Schmp. 71°; das erst durch kaltes

¹⁾ Diese Berichte 28, 840.

Ligroin extrahirt wird. Der Rückstand (etwa 2 g aus 5 g *p*-Nitroanilin) wird aus 75-procentigem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt und so in braunen, bronzeglänzenden Nadeln erhalten.

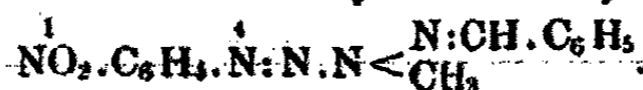
0.1455 g Sbst.: 0.2824 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 0.0671 g H₂O. — 0.1809 g Sbst.: 40.8 ccm N (20°, 758 mm).

C₇H₉O₂N₅. Ber. C 43.02, H 4.65, N 35.95.

Gef. » 43.57, » 5.12, 5.02, » 35.79.

Versuche, das Nitrodiazobenzolmethylhydrazid mit Kaliumpermanganat zu oxydiren, wie in den bisher beschriebenen Fällen, hatten keinen Erfolg. Wurde die Substanz überhaupt angegriffen, so erhielt man Zersetzungsproducte, wohl in Folge weiter gehender Oxydation.

1.4-Nitrodiazobenzolbenzylidenmethylhydrazid,



Löst man *p*-Nitrodiazobenzolmethylhydrazid in der gerade ausreichenden Menge auf dem Wasserbade erwärmten Benzaldehyd und lässt dann erkalten, so erstarrt die Masse allmählich fast vollständig. Dieselbe wird auf Thon gestrichen und aus Ligroin oder aus 75-procentigem Alkohol umkrystallisirt. Aus Ligroin krystallisirt die Benzaldehydverbindung in sehr feinen, gelbrothen Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 148° schmelzen und bei höherer Temperatur schwach verpuffen. Der Körper ist in Aceton sehr leicht löslich, weniger in Benzol, Aether und absolutem Alkohol, sehr schwer in kaltem Ligroin. In Eisessig löst sich die Substanz und wird durch Natriumcarbonat wieder unzersetzt ausgefällt. Bei mässigem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Benzaldehyd in Freiheit gesetzt; nach fortgesetztem Kochen wird auch das Molekül des Diazohydrazids gespalten, was man dadurch nachweist, dass, wenn man jetzt alkalisch macht, Fehling'sche Lösung reducirt wird.

0.1438 g Sbst.: 0.3116 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 26.7 ccm N (18°, 770 mm).

C₁₄H₁₃O₂N₅. Ber. C 59.30, H 4.63, N 24.78.

Gef. » 59.11, » 4.82, » 24.94.

Diazobenzolbenzylhydrazid,



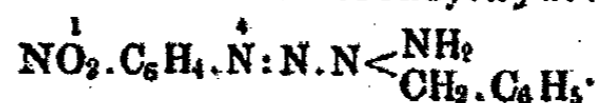
2 g Anilin werden in 5.2 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 (2.3 g HCl) und 20 ccm Wasser gelöst, mit 16 ccm 10-procentiger Natriumnitritlösung diazotirt und mit 15 ccm 40-procentiger Natriumacetatlösung versetzt. Diese Diazolösung giesst man unter guter Kühlung und kräftigem Schütteln zu einer Lösung von 3 g salzsaurem Benzylhydrazin in 60 ccm Wasser mit 8 g krystallisirtem Natrium-

acetat. Es scheidet sich ein Oel ab, das langsam, aber vollständig erstarrt. Es wird nun abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Ligroin gewaschen. Aus Ligroin krystallisirt die Substanz in weissen, hexagonalen Blättchen, die bei 46—48° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1580 g Sbst.: 33.3 ccm N (15.5°, 757 mm).

$C_{13}H_{11}N_4$. Ber. N 24.82. Gef. N 24.66.

1.4-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazin,



30 g *p*-Nitranilin werden in 108 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 (48 g HCl) und 108 ccm Wasser gelöst und mit 180 ccm 10-procentiger Natriumnitritlösung diazotirt. Der Säureüberschuss wird mit 70 g Natriumbicarbonat abgestumpft und hierauf noch 150 ccm 40-procentiger Natriumacetatlösung zugegeben. Die so bereitete Diazolösung giesst man unter Kühlung in eine Lösung von 35 g salzsaurem Benzylhydrazin in 700 ccm Wasser mit 80 g krystallisiertem Natriumacetat. Im ersten Augenblick erscheint ein hellgelber Niederschlag, der sich jedoch beim Umschütteln allmählich braun färbt. Man filtrirt und streicht die Substanz auf Thon. Die Menge derselben beträgt etwa 50 g; doch besteht sie zu ungefähr 80 pCt. aus *p*-Nitrodiazobenzolimid. Man trennt dasselbe vom gesuchten Diazohydrazid auf folgende Weise. Man extrahirt die ganze Menge zunächst sechsmal mit je 500 ccm kaltem Ligroin, dann mit je 200 ccm Ligroin von 30°, 40°, 50° und schliesslich 60°. Das nunmehr zurückbleibende Diazohydrazid, es sind noch etwa 10 g, krystallisirt man aus Alkohol um und erhält es in dunkelbraunen, glänzenden, flachen Prismen, die bei 94—96° unter Gasentwicklung schmelzen. Auf höhere Temperatur erhitzt, verpufft die Substanz. Sie ist leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Eisessig und sehr schwer in Ligroin. In Wasser und verdünnten Säuren ist sie nicht löslich.

0.1601 g Sbst.: 0.3361 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 32.8 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{13}H_{13}O_2N_5$. Ber. C 57.50, H 4.83, N 25.87.

Gef. » 57.27, » 5.00, » 25.02.

Es wurde versucht, in gewohnter Weise das Diazohydrazid zu oxydiren, indem eine ätherische Lösung desselben mit 1-procentiger Kaliumpermanganatlösung in der Kälte durchgeschüttelt wurde. Hier, wie in den anderen Fällen, erwies sich ein grösserer Ueberschuss von Kaliumpermanganat als einflusslos auf den Verlauf der Reaction. Nach beendeter Oxydation wurde das Mangansuperoxyd in schwefliger Säure gelöst, der gelbe Niederschlag abfiltrirt und mit Alkohol

und Aether gewaschen. Die in fast allen organischen Solventien schwer lösliche Substanz wurde aus Eisessig oder durch Lösen in heissem Chloroform und Ausfällen mit dem doppelten Quantum Ligroin umkrystallisirt. Man erhält sie in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Dieser hohe Schmelzpunkt, der Umstand, dass sie bei höherer Temperatur nur leicht verpufft, dass man sie ferner längere Zeit mit verdünnten Säuren kochen kann, ohne dass Zersetzung eintritt, lassen mit Bestimmtheit darauf schliessen, dass die Substanz kein Bisdiazotetrazon und die Oxydation nicht normal verlaufen ist. Die Analyse weist, da der Kohlenstoffgehalt sich gegen die Ausgangssubstanz vermindert hat, darauf hin, dass entweder Sauerstoff eingetreten ist, also vielleicht die Benzylgruppe zur Benzoylgruppe oxydirt ist, oder aber eine Spaltung des Moleküls stattgefunden hat.

0.1772 g Sbst.: 0.3627 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1814 g Sbst.: 0.3726 g CO₂, 0.0669 g H₂O. — 0.1166 g Sbst.: 35.5 ccm N (16.5°, 755 mm).

Gef. C 55.83, 56.03, H 4.21, 4.13, N 24.75.

Es scheint aber, dass doch, wenn es auch nicht isolirt werden konnte, sich ausserdem intermediär das gesuchte Bisdiazotetrazon gebildet hat. Es wurde nämlich durch Eindunsten der Mutterlauge ein Körper gewonnen, nach Umkrystallisiren aus Ligroin in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 99°, der sich als *p*-Nitrodiazobenzolbenzylamin, NO₂.C₆H₄.N:N.NH.CH₂.C₆H₅, erwies, also als das normale Zersetzungsproduct des erwarteten Tetrazons.

Das bisher nicht beschriebene und zur Vergleichung auf dem üblichen Wege dargestellte

1.4-Nitrodiazobenzolbenzylamin, Schmp. 99°



wurde durch die Analyse identificirt.

0.1504 g Sbst.: 0.8357 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 28.3 ccm N (14.5°, 759 mm).

C₁₃H₁₃O₂N₄. Ber. C 60.88, H 4.72, N 21.91.

Gef. » 60.89, » 4.88, » 21.78.

1.4-Nitrodiazobenzolbenzylidenbenzylhydrazid,



1 g *p*-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid wird auf dem Uhrglase mit 0.6 ccm Benzaldehyd verrieben, dann vorsichtig angewärmt und hierauf auf dem siedenden Wasserbade so lange erwärmt, bis die anfangs flüssige Masse vollkommen erstarrt und sich hell färbt. Dieselbe wird

zunächst mit wenig Ligroin verrieben und auf Thon gestrichen, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält die Substanz in hellgelben Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 142—143° schmelzen. In Benzol, Aceton, Alkohol und Ligroin in der Kälte wenig löslich, löst sich der Körper wesentlich leichter in diesen Lösungsmitteln in der Wärme. Auch Aether und Eisessig lösen einigermassen leicht. Die Substanz wird erst durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt und ist vollkommen haltbar.

0.1458 g Sbst.: 24.2 ccm N (14°, 749 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_5$. Ber. N 19.53. Gef. N 19.33.

Genau dieselbe Substanz wird nun auch erhalten aus Nitrodiazobenzol und Benzylidenbenzylhydrazon und zwar auf folgende Weise.

5 g *p*-Nitranilin werden in 18 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 (8 g HCl) und 18 ccm Wasser gelöst, mit 30 ccm 10-procentiger Natriumnitrillösung diazotirt und, nach Abstumpfen des Säureüberschusses mittels 11.5 g Natriumbicarbonat, noch mit 30 ccm 40-procentiger Natriumacetatlösung versetzt. Andererseits löst man 10 g frisch bereitetes Benzylidenbenzylhydrazon in der erforderlichen Menge Aether auf und schüttelt nun beide Lösungen kräftig zusammen durch. Hierbei scheidet sich die Hauptmenge des entstandenen Products bereits aus. Man filtrirt ab, trennt die ätherische Lösung von der wässrigen und erhält durch Verdampfen des Aethers eine weitere Quantität der Substanz, die man mit der Hauptmenge vereinigt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Körper in hellgelben Nadeln, die sowohl für sich, als auch mit der aus *p*-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid und Benzaldehyd dargestellten Substanz gemischt bei 142—143° unter Gasentwicklung schmelzen und sich überhaupt ganz wie die auf letztere Art dargestellte Substanz verhalten.

0.1438 g Sbst.: 0.3532 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 0.3698 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1775 g Sbst.: 28.8 ccm N (19°, 775 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N_5$. Ber. C 66.79, H 4.77, N 19.53.
Gef. » 67.00, 66.72, » 5.01, 5.06, » 19.14.

446. A. Wohl: Ueber ein Triasanderivat aus Nitrosoformylphenylhydrazin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Es ist schon oft versucht worden, Nitrosohydrazine zu reduciren, um so zu Triazanen zu gelangen; stets wurde beobachtet, dass bei der Anlagerung von Wasserstoff zunächst die Nitrosogruppe abgespalten wird. Im Nitrosoformylhydrazin habe ich nach vielen vergeblichen Versuchen in dieser Richtung eine Substanz gefunden, die bei der Reduction in alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgam ein anderes Verhalten zeigt und zugleich den grossen Vorzug hat, ganz frei von der stark giftigen Wirkung zu sein, die das Arbeiten mit dem Nitrosophenylhydrazin selbst so ungemeln erschwert. Zur Darstellung des bisher nicht beschriebenen Nitrosoformylphenylhydrazins, $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CHO$, werden 2 g Formylphenylhydrazin mit 4 g Natriumnitrit und 3–4 ccm Wasser in einer geräumigen Reibschale verrieben und unter fortwährendem Rühren allmählich 12 ccm eiskalte, $1\frac{1}{2}$ -fach normale Schwefelsäure zugegeben. Es entweicht etwas überschüssige salpetrige Säure, der Niederschlag bläht sich auf und schwimmt zuletzt auf der Flüssigkeit. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser und dann etwas verdünntem Alkohol ausgewaschen, auf Thon gestrichen und im evacuirten Exsiccator getrocknet. Die frisch dargestellte Verbindung ist fast farblos und schmilzt bei 84–85° unter Zersetzung; sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien, wird aber aus diesen Lösungen auch durch Verdunsten in der Kälte nur unter theilweiser Zersetzung wieder abgeschieden. Aus diesem Grunde ist es noch nicht gelungen, die Substanz, welcher von der Darstellung her unvermeidlich eine kleine Menge unangegriffenen Formylhydrazins anhaftet, analysenrein zu erhalten.

Das Nitrosoformylphenylhydrazin ist eine Säure, löst sich in verdünnten, wässrigen Alkalien und wird durch Säuren, allerdings unter Zersetzung, wieder abgeschieden.



1 g frisch dargestelltes Nitrosoformylphenylhydrazin wird in ca. 20 ccm kaltem, absolutem Alkohol gelöst, 15 g Natriumamalgam von ca. 2.8 pCt. Natrium auf einmal zugegeben und im geschlossenen Gefäss, ohne den Stopfen zu lüften und unter zeitweiser Einstellung in eine Kältemischung, geschüttelt, bis sich das Quecksilber in feine Tröpfchen zertheilt. Die alkoholische Lösung wird vom Quecksilber abgossen, sofort mit Essigsäure angesäuert und mit dem doppelten

Volumen kalten Wassers und 0.6 ccm Benzaldehyd versetzt. Nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation der Benzalverbindung. Dieselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, auf Thon gestrichen, bei 100° getrocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 182—183° unter Zersetzung.

0.1848 g Sbst.: 0.4778 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.1588 g Sbst.: 34.89 ccm N (21.3°, 767.5 mm).

C₁₄H₁₃N₃O. Ber. C 70.51, H 5.63, N 18.09.
Gef. » 70.30, » 5.44, » 17.57.

Die Ausbeute beträgt nach dem Waschen und Trocknen 0.55 g, entsprechend rund 40 pCt. der Theorie; dabei sind nur 3 Atome Natrium auf 1 Molekül der Nitrosoverbindung verwendet worden, denn eine Versuchsreihe zeigte, dass sowohl eine wesentliche Vermehrung wie Verringerung der Natriummenge die Ausbeute herabsetzt.

Die Substanz ist als Formylderivat noch saurer Natur, löst sich in verdünntem Alkali und wird daraus — auch nachdem die Lösung mehrere Minuten gekocht hat — durch Säuren unverändert abgeschieden. Von rauchender Salzsäure in der Kälte wird der Körper sehr langsam und unvollständig angegriffen, beim Kochen mit ca. 3-procentiger Salzsäure im Dampfstrom wird er gelöst, es geht Benzaldehyd über, aber in der Lösung ist neben anderen Producten bereits salzsaures Phenylhydrazin vorhanden.

Es soll versucht werden, auf diesem Wege zu einfacheren Triazan-derivaten zu gelangen. Der Schluss des Semesters und der Umstand, dass von anderer Seite¹⁾ Versuche auf anderen Wegen nach dem gleichen Ziele hin in Aussicht stehen, veranlasst diese kurze Notiz.

Ich bin bei dieser Untersuchung von Hrn. Dr. Jablonski mit Eifer und Geschick unterstützt worden.

449. A. Wohl und W. Emmerich: Ueber den Halbaldehyd der Malonsäure.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Den Halbaldehyd der Malonsäure, das nächst höhere Homologe der Glyoxylsäure, hat v. Pechmann bei seiner schönen Cumarinsynthese aus Phenolen mittels Aepfelsäure und concentrirter Schwefelsäure als Zwischenproduct angenommen, bei dem Versuch der Darstellung aber Cumalinsäure erhalten. Wislicenus hat ursprünglich

¹⁾ Thiele und Osborn, diese Berichte 30, 2869; Voswinkel, diese Berichte 32, 2481.

das von ihm entdeckte Condensationsproduct von Ameisensäureester und Essigester, den Formyllessigester, als Derivat einer Aldehydsäure aufgefasst. Neuere Arbeiten von Claisen und von Pechmann haben jedoch gezeigt, dass hier Ester der isomeren ungesättigten β -Oxysäuren vorliegen.

Wir gelangten zu dem Halbaldehyd der Malonsäure auf einem Wege, der sich dem Einen von uns schon für die Darstellung von Derivaten des Amidoaldehyds und für die Synthese des Glycerinaldehyds bewährt hat, nämlich über das zugehörige Acetal.

Aus Acrolein wird, wie früher¹⁾ nachgewiesen wurde, durch alkoholische Salzsäure β -Chlorpropionacetal, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, erhalten. In dieser Verbindung lässt sich durch Digestion mit sehr verdünntem Alkali bei Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen das Chlor glatt durch Hydroxyl ersetzen unter Bildung von β -Oxypropionacetal, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Oxydation mit Kaliumpermanganat führt diesen Alkohol in das Kaliumsalz der zugehörigen Säure über, die nun das Acetal des Halbaldehyds der Malonsäure, d. i. β -Diäthoxypropionsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, darstellt. Durch gelindes Erwärmen der concentrirten wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit etwas überschüssiger Schwefelsäure werden die Alkoholgruppen abgespalten; die freie Säure, Aldehydpropionsäure oder β -Oxopropionsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$, lässt sich der wässrigen Lösung durch Aether entziehen.

β -Chlorpropionacetal.

Den früheren Angaben²⁾ über diese Verbindung ist hinzuzufügen, dass es sich empfiehlt, zur Bindung der überschüssigen Salzsäure bei der Darstellung statt des Natriumbicarbonates gefälltes kohlen-saures Calcium zu verwenden, weil das entstehende Chlorcalcium löslich ist und zugleich den überschüssigen Alkohol bindet. Das mit Wasser abgeschiedene und mit Pottasche getrocknete Oel geht unter 20 mm Druck fast vollständig bei 74° über. Das Destillat ist farblos und völlig neutral. Letzterer Umstand ist für die Aufbewahrung der Substanz wichtig und muss von Zeit zu Zeit controllirt werden, weil bei saurer Reaction sehr bald eine Zersetzung beginnt, die langsam fortschreitet und sich durch den stechenden Geruch des freien Chloraldehyds bemerkbar macht; solche Präparate werden bei der Destillation auch im Vacuum völlig zersetzt. Das Chlor im β -Chlorpropionacetal ist wesentlich leichter beweglich¹⁾ als im Chloracetal, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

¹⁾ A. Wohl, diese Berichte 21, 618; 31, 1796.

²⁾ A. Wohl, loc. cit.

β -Oxypropionacetal.

Zum Ersatz des Chlors durch die Hydroxylgruppe wurde das β -Chlorpropionacetal mit wässrigen und verdünnt alkoholischen Lösungen von essigsaurem Kalium oder Kalihydrat unter wechselnden Concentrationsbedingungen am Rückflusskühler, bezw. im Rohr bei 100—120° erhitzt. In allen Fällen entstand im Wesentlichen nur Aldehydharz. Als Ursache des Misserfolges ergab sich, dass die im Dampfraum vorhandenen Antheile des Chloracetals durch den daselbst befindlichen Wasserdampf verseift werden; der freie Aldehyd wird dann von der alkalischen Lösung aufgenommen und zersetzt. So wird allmählich die Hauptmenge des Acetals, die immer wieder in den Dampfraum gelangt, verseift, da dieser Vorgang viel schneller erfolgt, als die träge Umsetzung des Chlors in dem noch unveränderten Acetal der Lösung.

Die Verseifung musste sich vermeiden lassen, wenn die Dämpfe dauernd mit der alkalischen Flüssigkeit in Berührung erhalten wurden, und in der That entstand keine Spur Aldehyd oder Aldehydharz, als nun ein Rohr, mit β -Chlorpropionacetal und wässrigem Alkali beschickt, in dem von E. Fischer¹⁾ beschriebenen Oelbade mit Schüttelvorrichtung bei 115° digerirt wurde.

Das Alkali darf nicht stärker als etwa $\frac{1}{2}$ -normal sein, weil sonst Salzsäureabspaltung unter Bildung von Acroleinacetal erfolgt; es sind also für eine Darstellung in grösserem Maassstabe recht erhebliche Flüssigkeitsmengen unter Schütteln zu digeriren.

Wir verwenden dazu zwei cylindrische Kupferbüchsen mit flachen Böden von je $1\frac{1}{2}$ —2 L Inhalt, welche an dem einen Boden je einen Schraubverschluss haben, an den anderen beiden, einander zugekehrten Böden durch zwei runde Stege fest mit einander verbunden sind (Länge der einzelnen Flasche incl. Verschlusschraube 25 cm, lichter Durchmesser $8\frac{1}{2}$ cm; Länge der Stege 5 cm, Dicke derselben 2 cm, Entfernung ihrer Mittelpunkte 6 cm). Diese Stege werden dann, wie die sonst verwendeten Glasröhren, in das von E. Fischer beschriebene Schüttelwerk eingesetzt und fest geschraubt; die beiden überhängenden Kupferflaschen halten sich im Gleichgewicht. Für die geringe Druckbeanspruchung, um die es sich im vorliegenden Falle handelt, genügt eine Blechstärke von 1 mm.

100 g Chlorpropionacetal werden, mit 40 g Aetznatron²⁾, gelöst in ca. 3 L Wasser, bei 115° einen Tag geschüttelt; dann ist alles Oel in Lösung gegangen und das Chlor vollständig als Chlornatrium vor-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1485.

²⁾ Mit alkoholischem Ammoniak tritt, wie ich vor Jahren mittheilte, schon bei 100° Umsetzung ein (diese Berichte 21, 618); die Untersuchung des dabei entstehenden primären β -Amidoacetals habe ich jetzt in Gemeinschaft mit Hrn. Wohlberg wieder aufgenommen.

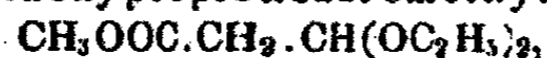
handen. Die Flüssigkeit wird mit Pottasche versetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mittels kohlensauren Kaliums im Vacuum fractionirt; das farblose Oel ist halogenfrei und geht fast vollständig constant über. Sdp. 98° bei 20 mm, 118° bei 86 mm.

$C_7H_{10}O_2$. Ber. C 56.76, H 10.81.
Gef. » 56.73, 56.59, » 10.90, 10.77.

β -Diäthoxypropionsäure.

β -Oxypropionacetal wird in dem 10-fachen Gewicht Wasser gelöst, das $\frac{1}{2}$ -fache Gewicht fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugegeben, zu Anfang gekühlt und wenn die Reaction nicht mehr erheblich Wärme entbindet, bei gewöhnlicher Temperatur belassen, bis das Permanganat verschwunden ist und das entstandene Mangandioxydhydrat sich absetzt; dann wird aufgeköcht, filtrirt und ausgewaschen. Filtrat nebst Waschwasser werden mit Kohlensäure gesättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mittels absoluten Alkohols das leicht lösliche, organische Kaliumsalz von dem Kaliumcarbonat getrennt. Die alkoholische Lösung hinterlässt das Kaliumsalz als feste, wenig gefärbte, sehr zerfließliche Masse, die auch aus wenig heissem, absolutem Alkohol nicht krystallisirt. Zur Feststellung der Zusammensetzung wurde das Kaliumsalz durch einstündiges Kochen der alkoholischen Lösung mit überschüssigem Jodmethyl in den

β -Diäthoxypropionsäuremethylester,



übergeführt. Die Verbindung ist ein farbloses, in Wasser wenig lösliches Oel, das bei Atmosphärendruck unzersetzt bei 193° siedet.

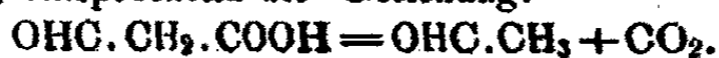
$C_8H_{16}O_4$. Ber. C 54.54, H 9.09.

Gef. » 54.62, » 9.39.

Das β -diäthoxypropionsäure Kalium dürfte bei der Elektrolyse zum Acetal des Bernsteinsäuredialdehyds führen; es wird dies näher geprüft werden.

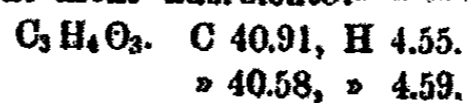
Aldehydpropionsäure, $HOOC.CH_2.COH$.

10 g trocknes β -diäthoxypropionsäures Kalium werden in 100 ccm Wasser gelöst, 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (6-fach normal) zugegeben und auf 50° erwärmt; die Abspaltung des Alkohols und die Bildung eines eigenthümlich scharf riechenden Aldehyds ist sofort erkennbar. Erhitzt man höher, so tritt lebhafte Kohlensäure-Entwicklung und der unverkennbare Geruch des Acetaldehyds auf; es wird also oberhalb 50° die Aldehydsäure in der mineral-sauren Lösung zerlegt, entsprechend der Gleichung:



Nach einstündiger Digestion bei 50° ist die Verseifung des Acetals vollendet. Die Lösung wird nach dem Erkalten dreimal mit Aether

ausgeschüttelt, die vereinigte ätherische Lösung mittels Chlorcalcium getrocknet und in vacuo fractionirt; genauere Daten werden später gegeben werden, da die vorhandene Menge zur sicheren Bestimmung des Siedepunktes nicht mehr ausreichte.



Die hier beschriebenen Verbindungen sollen nach verschiedenen Richtungen hin weiter untersucht werden.

450. Allan Macfadyen, G. Harris Morris und Sidney Rowland:

Ueber ausgepresstes Hefezellplasma (Buchner's »Zymase«).

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. Juli.)

Einleitung¹⁾.

Im Jahre 1897 erschien von Hrn. Prof. E. Buchner eine Mittheilung, in welcher derselbe eine Methode beschrieb, mit deren Hilfe es ihm, wie er behauptet, gelang, das active Ferment der alkoholischen Gährung aus der Hefezelle zu isoliren und dessen Einwirkung auf

¹⁾

Literaturübersicht.

| | | | |
|---------------------|-------------------------------------|------------|---------|
| E. Buchner, | diese Berichte | 30 [1897], | 117. |
| » | » | » | » 1110. |
| » und Rapp, | » | » | » 2668. |
| » » » | » | 31 [1898], | 209. |
| » » » | » | » | » 568. |
| » » » | » | » | » 1084. |
| » » » | » | » | » 1090. |
| » » » | » | » | » 1531. |
| » » » | » | 32 [1899], | 127. |
| » » » | » | » | » 2086. |
| » » Albert, | » | 33 [1900], | 266. |
| Abeles, | » | 31 [1898], | 2261. |
| Geret und Hahn, | » | » | » 2335. |
| Albert, | » | 32 [1899], | 2372. |
| Cremer, | » | » | » 2062. |
| Hahn, | » | 31 [1898], | 200. |
| Wróblewski, | » | » | » 3218. |
| » | Anzeiger d. Acad. d. Wiss. Krakau, | 1899, | 115. |
| » | Centralbl. f. Physiologie, | » | 284. |
| Will, | Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen, | » | 132. |
| Reynolds Green, | Ann. of Botany, XI [1897], | 555. | |
| » | » » » » XII [1898], | 491. | |
| Martin und Chapman, | Proc. Physiolog. Soc. 11. Juni | 1898. | |

vergärbare Zucker zu zeigen. Seitdem hat Buchner, vornehmlich in Verbindung mit Rapp, von Zeit zu Zeit über seine weiteren Untersuchungen in dieser Richtung berichtet. Diese Untersuchungen, welche noch fortgesetzt werden, betrachtet Buchner als Bestätigungen des von ihm schon aus seinen ersten Experimenten gezogenen Schlusses, dass nämlich die Wirksamkeit der Hefezelle als alkoholisches Ferment abhängt von der Thätigkeit eines löslichen Enzyms von Albuminoid-Charakter, welches von der lebenden Zelle producirt wird. Diesem löslichen Ferment gab Buchner den Namen »Zymase«.

Buchner's Untersuchungen haben natürlich die grösste Aufmerksamkeit erregt und eine beträchtliche Anzahl von Kritikern hervorgerufen. Und in der That würden auch seine Resultate, falls allgemein angenommen, manch' eine Fundamentalvorstellung, welche bisher bezüglich der Gährung Geltung hatte, umstürzen.

Seit Langem waren zwei Theorien über die alkoholische Gährung im Umlauf, die von ausgezeichneten Gelehrten vertreten wurden: Von der einen Theorie wird die alkoholische Gährung als ein vitaler oder physiologischer Act angesehen (Pasteur u. A.), von der anderen dagegen auf die Thätigkeit eines Enzyms zurückgeführt (Liebig u. A.). Die erstere oder vitale Theorie konnte nicht widerlegt werden, so lange es nicht gelang, das hypothetische Enzym aus der Hefezelle abzuscheiden. Letzteres will nun Buchner mit Hilfe einer besonderen Methode erreicht haben, deren wesentliche Punkte die folgenden sind: Die Hefezellen werden von dem anhängenden Wasser befreit, indem man dieselben einem Druck von 50 Atmosphären aussetzt. Dann wird die Masse mit dem gleichen Gewicht Quarzsand und einem Fünftel ihres Gewichts Kieselguhr vermischt. Hierauf wird das Ganze in einer Porzellanschale verrieben, bis es feucht und plastisch geworden ist, zum Zeichen, dass die Hefezellen zerstört wurden und ein gewisser Theil ihres Plasmas ausgetreten ist. In diesem Zeitpunkt liess sich feststellen, dass 40 pCt. der Hefezellen zerrissen waren. Der plastische Teig wurde nunmehr einem Druck von 500 Atmosphären unterworfen und lieferte hierbei eine beträchtliche Menge Presssaft. Nach Verlauf von 2 Stunden wird der restirende Kuchen zerkleinert, mit Wasser vermischt, von Neuem zerrieben und nochmals ausgepresst. So wird eine weitere Quantität Zellplasma gewonnen. Die Gesamtausbeute aus 1000 g Hefe betrug ungefähr 500 ccm Flüssigkeit, von welchen 140 ccm aus zugefügtem Wasser bestanden. Grössere oder kleinere Ausbeuten an Zellplasma können je nach der Beschaffenheit der Hefe und der Art des angewandten mechanischen Verfahrens erzielt werden. Die erhaltene Flüssigkeit wird in ein abgekühltes Gefäss filtrirt. In dem zurückbleibenden Kuchen fanden sich noch etwa 4 pCt. unveränderter Zellen und ungefähr 60 pCt. leere Zellgehäuse. Der frisch bereitete Presssaft war von gelblicher

Farbe, opalescirte schwach oder war im durchfallenden Licht fast klar und besass Hefe-Geruch. Die Flüssigkeit enthielt beträchtliche Mengen gelösten Kohlendioxyds, welches zu entweichen begann, sobald die Temperatur auf 40° gesteigert wurde; sie enthielt ferner coagulirbare Eiweissstoffe und verwandelte sich beim Erhitzen in eine praktisch feste Masse.

Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dass der ausgepresste Zellsaft complexer Natur ist und die sehr verschiedenartigen Bestandtheile des Hefezellplasmas enthält. Buchner fand in demselben, neben anderen Körpern, Invertase, eine Maltase, ein Glykogen-Ferment, Oxydase (?) und ein actives, proteolytisches Enzym, welches eine deutliche Selbstverdauung der Eiweissbestandtheile des Presssaftes hervorrief. Die specifischen Eigenschaften des Presssaftes als alkoholisches Ferment sind nach Buchner auf ein lösliches Enzym — die »Zymase« — zurückzuführen, dessen Thätigkeit zu demonstrieren er leicht im Stande war. Wird z. B. ein gleiches Volumen 50-procentiger Rohrzucker-Lösung zu 100 ccm frischen Presssaftes hinzugefügt, so tritt Gasentwicklung ein, und dies geschieht noch schneller, wenn 5 g gepulverter Rohrzucker direct in 15 ccm Presssaft gelöst werden. Aus einer Lösung von 4 g Rohrzucker in 15 ccm Presssaft entwickelten sich innerhalb 14 Stunden 50 ccm Kohlendioxyd. Ungefähr 4–5 g Kohlendioxyd wurden aus 100 ccm des Presssaftes gewonnen. Die besten Resultate wurden im Winter erzielt. Um eine eventuelle Wirkung von Bacterien oder lebenden Hefezellen auszuschliessen, wurden den Controlproben 2 pCt. Kaliumarsenit zugefügt, bei späteren Versuchen fanden auch andere Antiseptica, z. B. Thymol und Toluol, Verwendung.

Es muss erwähnt werden, dass die Beobachtungen, sowohl experimenteller als theoretischer Natur, welche andere Autoren gemacht haben, in der Hauptsache Buchner's Auffassung nicht bestätigen. Die Unbeständigkeit des ausgepressten Zellsaftes, seine wechselnde Wirkung und der gewöhnlich schnelle Verlust der specifischen Gähkraft stimmen besser mit dem Verhalten von lebendem Protoplasma, als mit der Thätigkeit einer Substanz überein, welche die gewöhnlichen Eigenschaften der Enzyme besitzt. Die Theorie, dass das Phänomen eine Phase in der Thätigkeit des Protoplasmas selbst bedeutet, hat deshalb zahlreiche Anhänger gefunden (Abelès, Wróblewski). Die Thatsache, dass Chloroform die Gährung nicht verhindert und dass das wirksame Princip durch ein Berkefeld-Filter geht, sind andererseits weitere, von Buchner zu Gunsten seiner Enzym-Theorie erbrachte Beweise; doch kann man bei dem jetzigen Stande der Versuche nicht sagen, dass die Frage im Sinne Buchner's entschieden sei.

Experimentelles.

Der Gegenstand bietet in so mancher Hinsicht nicht nur ein specielles, sondern auch allgemeines biologisches Interesse, dass wir uns veranlasst sahen, seine Untersuchung fortzusetzen. Wir begannen unsere Arbeit in der ausgesprochenen Absicht, die Resultate, welche Buchner mit dem ausgepressten Hefezellplasma gewonnen hat, einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Wir hielten dies für um so nöthiger, als Buchner seine Experimente ausschliesslich mit untergähriger Hefe angestellt hat, und es von Interesse sein musste, festzustellen, ob die obergährige Hefe, welche in den englischen Brauereien verwendet wird, die gleichen Resultate geben würde. Wir wollen jedoch gleich hier feststellen, dass wir unsere Ergebnisse im Wesentlichen vom experimentellen Standpunkt aus verwerthen wollen, und dass wir zunächst darauf verzichten, aus denselben irgend welche theoretischen Schlussfolgerungen zu ziehen, da nach unserer Meinung das bisher Erreichte ein derartiges Beginnen nicht rechtfertigen würde. Wir möchten nur noch hinzufügen, dass wir unsere Untersuchung fortführen und die weiteren Resultate derselben zum Gegenstand einer zweiten Mittheilung machen werden.

Die unerwarteten Schwierigkeiten, denen wir begegneten, und die verschiedenartigen Thatsachen, welche zur Beobachtung gelangten, machten das Arbeiten in einer streng inne zu haltenden Richtung unmöglich. Bezüglich ihres Einflusses auf den Hauptvorgang waren speciell folgende Factoren zu beachten: die freiwillige Gährung des Hefeplasmas, die Verunreinigungen der Brauerei-Hefe, der Einfluss der Temperatur, das Alter und die Race der Hefe, die Wirkung von Hefe-Reinculturen u. s. w. Unsere Experimente wurden im Wesentlichen unter den gleichen Bedingungen wie die von Buchner ausgeführt, und unsere Untersuchungen sind deshalb in dieser Hinsicht von ähnlichem Charakter wie die seinigen.

Die Methode der Darstellung des Hefezellplasmas ist die Grundlage einer derartigen Untersuchung und nahm deshalb unsere ganz besondere Aufmerksamkeit in Anspruch, um so mehr, als ein in dieser Richtung gemachtes Versehen die ganze Arbeit mit Fehlern behaften musste. So nimmt auch Buchner an, dass Unvollkommenheiten bei der Auspressung der Zellen den Misserfolg anderer Autoren erklären. Im Anfang schlossen wir uns eng an das Buchner'sche, oben beschriebene Verfahren zum Auspressen der Zellen an, aber schliesslich wurden wir nach vielen Versuchen zu der folgenden Anordnung des Apparates geführt, die eine schnellere Gewinnung des Zellplasmas oder Presssaftes gestattet.

Darstellung des Zellplasmas.

Die Hefe bildet, wie man sie aus der Brauerei erhält, eine dicke, feuchte, schaumige Masse, die aus Hefezellen besteht, vermischt mit mehr oder weniger vergohrenen Würzen. Für die Zwecke dieser Untersuchung mussten die Hefezellen von allen anhängenden Stoffen, deren Gegenwart die Zusammensetzung des ausgepressten Saftes beeinflussen konnte, befreit werden. Die als vorbereitende Operation mithin nothwendige Reinigung der Hefe wurde in folgender Weise vorgenommen:

Gleiche Theile roher Hefe und Wasser wurden vermischt und mit einander verrührt. Die so erhaltene Suspension der Hefezellen wurde dann centrifugirt, wobei die in derselben enthaltenen Zellen sich am Boden des Gefässes als dicke Rahmmasse ansammelten. Die darüber stehende Flüssigkeit wurde decantirt und die Zellen mit einer neuen Menge Wasser nochmals zur Suspension verrieben. Die Mischung wurde wiederum centrifugirt und der Process wiederholt, bis das Wasser völlig klar und farblos ablief. Das schliesslich gewonnene Product bildete eine feste Masse von Hefezellen, die eng an einander gelagert waren und nur eine geringe Menge anhängenden Wassers enthielten. Um einen Hefepresssaft von völlig natürlicher Zusammensetzung zu erzielen, wurde auch die kleine Quantität anhängenden Wassers entfernt, indem die Hefemasse mit einer doppelten Schicht von »Hydraulischem Pressen-Tuch« umhüllt und auf eine Reihe flacher, eiserner Schalen vertheilt wurde, die so construirt waren, dass sie, auf einander geschichtet, in einer hydraulischen Presse stark gepresst werden konnten, während die ausgedrückte Flüssigkeit ablief. Durch diese Vorrichtung, welche eine modificirte Form der Filterpresse darstellt, wurden die letzten Antheile des anhängenden Wassers entfernt. Die von dem Tuch abgelöste Hefemasse bildete ein weisses Pulver, das aus Hefezellen von annähernd trockenem Aussehen bestand. Um dieses Resultat zu erzielen, war die Anwendung eines Druckes von 70—100 Atmosphären erforderlich.

Die Zerkleinerung der Hefezellen, die nunmehr vorzunehmen war, wurde durch eine mechanische Vorrichtung bewirkt, welche die Hefe zusammen mit zugefügtem Silbersand in einem Zustand heftiger Bewegung erhielt, sodass durch die schnell auf einander folgenden Zusammenstösse der Hefe- und Sand-Theilchen die Zellwände zerrissen wurden und der Zellinhalt heraustret¹⁾.

¹⁾ Die genaueren Details dieser Vorrichtung, welche auch mit Erfolg für die Zerkleinerung von Mikroorganismen, inneren Organen, Drüsen und Muskelfasern verwendet wurde, sollen den Gegenstand einer besonderen Mittheilung bilden.

Beobachtet man die trockne Masse aus Hefe und Sand bei ihrer Zerkleinerung, so bemerkt man, dass sie schnell teigig wird und dann durch mehrere Stadien der Klebrigkeit hindurch einen vollkommen flüssigen Zustand erreicht. Die mikroskopische Prüfung der Masse am Schluss des Processes liess keine unversehrten Zellen mehr erkennen. Während der Durchführung dieses Processes und ebenso während der Zeit, die vom Zerreißen der ersten Zellwandung bis zur Prüfung des Endproductes verstrich, wurde das Material durch Circulirenlassen einer Salzsoole abgekühlt, die man durch Expansion flüssigen Ammoniaks bei einer Temperatur von -5° erhielt. Hierdurch liess sich eine Erwärmung der zu zerkleinernden Masse über $+15^{\circ}$ verhüten.

Wird diese Vorsichtsmaassregel nicht getroffen, so erhebt sich die Temperatur der Masse, in Folge der mechanischen Wärmeproduction durch das Zusammenstossen und die Reibung der Substanztheilchen an einander, bis nahe zum Siedepunkt.

Nunmehr galt es, den herausgetretenen Zellsaft von den in ihm suspendirten Zellwänden zu trennen. Dies liess sich erreichen durch eine Wiederholung des Processes, mit Hülfe dessen das anhängende Wasser von der ursprünglichen Hefe entfernt worden war. Um die Masse soweit consistent zu machen, dass sie ausgepresst werden konnte, wurde sie mit Kieselguhr vermischt (Buchner gebrauchte bekanntlich diese Substanz im Gemisch mit Sand zum Zerreiben der Zellen). Die zugesetzte Kieselguhr diente gleichzeitig als Filtermaterial und ermöglichte es, aus der teigigen Masse wie aus einem Schwamm eine völlig klare, opalescirende Flüssigkeit auszupressen, in welcher suspendirte Theilchen nicht wahrzunehmen waren. Der hierbei angewendete Druck betrug 200—350 Atmosphären.

Dies war in seinen wesentlichen Umrissen das Verfahren, welches bei der Darstellung des Presssaftes benutzt wurde, der zu den folgenden Versuchen diente. Nur wenige Punkte bedürfen noch der Erläuterung. Die folgende Tabelle I enthält die Ausbeuten und die specifischen Gewichte der Presssäfte aus verschiedenen Hefeproben, deren Herkunft und Alter ebenfalls notirt sind. Die Tabelle enthält diese Details über jeden Presssaft, den wir mit Hülfe des oben skizzirten Verfahrens gewonnen haben. Wir veröffentlichen diese Tabelle mehr in der Absicht, zukünftigen Bearbeitern dieses Gebietes nützlich zu sein, als um jetzt aus derselben Schlüsse zu ziehen. Man sieht, dass die Ergebnisse recht verschiedenartige gewesen sind; so erkennt man z. B., dass das specifische Gewicht in keiner ersichtlichen Beziehung zu irgend einem der anderen Werthe steht. Uebrigens scheint auch von Letzteren sich keiner einer bestimmten Gesetzmässigkeit unterzuordnen.

Tabelle I. Ausbeute an Presssaft aus verschiedenen Hefen; spec. Gewicht der Presssaft.

| Herkunft der Hefe | Alter beim Zerreiben (in Tagen) | Ausbeute pro 100g Hefe ccm | Spec. Gewicht des Saftes | Herkunft der Hefe | Alter beim Zerreiben (in Tagen) | Ausbeute pro 100g Hefe ccm | Spec. Gewicht des Saftes | Herkunft der Hefe | Alter beim Zerreiben (in Tagen) | Ausbeute pro 100g Hefe ccm | Spec. Gewicht des Saftes |
|-------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------------|
| A | 1 | 68 | 1036 | B. Mild Ale | 1 | 0 | — | | 4 | 15 | 1075 |
| A | 2 | 87 | 1031 | B. Mild Ale | 2 | 23 | 1050 | | 5 | 32 | 1060 |
| A | Frisch | 65 | 1051 | B. Mild Ale | 6 | 43 | 1034 | | 6 | 32 | 1051 |
| A | 3 | 27 | 1050 | B. Mild Ale | 5 | 37 | 1046 | B. Mild Ale | 3 | 30 | 1050 |
| A | 3 | 20 | 1052 | B. Mild Ale | 1 | 11 | 1073 | | 4 | 13 | 1060 |
| A | 5 | 42 | 1013 | B. Pale Ale | 3 | 27 | 1050 | | 5 | 31 | 1060 |
| A | 1 | 40 | 1045 | B. Pale Ale | 4 | 23 | 1057 | | 6 | 27 | 1045 |
| A | 2 | 41 | 1037 | B. Pale Ale | 1 | 24 | 1062 | | 7 | 30 | 1042 |
| A | 2 | 27 | 1085 | | 2 | 25 | 1054 | B. Pale Ale | 7 | 88 | 1040 |
| A | 1 | 50 | 1048 | | 8 | 19 | 1050 | | 8 | 23 | 1045 |
| A | 1 | 25 | 1023 | B. Mild Ale | 4 | 16 | 1080 | | 3 | 37 | 1045 |
| A | 2 | 43 | 1045 | | 1 | 21 | 1060 | | 3 | 23 | 1055 |
| A | 3 | 37 | 1071 | | 2 | 26 | 1045 | | 4 | 8 | — |
| A | 1 | 25 | 1072 | B. Pale Ale | 3 | 24 | 1040 | | 4 | 25 | 1040 |
| A | 2 | 30 | 1072 | B. Mild Ale | 2 | 5 | — | | 3 | 25 | 1067 |
| A | 1 | 40 | 1049 | B. Mild Ale | 3 | 19 | 1055 | | 4 | 21 | 1060 |
| A | 1 | 11 | — | B. Pale Ale | Frisch | 28 | 1045 | | 5 | 26 | 1045 |
| A | Frisch | 21 | 1080 | B. Mild Ale | 2 | 28 | 1045 | | 1 | 27 | 1050 |
| A | Frisch | 31 | 1073 | B. Mild Ale | 3 | 29 | 1050 | | 2 | 25 | 1050 |
| B. Pale Ale | 1 | 33 | 1080 | B. Mild Ale | 4 | 12 | 1063 | | 1 | 32 | 1040 |
| | 3 | 26 | 1078 | | Frisch | 0 | — | | 2 | 10 | 1051 |
| | 4 | 51 | 1070 | B. Mild Ale | 2 | 14 | 1046 | | 3 | 35 | 1045 |
| B. Mild Ale | 7 | 34 | 1056 | B. Mild Ale | 3 | 0 | — | | 3 | 27 | 1050 |
| | 1 | 34 | 1059 | B. Mild Ale | 1 | 6 | — | | 4 | 31 | 1080 |
| B. Mild Ale | 4 | 35 | 1060 | B. Mild Ale | 3 | 13 | 1060 | | 3 | 30 | 1045 |
| B. Mild Ale | 2 | 30 | 1046 | B. Mild Ale | 4 | 35 | 1060 | | 3 | 31 | 1040 |
| B. Mild Ale | 2 | 30 | 1065 | B. Mild Ale | 2 | 33 | 1050 | | 2 | 26 | 1040 |
| B. Mild Ale | 3 | 35 | 1074 | B. Mild Ale | 3 | 8 | — | | 2 | 30 | 1080 |
| | 5 | 32 | 1076 | | 1 | 28 | 1065 | | 2 | 27 | 1055 |
| | 6 | 31 | 1072 | | 3 | 27 | 1072 | | 3 | 30 | 1045 |
| | 7 | 31 | — | | 3 | 0 | — | | 4 | 23 | 1040 |

Bezüglich der Ausbeute an Presssaft ist die Hefe A die ergiebigste, doch werden wir später zu zeigen haben, dass der Presssaft aus dieser Quelle gänzlich ohne Einwirkung auf Zucker war, während er selbst in Folge von Selbstgärung beträchtliche Mengen Kohlendioxyd lieferte. Allgemein wurden die grössten Ausbeuten mit solchen Hefeproben erzielt, die aus den Gärungsgefässen 2—3 Stunden vor dem Zerreiben geschöpft waren. Diese Zeit ist auch diejenige der Maximalthätigkeit bei der Mehrzahl der Presssäfte.

Die folgenden Zahlen mögen zur Erläuterung dienen, wie die Methode in praxi bei einer dem Durchschnitt entsprechenden, erfolgreichen Darstellung arbeitete. Aus 100 g getrockneter und gepresster Hefe wurden 80—85 com Presssaft gewonnen. Das Gewicht des zum Zerreiben gebrauchten Sandes betrug 100 g und das Gewicht Kieselgahr, das erforderlich war, um die zerriebene Masse in eine für das Pressen geeignete Consistenz zu bringen, ungefähr 80 g. Das spezifische Gewicht schwankte zwischen 1050 und 1060. Die Zeit, welche zum vollständigen Zerkleinern der obigen Quantität getrockneter Hefe nöthig war, betrug gewöhnlich $3\frac{1}{2}$ Stunde.

Die physikalischen Eigenschaften des Presssaftes entsprechen genau den von Buchner als charakteristisch angegebenen. Das in dem Saft enthaltene proteolytische Enzym war sehr wirksam und bewirkte eine rasche Verdauung der Eiweissstoffe in der Flüssigkeit.

Gelegentlich ereignet es sich, dass der Saft dem Auspressen aus dem Kieselgahr-Schwamm starken Widerstand entgegensetzt. Dies tritt am häufigsten bei noch ganz frischen Hefen ein, d. h. bei solchen, welche aus den Gärungsgefässen herausgeschöpft und dann direct zur Bereitung des Presssaftes verwendet wurden. Mit einiger Wahrscheinlichkeit wird man diese Schwierigkeiten in Beziehung bringen dürfen zu ähnlichen, denen man bei Versuchen begegnet, den intracellularen Saft aus Organen oder Geweben auszupressen, welche dem lebenden Zustand noch möglichst nahe sind. So giebt z. B. eine Leber, welche einem Hund im Moment des Todes extirpirt und sogleich zerkleinert wird, selbst wenn man den Druck auf tausend Atmosphären und mehr steigert, keinen Saft, während eine nicht so frische Leber sich ohne Schwierigkeiten auspressen lässt. Dass Kieselgahr die Fähigkeit besitzt, den Durchgang gewisser Eiweissstoffe aufzuhalten, ist leicht zu zeigen. Wir fanden z. B., dass Ei-Globulin von einem Kieselgahr-Schwamm fast gänzlich zurückgehalten wird, und dass sogar Albumin- und Serum-Proteide bis zu einem gewissen Grade zurückgehalten werden. Es ist deshalb anzunehmen, dass der Presssaft, welcher zu den folgenden Versuchen diente, in jedem Fall zwar weit entfernt war von dem Zustand, in welchem er in der lebenden Hefezelle existirt, dass er jedoch andererseits seinen Lebensbedingungen näher war, als der Presssaft von Buchner, zu

dessen Gewinnung Wasser benutzt wurde; denn Wasser besitzt, wie wir weiter unten zeigen werden, eine bestimmte Wirkung auf unsere Presssäfte. Wir sahen uns also in die schwierige Lage versetzt, den Presssaft unter Verhältnissen, die seinen Lebensbedingungen am nächsten kommen, durch das übliche Verfahren des Auspressens nicht gewinnen zu können. Unter diesen Umständen wird man seine Zuflucht wahrscheinlich zum Centrifugiren nehmen müssen, aber dieses Verfahren ist äusserst langwierig, und während der Zeit, welche zu seiner Durchführung erforderlich wäre, dürfte der Presssaft bereits seine Zusammensetzung geändert haben. Trotzdem hoffen wir, bald in der Lage zu sein, diese Schwierigkeiten zu besiegen.

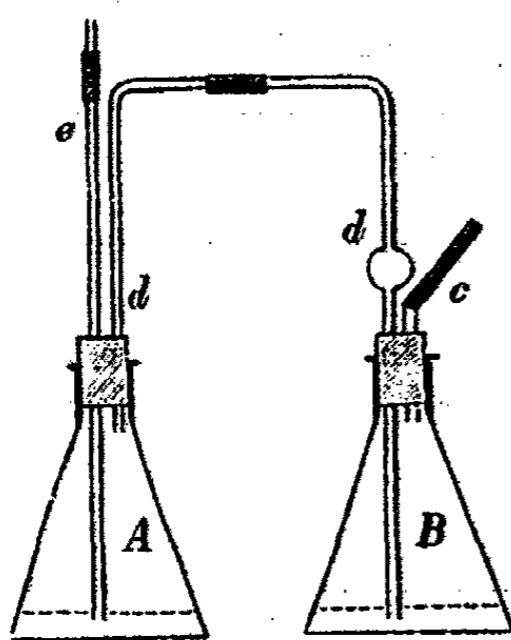
Eigenschaften des Zell-Plasmas.

Im Laufe unserer Untersuchungen verwendeten wir Hefen von fünf verschiedenen Brauereien, die mit A, B, C, D und E bezeichnet werden sollen. Die ersten drei (A, B und C) waren Brauereien im Londoner Bezirk, D eine Brauerei im Süden Englands und E eine der wenigen untergährigen Brauereien dieses Landes. Die grössere Zahl unserer Experimente wurde mit Hefen von A und B angestellt; die Hefen von C, D und E wurden nur zu 1 oder 2 Versuchen gebraucht.

Von Anfang an constatirten wir, dass in praktisch allen Fällen der Hofepresssaft freiwillig Gas entwickelte, sei es, dass er sich selbst überlassen blieb oder mit Zucker vermischt wurde. Unsere Resultate in letzterer Hinsicht erreichten oder übertrafen sogar in einigen Fällen diejenigen von Buchner.

Wir sahen uns jedoch bald der Thatsache gegenüber, dass die Auto- oder Selbst-Gährung des Presssaftes zur Entwicklung eines beträchtlichen Volumens Gas Anlass gab; dieses Volumen übertraf in manchen Fällen sogar dasjenige, welches aus derselben Menge mit Zucker vermischtem Presssaft entwickelt wurde. Diese Selbst-Gährung ist anscheinend der Aufmerksamkeit Buchner's entgangen, welcher auf dieselbe nur gelegentlich in einer seiner Mittheilungen Bezug nimmt und für das von dem Presssaft selbst entwickelte Gas in keinem seiner experimentellen Resultate eine Correctur angebracht zu haben scheint. Die Ausdehnung, in welcher diese Selbst-Gährung Platz greift, ist aus den Tabellen II und IV (S. 2776 und 2777) zu erschen. Bei einem Versuch z. B. gaben 100 ccm frischer Presssaft nicht weniger als 2.98 g oder 1500 ccm Kohlendioxyd. Diese spontane Gasentwicklung tritt auch ein, wenn der Presssaft bei so niedriger Temperatur aufbewahrt wird, dass er in festem Zustand bleibt. Aller Wahrscheinlichkeit nach verdankt das Gas, welches sich nach Buchner beim Erwärmen der »Zymase« entwickelt, dieser Ursache seine Entstehung.

Bei unseren ersten Versuchen bestimmten wir das Kohlendioxyd, welches der Presssaft für sich oder nach Zusatz von Zucker entwickelte, durch Messen des Volumens gesättigter Kochsalz-Lösung, welches von dem Gas verdrängt wurde; später aber bedienten wir uns einer Modification von Hart's Methode der doppelten Titration, bei welcher das Kohlendioxyd von einer Natriumhydroxyd-Lösung absorbiert wird. Diese Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Die Menge Presssaft, welche für das Experiment bestimmt war und zwischen 20 und 40 ccm variierte, wurde in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben von ungefähr 150 ccm Capacität gebracht. Das zu verwendende Antisepticum wurde zugesetzt und dann die nöthige Menge reinen, trocknen Zuckers, die vorher abgewogen war, in dem Presssaft durch gelindes Bewegen gelöst. Der Kolben A (Figur 1) wurde hierauf schnell verschlossen durch einen Kautschuk-



Figur 1.

stopfen, der zweifach durchbohrt war und mit einem zweiten ähnlichen Kölbchen (B) in Verbindung stand. Letzteres enthielt 50 ccm einer 10-procentigen Natronlauge und war ebenfalls mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch eine der Bohrungen führte das Röhrchen c, welches behufs Fernhaltung der atmosphärischen Kohlensäure vom Kolbeninhalt mit Natronkalk gefüllt war. Durch die zweite Bohrung ging das Rohr d, das in die Flüssigkeit eintauchte und an einer Stelle zur Kugel aufgeblasen war, um die alkalische

Lösung zu verhindern, nach A zurück zu steigen, mit welchem das andere Ende des Röhrchens in Verbindung stand. Das zweite Rohr e des Kölbchens A tauchte bis unter die Oberfläche des Presssaftes ein und war während des Versuchs durch ein Stückchen Gummischlauch und einen Glasstab verschlossen. Der ganze Apparat wurde dann in einen Brutschrank gebracht und bei einer Temperatur von 25° erhalten. Um das entwickelte Kohlendioxyd zu bestimmen, wurden 10 ccm der Alkalilösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Phenolphthalein vermischt; dann wurde Normalsalzsäure hinzugefügt, bis die Lösung nahezu farblos erschien, und schliesslich mit $\frac{1}{10}$ -Normalsäure völlig entfärbt. Bei diesem Punkte ist alles Aetzkalkali neutralisirt und das Carbonat in Bicarbonat verwandelt; hierauf wurden wenige Tropfen Methylorange hinzugegeben und nunmehr mit $\frac{1}{10}$ -Normalsäure titrirt, bis die Flüssigkeit schwach roth gefärbt erschien. Bei Erreichung dieses

Punktes ist das Bicarbonat völlig neutralisirt; durch eine einfache Rechnung lässt sich nunmehr der Betrag an Natriumhydroxyd in den 10 ccm Lösung finden, welcher durch das entwickelte Gas in Carbonat verwandelt worden war. Hieraus ergibt sich dann die Menge Kohlendioxyd, welche von dem Presssaft innerhalb 24 Stunden entwickelt wurde.

Nach Ablauf von 48 Stunden wurde der Apparat aus dem Brutschrank herausgenommen und 15 Minuten Kohlendioxyd-freie Luft hindurchgeleitet, während gleichzeitig das Kölbchen A erwärmt wurde, um das gelöste Gas auszutreiben. 10 ccm der alkalischen Lösung wurden dann, wie oben beschrieben, titrirt und der Gesamtbetrag an entwickeltem Kohlendioxyd aus den Resultaten berechnet. Die Genauigkeit der angewandten Methode ergibt sich aus den folgenden Zahlen, welche bei Versuchen mit dem gleichen Presssaft unter identischen Bedingungen erhalten wurden:

- a) 25 ccm Presssaft gaben 0.244 g Kohlendioxyd,
- b) 25 „ „ „ 0.253 „ „ „
- c) 25 „ „ „ 0.246 „ „ „

Bei den Versuchen zur Ermittlung des Mengenverhältnisses zwischen dem entstandenen Kohlendioxyd und Alkohol absorbirten wir das aus A entweichende Kohlendioxyd in 33-procentiger Kalilauge, welche sich in einem Mohr'schen Kali-Apparat befand, nachdem das Gas zuvor über Chlorcalcium getrocknet war. Der bei diesen Experimenten gebildete Alkohol wurde durch Destillation der Flüssigkeit und Ermittlung des specifischen Gewichts des Destillats bestimmt. Das der Dichte des Destillats entsprechende Gewicht absoluten Alkohols wurde geeigneten Tabellen entnommen.

Bei gewissen Versuchen war es erforderlich, das Kupfer-Reductionsvermögen des mit Zucker vermischten Presssaftes vor und nach der Gährung zu ermitteln. Dies geschah mit Hilfe der Pavy'schen Methode, da es sich als unmöglich erwies, mit Rücksicht auf die große Menge Ammoniak, welche das concentrirte Alkali aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Presssaftes entwickelte, das genauere Verfahren von Fehling anzuwenden. Die Pavy'sche Lösung wurde mit reiner Dextrose eingestellt und die Mengen reducirenden Zuckers mit Hilfe dieser Normallösung berechnet. Als Beispiel für die Genauigkeit dieses Verfahrens möchten wir anführen, dass wir bei einem Versuch, bei welchem eine 2.028 g reducirenden Zucker äquivalente Menge Rohrzucker zu 20 ccm Zellsaft hinzugefügt und die Mischung sogleich gekocht wurde, durch Titration mit der Pavy'schen Lösung soviel Zucker fanden, als 2.162 g Dextrose entspricht.

Wenn wir Gelegenheit hatten, die optische Activität der Lösungen zu bestimmen, bedienten wir uns des Halbachtigen-Polarimeters von Schmidt & Haensch.

Controllversuche wurden in allen Fällen angestellt; d. h., wenn wir den Betrag an Kohlendioxyd oder Alkohol bestimmten, der von einem Presssaft aus Zucker erzeugt wurde, so wurde eine entsprechende Menge desselben Presssaftes unter identischen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Zucker, geprüft und das entwickelte Gas, sowie der entstandene Alkohol sorgfältig nach denselben Methoden ermittelt, welche wir bei den Versuchen unter Zusatz von Zucker anwendeten. Die zugefügten Antiseptica hatten den Zweck, eine mögliche Einwirkung der Hefezellen oder anderer Mikroorganismen zu verhindern. Die Art des Antisepticums richtete sich nach dem Versuchsobject, doch wurde in allen vergleichenden Experimenten das gleiche Antisepticum und in gleicher Menge genommen. Die hauptsächlich verwendeten Antiseptica waren Natriumarsenit, Toluol und Thymol, alle in dem Verhältnisse 1 : 100.

Bei unseren ersten Versuchen wendeten wir 40 pCt. Rohrzucker an, eine Concentration, welche auch Buchner zuerst für die günstigste hielt; später reducirten wir die Zuckermenge auf 10 pCt., da wir fanden, dass bei dieser Concentration die Wirkung eine grössere war. In der That schien der grössere Betrag an Zucker einen verzögernden Einfluss auf die Thätigkeit des Presssaftes auszuüben.

Die erhaltenen Resultate.

In Tabelle II stellen wir die Resultate einiger unserer Versuche zusammen, bei welchen das entwickelte Gas durch Verdrängung von Kochsalz-Lösung gemessen wurde. Das Gasvolumen ist in dieser und den folgenden Tabellen auf 100 ccm Presssaft umgerechnet, obwohl die thatsächlich verwendete Quantität Saft regelmässig entweder 25 ccm oder 40 ccm betrug.

Man bemerkt, dass in nahezu jedem Fall durch die Selbstgährung des Presssaftes mehr Gas erhalten wurde, als wenn die Gährung in Gegenwart von Rohrzucker vor sich ging. Dies trat regelmässig ein bei den Presssäften aus den Hefen der Brauereien A, C und D; in wie weit dieses Ergebniss dem besonderen Charakter der Hefen oder der hohen Zucker-Concentration zuzuschreiben ist, sind wir gegenwärtig noch nicht in der Lage, zu sagen. Ein anderer beachtenswerther Punkt ist der grosse Unterschied in der Wirksamkeit des Presssaftes aus verschiedenen Hefeproben. Wir beobachteten diese Thatsache bei allen unseren Experimenten, aber es ist uns nicht möglich, dieselbe zu irgend einer physikalischen Eigenschaft des Presssaftes, z. B. seiner Dichte, in Beziehung zu bringen. Be-

merkwürdig ist ferner, dass bei weitem der grössere Theil der Einwirkung nach 24 Stunden zu Ende ist; nach dieser Zeit trat entweder überhaupt keine oder nur noch eine geringe Zunahme des entwickelten Kohlendioxyd-Volumens ein. Auch dies gilt für die Mehrzahl unserer Versuche, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist.

Tabelle II.

Volumen des von Presssäften aus verschiedenen Hefen entwickelten Kohlendioxyds mit und ohne Zusatz von Rohrzucker.

| Herkunft der Hefe | Alter der Hefe nach dem Einsammeln | Kohlendioxyd aus 100 ccm Presssaft | | | |
|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------|
| | | Nach 24 Stunden | | Nach 48 Stunden | |
| | | Für sich ccm | Mit 40 pCt. Zucker ccm | Für sich ccm | Mit 40 pCt. Zucker ccm |
| A * | Frisch | 520 | 280 | 600 | 472 |
| A * | 1 Tag | 240 | 808 | — | — |
| A * | 2 Tage | 133 | 164 | — | — |
| A * | Frisch | 308 | 186 | 308 | 324 |
| A * | Frisch | 400 | 228 | 400 | 340 |
| A * | 1 Tag | 285 | 270 | 285 | 820 |
| A * | 1 Tag | 162 | 84 | 162 | 150 |
| A ** | 2 Tage | 990 | 234 | 990 | 290 |
| A ** | Frisch | 90 | 170 | — | — |
| A ** | 3 Tage | 760 | 560 | 788 | 592 |
| A † | Frisch | 900 | 2165 | — | — |
| A * | 5 Tage | 280 | 220 | — | — |
| C * | 1 Tag | 550 | 180 | — | — |
| C ** | 1 Tag | 540 | 100 | — | — |
| C * | 3 Tage | 160 | 200 | — | — |
| A * | 7 Tage | 120 | 200 | — | — |
| A * | 1 Tag | 65 | 90 | — | — |

* Toluol
 ** Natriumarsenit } als Antisepticum verwendet.
 † Bei diesem Versuch wurden 10 pCt. Rohrzucker zugesetzt.

Wir untersuchten auch die Wirksamkeit von Säften, welche bei verschiedenen Pressungen gewonnen waren, nachdem, den Anweisungen Buchner's gemäss, nach jeder Pressung dem Presskuchen Wasser zugefügt war. Die Resultate sind in Tabelle III gegeben, aus welcher ersichtlich ist, dass keine bestimmte Beziehung zwischen der Menge des entwickelten Gases und der Art des Pressens besteht.

Tabelle III.

Kohlendioxyd, bei verschiedenen Pressungen nach 24 Stunden entwickelt.

(Die Resultate sind auf 100 ccm Presssaft bezogen; in allen Fällen wurde Toluol als Antisepticum verwendet.)

| Herkunft der Hefe | Alter der Hefe | I. Pressung | | II. Pressung | | Gemischte Pressung | |
|-------------------|----------------|-------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | Für sich | Mit 40 pCt. Zucker | Für sich | Mit 40 pCt. Zucker | Für sich | Mit 40 pCt. Zucker |
| | | ccm | ccm | ccm | ccm | ccm | ccm |
| A | 2 Tage | 450 | 280 | 240 | 320 | — | — |
| A | Frisch | 240 | 180 | 60 | 20 | 240 | 110 |
| A | 1 Tag | 500 | 205 | 150 | 40 | 210 | 140 |
| A | 6 Tage | 200 | 100 | 160 | 80 | — | — |
| C | 2 Tage | 305 | 170 | 320 | 250 | — | — |
| A | 1 Tag | 225 | 145 | 430 | 935 | — | — |
| A | 1 Tag | 240 | 200 | 300 | 352 | — | — |

Einfluss des Alters der Hefe auf die Wirksamkeit des Presssaftes.

In der Tabelle IV geben wir einige unserer Resultate in Bezug auf den Einfluss des Alters der Hefe, d. h. der Zeit, welche zwischen der Einsammlung der Hefe in der Brauerei und dem Pressen und Zerreiben verstrich, auf die Wirksamkeit des erhaltenen Zellplasmas wieder. Dieselbe Tabelle zeigt auch in gewissem Grade den Einfluss der Zuckerconcentration auf das Volumen des entwickelten Gases.

Tabelle IV.

Einfluss des Alters der Hefe auf die Wirksamkeit des Presssaftes.

| Herkunft der Hefe | Alter der Hefe | Entwickeltes Gas pro 100 ccm Presssaft | | | | | | | |
|-------------------|----------------|--|---------------|----------------|----------------|-----------------|---------------|----------------|----------------|
| | | Nach 24 Stunden | | | | Nach 48 Stunden | | | |
| | | Für sich | 5 pCt. Zucker | 10 pCt. Zucker | 15 pCt. Zucker | Für sich | 5 pCt. Zucker | 10 pCt. Zucker | 15 pCt. Zucker |
| g | g | g | g | g | g | g | g | g | |
| A | Frisch | 0.215 | 0.145 | — | — | 0.615 | 0.325 | — | — |
| | 1 Tag | 0.105 | 0.015 | — | — | 0.120 | 0.200 | — | — |
| | 2 Tage | 0.930 | 0.445 | 0.395 | 0.140 | 1.205 | 0.965 | 0.855 | 0.570 |
| | 3 Tage | 1.145 | — | 0.280 | — | 1.285 | — | 0.950 | — |
| B | Frisch | 1.480 | 3.030 | 3.870 | — | 1.705 | 3.550 | 5.060 | — |
| | 1 Tag | 1.450 | 3.140 | 3.770 | 3.630 | 1.770 | 3.590 | 4.600 | 4.050 |
| | 2 Tage | 1.480 | 3.540 | 4.410 | 3.880 | 1.480 | 3.920 | 5.300 | 3.970 |
| | 3 Tage | — | — | — | — | 2.310 | 2.480 | 6.600 | 3.300 |
| | 6 Tage | 0.83 | — | 1.370 | 3.230 | 0.970 | — | 1.950 | 3.720 |
| B | Frisch | 0.90 | 2.800 | — | 3.720 | 1.420 | 2.930 | — | 4.450 |
| | 1 Tag | 0.97 | 2.040 | 4.040 | 3.590 | 1.280 | 2.930 | 4.440 | 4.170 |
| | 2 Tage | 1.32 | 2.980 | 3.390 | 3.150 | 2.980 | 3.290 | 3.700 | 3.000 |

Es ist ersichtlich, dass die Resultate sehr schwankende sind, dass aber bezüglich der Wirksamkeit des Presssaftes die allgemeine Tendenz besteht, dass die Gährkraft bis zu einem gewissen Punkte mit dem Alter der Hefe steigt, wobei das Maximum ungefähr am 3. oder 4. Tage nach dem Einsammeln erreicht wird. Auf die Erreichung des Maximums folgt dann ein sehr schnelles Abnehmen der Wirksamkeit des Presssaftes. Die Schwankungen in dem Betrage der Selbstgährung sind nicht so gross, aber auch hier besteht die Tendenz, derselben Richtung zu folgen. Die Resultate sind aus den Diagrammen der Figg. 2 u. 3 (S. 2779) zu entnehmen, von welchen das Erstere die Selbstgährung und das Letztere die Gährung in Gegenwart von Zucker erläutert und zwar in beiden Fällen sowohl unter Mitrechnung des bei der Selbstgährung entwickelten Gases, als auch nach Abzug desselben von der Gesamtsumme.

Die Thatsache, dass die Wirksamkeit des Presssaftes mit dem Alter der Hefe bis zu einem gewissen Punkte zunimmt, ist eine Umkehrung dessen, was Buchner und andere Beobachter auf dem Continent bei den untergährigen Hefen festgestellt haben.

Einfluss der Aufbewahrung.

Wird der Presssaft bei oder unterhalb der Temperatur des Gefrierpunktes aufbewahrt, so nimmt der Umfang der Selbstgährung, sowie auch die Zucker-zersetzende Kraft rasch ab. Der Betrag, in welchem dieser Verlust der Wirksamkeit eintritt, ist aus Tabelle V ersichtlich.

Tabelle V.

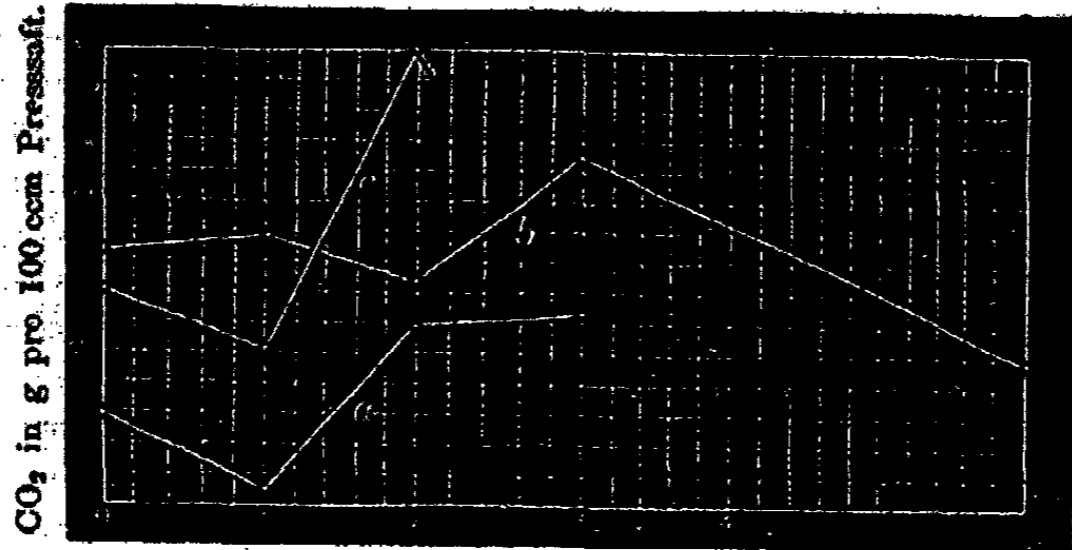
Einfluss des Alters auf die Wirksamkeit des Presssaftes.

| Herkunft der Hefe | Alter der Hefe | Entwickeltes Gas pro 100 ccm Presssaft | | | | | |
|-------------------|----------------|--|-------------------|---|-------------------|---|-------------------|
| | | Frisch dargestellt | | Nach 24-stündigem Stehen bei -4° | | Nach 48-stündigem Stehen bei -4° | |
| | | Für sich | Mit 10pCt. Zucker | Für sich | Mit 10pCt. Zucker | Für sich | Mit 10pCt. Zucker |
| B | 5 Tage | 0.93 | 1.77 | 0.49 | 1.33 | 0.23 | 0.29 |
| B | 2 Tage | 0.63 | 0.66 | 0.54 | 0.63 | 0.37 | 0.35 |

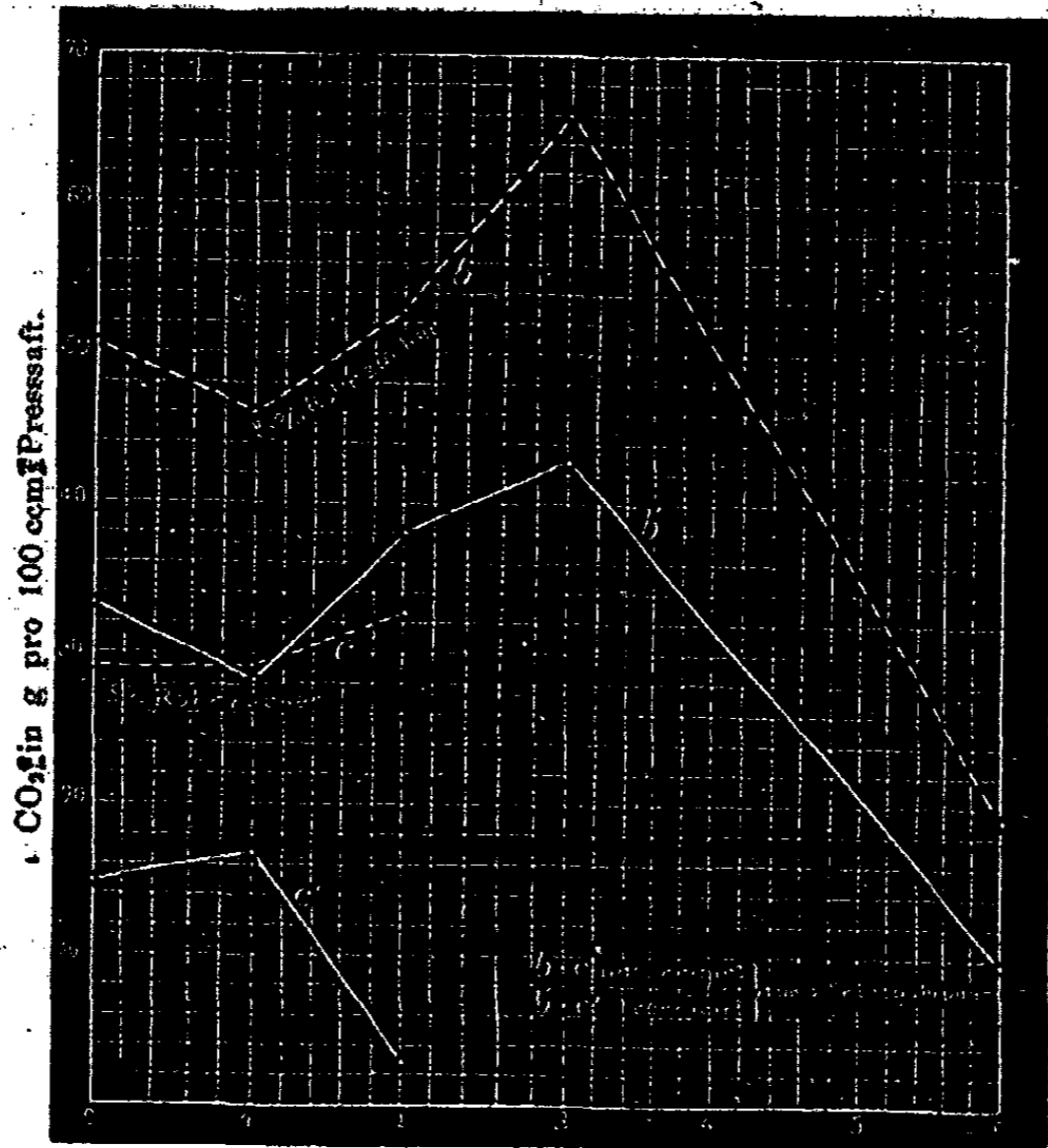
Einfluss der Zuckercconcentration.

Wir haben eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die günstigste Concentration des Zuckers zu bestimmen; die Resultate sind in der folgenden Tabelle VI niedergelegt. Aus derselben ist ersichtlich, dass die kleineren Zuckermengen (5–10 pCt.) die günstigsten Resultate geben, während grössere Quantitäten Zucker die Einwirkung merklich verlangsamen; mit anderen Worten: Aus dem Presssaft + Zucker erhält man weniger Gas, als aus dem Presssaft allein. Dieser Umstand erklärt wahrscheinlich bis zu einem gewissen Grade die Resultate, welche wir bei unseren ersten Versuchen, bei welchen 40 pCt. Zucker verwendet wurden, erhielten (vergl. die Tabellen II und III).

Figur 2.
Einfluss des Alters der Hefe auf die Selbstgärung.
Nach 48 Stunden.



Figur 3.
Einfluss des Alters der Hefe auf die Wirksamkeit des Presssaftes.
Nach 48 Stunden.



Einfluss der Temperatur.

Wir haben verschiedene Versuche angestellt, um die der Wirkung des Presssaftes günstigste Temperatur aufzufinden. Als ein Beispiel der erzielten Resultate diene Folgendes:

Der Presssaft wurde in der üblichen Weise mit 10 pCt. Rohrzucker vermischt. Dann ergaben sich:

| | | | |
|--------|--------|--------------|---------------|
| bei 0° | 0.41 g | Kohlendioxyd | in 48 Stunden |
| » 10° | 0.83 g | » | » 48 » |
| » 25° | 1.05 g | » | » 48 » |
| » 37° | 1.17 g | » | » 48 » |

Die höhere Temperatur scheint demnach die Wirksamkeit des Presssaftes zu vergrößern.

Einfluss verschiedener Antiseptica.

Es erschien von Wichtigkeit, den Einfluss verschiedener Antiseptica auf die Wirksamkeit des Presssaftes festzustellen; wir haben deshalb eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, bei welchen wir die verschiedenen antiseptischen Mittel bei der gleichen Probe Presssaft verwendeten. Die gewonnenen Resultate lassen sich aus Tabelle VIII entnehmen.

Tabelle VIII.
Einfluss verschiedener Antiseptica.

| Her- kunft der Hefe | Alter der Hefe | Aus 100 cem Presssaft entwickeltes Gas | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------|----------------------|--|--------|---------------------|--------|----------|-----------------|----------|--------|---------------------|--------|----------|-----------------|---|
| | | Nach 24 Stunden | | | | | Nach 48 Stunden | | | | | | | |
| | | Für sich | Thymol | Natrium- arsenit | Toluol | Formalin | Chloro- form | Für sich | Thymol | Natrium- arsenit | Toluol | Formalin | Chloro- form | |
| * B | 2 Tage | 0.72 | — | 0.88 | 0.68 | 0.83 | 0.41 | — | — | — | — | — | — | — |
| † B | 2 Tage | 0.50 | 1.02 | — | 0.66 | 0.66 | 0.97 | 0.59 | 1.30 | — | — | 0.83 | 1.17 | |
| † B | 2 Tage | 0.95 | 0.55 | 0.22 | 1.19 | 1.21 | 0.85 | 2.12 | 0.96 | 0.70 | 3.00 | 2.65 | 1.04 | |
| † B | 2 Tage | 1.36 | 1.29 | 1.76 | 0.72 | — | 0.56 | 1.83 | 1.64 | 1.84 | 1.07 | — | 1.06 | |

* Dieser Versuch wurde ohne Zusatz von Zucker ausgeführt.

† Bei diesen Versuchen waren 10 pCt. Zucker zugesetzt.

Die Antiseptica wurden in dem Verhältniss 1 : 100 zugefügt, mit Ausnahme des Thymols, von welchem eine kleine Menge gepulverter Substanz in das Kölbchen gethan wurde. Als Formalin diente eine Lösung von 1 Th. Formaldehyd in 2000 Th. Wasser, welche im Verhältniss von 1 : 100 angewendet wurde.

Bei dem ersten der mitgetheilten Versuche wurde der Einfluss der Selbstgährung studirt; bei den übrigen drei waren in jedem Fall 10 pCt. Zucker vorhanden. Es ist ersichtlich, dass Natriumarsenit

und Formalin die Wirksamkeit des nicht mit Zucker versetzten Presssaftes in geringem Maasse zu erhöhen scheinen; aber in Gegenwart von Zucker widersprechen die Resultate einander sehr. Die Hefen, aus welchen die Presssäfte gewonnen wurden, waren von verschiedenem Charakter, und auch die Ausbeute an Presssaft war in jedem Falle eine andere. Dies ist wahrscheinlich von grösserem Einfluss auf die Resultate gewesen, als die Natur des einzelnen Antisepticums; indessen sind in dieser Beziehung noch weitere Forschungen nothwendig.

Einfluss der Filtration.

Um festzustellen, ob die Filtration durch Chamberland- und Berkefeld-Filter überhaupt einen Einfluss auf die Wirksamkeit des Presssaftes ausübt, bezw. welcher Art dieser Einfluss ist, wurde eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Presssäften durchgeführt, bei welchen die gasentwickelnde Kraft derselben vor und nach dem Filtriren genau controllirt wurde. Thymol wurde in jedem Fall als Antisepticum verwendet. Die Resultate sind in Tabelle IX niedergelegt, aus welcher ersichtlich ist, dass die Filtration zwar stets in beträchtlichem Maasse sowohl die Selbstgährung, als auch die Einwirkung des Presssaftes auf Zucker herabsetzt, dass sie dieselben jedoch niemals ganz aufhebt. Diese Verminderung der gasentwickelnden Kraft ist von einer sehr beträchtlichen Abnahme des specifischen Gewichts der Presssäfte begleitet. Diese Versuchsergebnisse stimmen mit denen von Buchner in Bezug auf dieselbe Frage überein.

Tabelle IX.

Einfluss der Filtration auf die Wirksamkeit des Presssaftes.

| Herkunft der Hefe | Alter der Hefe | Spec. Gewicht | | Aus 100 cem Presssaft entwickeltes Gas | | | |
|-------------------|----------------|-------------------|--------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | vor dem Filtriren | nach dem Filtriren | Vor dem Filtriren | | Nach dem Filtriren | |
| | | | | Für sich | Mit 10 pCt. Zucker | Für sich | Mit 10 pCt. Zucker |
| | | g | g | g | g | g | g |
| * B | 8 Tage | — | — | — | 0.67 | — | 0.31 |
| B | 2 Tage | — | — | 0.48 | 0.65 | 0.00 | 0.10 |
| B | 2 Tage | — | — | 0.18 | 1.56 | 0.25 | 0.84 |
| * * B | 2 Tage | — | — | 1.23 | 0.83 | 0.11 | 0.43 |
| B | 2 Tage | 1055 | 1018 | 0.57 | 0.65 | 0.24 | 0.23 |
| B | 3 Tage | 1045 | 1030 | 0.25 | 1.55 | 0.24 | 1.17 |

* Bei diesem Versuch wurde ein Chamberland-Filter verwendet, bei den übrigen wurden Berkefeld-Filter benutzt.

* * In diesem Falle nach 72 Stunden, in allen übrigen nach 48 Stunden.

Einfluss der Verdünnung.

Für die Aufklärung der Wirkungsart des Presssaftes und des Stoffes, welcher die Gasentwicklung verursacht, erschien es wichtig, den Einfluss der Verdünnung auf die Wirksamkeit des Presssaftes kennen zu lernen. Wie oben erwähnt, wurden alle Versuche in der Weise angestellt, dass die abgewogene Zuckermenge in dem Presssaft selbst gelöst wurde, sodass überhaupt kein Wasser zugefügt wurde. Wenn nun die Wirkung der Presssäfte rein enzymischer Natur war, so sollte eine mässige Verdünnung die Resultate nicht merklich beeinflussen; rührte dagegen die Wirkung der Presssäfte von anderen Ursachen her, so musste sie in grösserem oder kleinerem Maasse von der Verdünnung abhängig sein. Dem zu Folge führten wir eine Reihe von Versuchen durch, bei welchen reines Wasser, physiologische Kochsalzlösung (mit 0.75 pCt. Chlornatrium), ferner Wasser in Gegenwart von Zucker als Verdünnungsmittel dienten. Die Versuche mit Zucker wurden auf zwei Arten angestellt; entweder wurde der Zucker (10 pCt.) in üblicher Weise dem Presssaft zugesetzt und dann Wasser bis zu der gewünschten Verdünnung hinzugefügt (hierbei blieb also das Verhältniss Zucker: Presssaft constant), oder es wurde mit einer 10-proc. Zuckerlösung verdünnt, sodass das Verhältniss des Zuckers zu dem Gesamtvolumen ein constantes blieb. Die gewonnenen Resultate ergeben sich aus Tabelle X. Die Prüfung derselben zeigt sogleich, dass die Selbstgährung sowohl durch Verdünnung mit Wasser, als auch mit Salzlösung stark beeinflusst wird. Während die Zugabe schon des gleichen Volumens Wasser die Wirkung merklich verzögert, hebt die Verdünnung mit dem doppelten Volumen Wasser die Gasentwicklung praktisch auf. Bei Verwendung einer Salzlösung zeigt sich diese Wirkung noch deutlicher.

Bei der Gegenwart von Zucker ist die verzögernde Wirkung ebenfalls gut wahrzunehmen, speciell wenn die Concentration des Zuckers mit der Verdünnung abnimmt. In letzterem Falle ist der Einfluss der Verdünnung ebenso deutlich erkennbar wie bei der Anwendung von reinem Wasser oder Salzlösung. Wird die Stärke der Zuckerlösung constant erhalten, so ist die Verzögerung ebenfalls beträchtlich, jedoch nicht so gross wie in den anderen Fällen.

Der paralysirende Einfluss der Verdünnung auf die Wirksamkeit des Presssaftes steht mit dem allgemeinen Verhalten der Enzyme unter ähnlichen Bedingungen in so grossem Widerspruch, dass derselbe unserer Meinung nach einen schwerwiegenden Einwand gegen die Annahme der Buchner'schen Enzym-Theorie bedeutet. Nachdem die obigen Versuche bereits abgeschlossen waren, wurde uns bekannt, dass auch Wróblewski Verdünnungsversuche mit dem gleichen Resultat ausgeführt hat.

Tabelle X.
Einfluss der Verdünnung auf die Wirksamkeit des
Presssaftes.

| Her- kunft der Hefe | Alter der Hefe | Gas aus 100 cem Presssaft | | | | | | | |
|---|----------------------|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | Nach 24 Stunden | | | | Nach 48 Stunden | | | |
| | | Für sich | vor- dünn 1:1 | vor- dünn 1:2 | vor- dünn 1:3 | Für sich | vor- dünn 1:1 | vor- dünn 1:2 | vor- dünn 1:3 |
| | | | | | | | | | |
| a) mit reinem Wasser | | | | | | | | | |
| A | 1 Tag | 1.49 | 1.25 | 0.02 | 0.00 | 1.71 | 1.32 | 0.05 | 0.00 |
| B | 5 Tage | 0.88 | — | 0.54 | — | 0.97 | — | 0.58 | — |
| B | 5 Tage | 1.05 | — | 0.00 | — | 1.37 | — | 0.09 | — |
| B | 6 Tage | 1.22 | 0.99 | 0.31 | 0.07 | — | — | — | — |
| b) mit 0.75-procentiger Kochsalzlösung | | | | | | | | | |
| A | Frisch | 0.90 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | — | — | — | — |
| B | 5 Tage | 0.88 | — | 0.10 | — | 0.97 | — | 0.17 | — |
| B | 5 Tage | 1.05 | — | 0.00 | — | 1.37 | — | 0.08 | — |
| c) mit Wasser, bei Gegenwart von 10 pCt. Rohrzucker im Presssaft | | | | | | | | | |
| B | 6 Tage | 1.30 | 0.10 | 0.10 | 0.05 | 1.30 | 0.10 | 0.10 | 0.05 |
| B | 6 Tage | 1.66 | 0.23 | 0.10 | 0.08 | — | — | — | — |
| d) mit Wasser, bei Gegenwart von 10 pCt. Rohrzucker im Gesamtvolumen. | | | | | | | | | |
| B | 5 Tage | 1.77 | 0.67 | 0.47 | 0.55 | — | — | — | — |

In Verbindung mit der Frage nach dem Einfluss der Verdünnung auf die Enzym-Wirkung mag erwähnt werden, dass, als eine 6 Tage alte Presssaftprobe mit Rohrzuckerlösung auf 1:1000 verdünnt wurde, 50.5 pCt. des Rohrzuckers invertirt wurden, während ein anderer, 3 Tage alter Presssaft bei einer Verdünnung von 1:100 eine Inversion von 79.5 pCt. des vorhandenen Rohrzuckers ergab. Dies bildet einen scharfen Gegensatz zu dem Einfluss der Verdünnung des Presssaftes auf die Production von Kohlendioxyd.

Verhältniss von Kohlendioxyd zu Alkohol.

Bezüglich der Frage, ob man es hier mit einer wirklichen alkoholischen Gärung zu thun hätte, war es wichtig festzustellen, ob Alkohol und Kohlendioxyd in denselben Mengen wie bei der gewöhnlichen alkoholischen Gärung producirt wurden, und ob der Betrag an Zucker, der während des Versuchs verschwand, in irgend einer Beziehung zu dem gefundenen Alkohol und Kohlendioxyd stand. Wir stellten behufs Aufklärung dieser Punkte eine grosse Reihe von Versuchen an; die Resultate einiger derselben sind in Tabelle XI aufge-

führt. Bei den Versuchen 1 bis 5 wurden die Alkohol- und Kohlendioxyd-Bestimmungen mit derselben Substanzprobe ausgeführt; bei den Versuchen 6 bis 15 wurden jedoch für die beiden Bestimmungen zwei verschiedene Gährproben — unter gleichen Bedingungen und mit demselben Presssaft — angesetzt. Wir thaten Letzteres, um bei den Alkoholbestimmungen eine grössere Genauigkeit zu erzielen; das entweichende Gas konnte hierbei mit etwas Wasser gewaschen werden, welches nach und nach in das Destillirkölbchen gegeben wurde. Wenn beide Producte bei einem Versuch neben einander bestimmt werden sollten, war Letzteres nicht angängig.

Es ist aus der Tabelle ersichtlich, dass der aus der Presse kommende Saft immer beträchtliche Mengen Alkohol enthält; wir fanden bei speciellen Versuchen, dass diese Mengen genau mit der Quantität Alkohol übereinstimmen, welche in der Hefe noch enthalten ist, nachdem dieselbe, wie oben beschrieben, gründlich gewaschen und ausgepresst wurde.

Werden Correcturen für die während der Selbstgährung des Presssaftes erzeugten Mengen Alkohol und Kohlendioxyd angebracht, so ist das Verhältniss zwischen dem übrig bleibenden Alkohol und Kohlendioxyd sehr verschieden und entspricht nur in den Fällen, bei welchen ein besonders wirksamer Presssaft verwendet wurde, annähernd dem von Pasteur gefundenen¹⁾. Bei schwächeren Presssäften scheint gar kein oder nur ein geringer Zusammenhang zwischen den Mengen beider zu bestehen, wenn auch die Regel gilt, dass die Quantität des Alkohols grösser ist, als diejenige des Kohlendioxyds.

Man könnte glauben, dass die von uns ermittelten Mengen Alkohol durch eine Ungenauigkeit der Methode zur Bestimmung der beiden Producte gefunden wurden; das folgende Beispiel einer derartigen, doppelt ausgeführten Bestimmung zeigt jedoch, dass unser Verfahren einer recht beträchtlichen Genauigkeit fähig ist.

| | | |
|-------------------------------------|---------|---------|
| Entwickeltes Kohlendioxyd | 0.327 g | 0.337 g |
| Entstandener Alkohol | 0.95 » | 0.95 » |
| Vergohrener Zucker | 1.167 » | 1.158 » |

Bei allen, oben mitgetheilten Versuchen tritt eine sehr bemerkenswerthe Thatsache zu Tage, nämlich die, dass die Menge an Zucker, welche verschwindet, weit grösser ist, als diejenige, welche — nach den für Alkohol oder Kohlendioxyd gefundenen Zahlen — thatsächlich vergohren wird. Je genauer jedoch das Verhältniss zwischen den beiden Producten sich dem theoretischen anschliesst, um so geringer ist der Ueberschuss an verschwindendem Zucker.

¹⁾ Rohrzucker liefert 51.11 pCt. Alkohol und 49.42 pCt. Kohlendioxyd.
Dextrose » 48.55 » » » 46.95 » »

Tabelle XI.
Verhältniss von Kohlendioxyd zu Alkohol.

| No. des Versuchs | Alter der Hefe | Ursprünglich in der Hefe vorhandener Alkohol | Selbstgärung | | | Gärung unter Zusatz von 10 pCt. Zucker | | | | | |
|------------------|----------------|--|-----------------|---------|--------------------|--|----------------------|----------------------------|---------|----------------------|--------------------|
| | | | CO ₂ | Alkohol | Zunahme an Alkohol | CO ₂ | Ver. gahrener Zucker | Zunahme an CO ₂ | Alkohol | Ver. gahrener Zucker | Zunahme an Alkohol |
| * 1 | 1 | 1.85 | 1.380 | 2.90 | 1.05 | 1.635 | 5.8385 | 0.255 | 4.75 | 5.8385 | 1.85 |
| * 2 | 2 | 3.90 | 1.280 | 7.90 | 4.00 | 0.975 | 4.2925 | 0.000 | 7.90 | 4.2925 | 0.00 |
| * 3 | 3 | 3.25 | 0.655 | 3.25 | 0.00 | 2.080 | 6.1015 | 1.375 | 6.10 | 6.1015 | 2.85 |
| * 4 | 4 | 4.70 | 1.890 | 5.95 | 1.75 | 2.455 | — | 0.565 | 6.55 | 4.6150 | 0.60 |
| * 5 | 6 | 4.20 | 0.950 | 3.15 | — | 1.160 | 1.7200 | 0.210 | 3.40 | — | 0.25 |
| * 6 | 3 | 3.70 | 1.110 | 4.30 | 0.60 | 1.221 | 2.5250 | 0.110 | 5.25 | 2.8125 | 0.95 |
| * 7 | 5 | 3.95 | 1.205 | 4.80 | 0.85 | 1.215 | 2.1815 | 0.010 | 5.25 | 2.8300 | 0.45 |
| * 8 | 7 | 3.80 | 0.641 | 3.80 | 0.00 | 1.088 | 4.1150 | 0.447 | 4.25 | 1.7585 | 0.65 |
| * 9 | 7 | 4.45 | 0.510 | 5.05 | 0.60 | 1.162 | 7.4130 | 0.652 | 5.70 | 4.8900 | 0.65 |
| * 10 | 3 | 4.12 | 1.498 | 4.52 | 0.40 | 1.505 | 3.0705 | 0.012 | 4.85 | 2.1075 | 0.32 |
| * 11 | 5 | 2.90 | 0.408 | 3.00 | 0.10 | 0.595 | 1.1535 | 0.192 | 2.75 | 1.0857 | 0.00 |
| * 12 | 2 | 2.60 | 0.731 | 3.75 | 0.95 | 0.915 | 1.3405 | 0.184 | 3.90 | 4.1500 | 0.15 |
| * 13 | 1 | 2.12 | 0.234 | 1.75 | 0.63 | 0.180 | 0.0000 | 0.000 | 1.85 | 0.0000 | 0.10 |
| * 14 | 3 | 3.15 | 0.373 | 3.12 | 0.00 | 2.275 | 5.0415 | 1.902 | 5.55 | 6.4135 | 2.43 |
| * 15 | 3 | 4.17 | 0.560 | 4.25 | 0.08 | 3.660 | 8.3315 | 3.100 | 7.50 | 9.0800 | 3.25 |

* Zu diesen Versuchen wurde Dextrose verwendet.
* * * Rohrucker *

Als Antisepticum diente Thymol.

Wir wurden hierdurch auf den Gedanken gebracht, dass es irgend ein Bestandtheil des Presssaftes sein möchte, welcher eine correcte Bestimmung des Zuckers verhinderte; bei hierauf bezüglichen Versuchen fanden wir indess, dass, wenn man dem Presssaft Zucker hinzufügt und dann die Wirksamkeit des Saftes durch Erhitzen zerstört, bevor Gährung eintreten konnte, nach der Pavy'schen Methode der volle Betrag an zugesetztem Zucker wiedergefunden wird.

Wir unterwarfen auch das nach der Gährung hinterbleibende Product der Spaltung mit sehr verdünnter Säure, in der Absicht, irgend welche hydrolysirbare Verbindung, die aus den Bestandtheilen des Presssaftes und dem verschwundenen Betrage an Zucker hätte entstehen können, wieder zu spalten, erhielten jedoch kein Resultat: Die reducirende Kraft vor und nach der Behandlung mit Säure bleibt die gleiche. Der Zucker ist deshalb anscheinend als solcher verschwunden und nicht lediglich durch die gewöhnlichen Reagentien unnachweisbar geworden.

Vorläufig müssen wir uns darauf beschränken, diese sehr interessante Thatsache festzustellen; bei dem gegenwärtigen Stand der Versuche scheint es uns noch zu früh zu sein, irgend welche theoretischen Folgerungen aus derselben zu ziehen. Nur der folgenden Vermuthung behufs dieses merkwürdigen Verschwindens möchten wir Raum geben: Während des Lebens der Hefe wird Zucker vom Organismus derselben aufgenommen und zu Kohlendioxyd und Alkohol umgesetzt. Im Speciellen vollzieht sich dieser Process wahrscheinlich in 2 Stufen: 1. findet ein Aufbauen und Incorporiren der Zuckermoleküle durch die lebensthätige Hefe statt (Anabolismus), und 2. tritt ein Auseinanderfallen dieses complicirten Materials in einfachere Producte ein, von denen Kohlendioxyd und Alkohol die regelmässigen und wesentlichen Bestandtheile sind (Katabolismus). Könnte es nicht sein, dass nach dem Auspressen des Zellsaftes die gleiche Reihe von Vorgängen sich abspielt, wenigstens in dem Zeitraum, in welchem der leicht veränderliche und instabile Zellsaft in einem Zustand verharret, welcher annähernd mit demjenigen identisch ist, in welchem er sich in der lebenden Zelle befand? Erscheint diese Hypothese annehmbar, so liesse sich die wechselnde Wirksamkeit des Presssaftes wenigstens theilweise wie folgt erklären: Es sei X ein hypothetischer Protoplasma-Bestandtheil der Zelle, der sich mit dem Zucker zu verbinden vermag. Die Processe, welche sich in dem ausgepressten Zellsaft — in welchem X noch vorhanden ist — abspielen, könnten dann vielleicht die folgenden sein:

- a) Bei der Selbst-Gährung, nach dem Auspressen des Saftes, zer-
setzt sich continuirlich die während des Lebens der Zelle ent-

standene Zucker-X-Verbindung und liefert Kohlendioxyd und Alkohol.

- b) Bei dem Verschwinden des Zuckers schreitet die Bildung der Zucker-X-Verbindung bis zu einem gewissen Punkte vor, der abhängig von der Wirksamkeit des Presssaftes ist, aber die Zersetzung dieser Verbindung erreicht ihr Ende, bevor die ganze Zuckermenge in Form von Kohlendioxyd und Alkohol in Freiheit gesetzt wurde. Bei einem sehr wirksamen Presssaft kann man sich nun vorstellen, dass dieser Process sich so lange vollzieht, bis praktisch die sämtliche Zucker-X-Verbindung zerlegt worden ist. Bei einem schwachen Presssaft findet der Aufbau-Process schneller, als der Abbau-Process statt, und dem zu Folge bleibt, wenn die Thätigkeit von X aufhört, ein Ueberschuss an Zucker in Gestalt der Zucker-X-Verbindung in der Lösung.

Wir setzen unsere Versuche mit dem Hefezell-Plasma fort und hoffen, unsere weiteren Resultate der Gesellschaft zur gegebenen Zeit mittheilen zu können. Inzwischen ist es vielleicht angebracht, die bisher von uns gewonnenen Resultate kurz zusammenzufassen. Dieselben scheinen uns bisher nicht zu einer Erklärung des Processes auf Grund der Enzym-Theorie zu führen, sondern eher zu einer solchen, welche sich auf das Phänomen der Lebensthätigkeit des Hefezell-Protoplastas stützt.

1. Die obergährige Hefe der englischen Brauereien liefert bei geeigneter Behandlung einen Zellsaft, der die vorübergehende Fähigkeit besitzt, Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu zerlegen.
2. Der Betrag an von einem wirksamen Presssaft entwickelten Gas ist ebenso gross oder grösser, als der von Buchner ermittelte.
3. Der Zellsaft, wie er von uns erhalten wurde, erleidet eine sehr beträchtliche Selbst-Gährung; die Letztere übertrifft in einigen Fällen diejenige, welche eine Mischung desselben Presssaftes mit Rohrzucker aufweist.
4. Eine mässige Verdünnung (1 : 2) mit Wasser oder physiologischer Kochsalz-Lösung hebt praktisch die gesammte Gährthätigkeit des Presssaftes auf.
5. Nur bei einem sehr wirksamen Presssaft ist das Verhältniss von entstandenem Alkohol zum Kohlendioxyd annähernd dasselbe wie bei der gewöhnlichen alkoholischen Gährung.

6. Lässt man den Zellsaft auf Zucker — Rohrzucker oder Dextrose — einwirken, so ist die verschwindende Zuckermenge erheblich grösser, als diejenige, welche zur Production von Kohlendioxyd und Alkohol verbraucht werden könnte.

The Jenner Institute of Preventive Medicine,
London, Juni 1900.

451. Emil Fischer: Berichtigung.

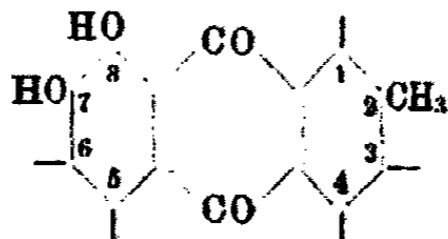
(Eingegangen am 4. August.)

Der von mir kürzlich als neu beschriebene *p*-Oxydiphenylharnstoff (diese Berichte 33, 1701) ist bereits auf etwas anderem Wege von Auwers, Trau und Welde (diese Berichte 32, 3308) dargestellt worden.

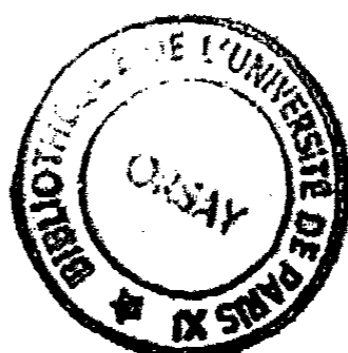
Das Versehen rührt daher, dass meine Arbeit vor der Publication von Auwers Ende November 1899 bereits abgeschlossen war, und dass bei der durch äussere Umstände verzögerten ersten Veröffentlichung, welche am 1. März d. J. in der Berliner Academie erfolgte, das Register der Berichte noch nicht erschienen war. Ohne dieses ist es aber kaum möglich, eine solche einzelne und unwichtige Verbindung in der Literatur zu finden.

Berichtigungen.

Jahrg. 33, Heft 10, S. 1630, Z. 23 v. o. muss Formel I lauten:



Jahrg. 33, Heft 14, S. 2267, Z. 5 v. o. lies: »H 11.48« statt »H 10.48«.



Inhaltsangabe zu No. 9.

| | Seite | | Seite |
|------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|
| Sitzung vom 14. Mai 1900 | 1421 | die Umlagerung von Imido- | |
| Protocoll der Vorstands-Sitzung | | äthern durch Hitze | 1467 |
| vom 9. Mai 1900 | 1423 | 237. v. Braun, J., und Stechele, | |
| Mittheilungen: | | F., Zur Kenntniss des Allyl- | |
| 229. Pinner, A., und Kohl- | | acetons | 1472 |
| hammer, E., Ueber Pilo- | | 238. Blumstein, J., und v. Kosta- | |
| carpin | 1424 | necki, St., Ueber das 2,3'-Di- | |
| 230. Pinner, A., Ueber Ver- | | oxyflavon | 1478 |
| bindungen von Bromal mit | | 239. v. Kostanecki, St., Ueber | |
| Formaldehyd | 1432 | Oxime einiger Flavanone | 1488 |
| 231. Henrich, Ferdinand, Ueber | | 240. Fischer, Otto, und Hepp, | |
| das Nitroscorcin | 1433 | Eduard, Zur Kenntniss der | |
| 232. Henrich, Ferdinand, Ueber | | Safranine und Rosinduline | 1485 |
| die negative Natur unge- | | 241. Fischer, Otto, und Hepp, | |
| sättigter Atomgruppen | 1435 | Eduard, Ueber den Abbau | |
| 233. v. Braun, J., Die Einwir- | | der Induline der Amidoszo- | |
| kung von Bromcyan auf | | benzolschmelze | 1498 |
| tertiäre Amine. (I. Mitthei- | | 242. Marckwald, W., Ueber die | |
| lung.) | 1438 | Alkylierung des Indens | 1504 |
| 234. Fichter, Fr., und Dreyfus, | | 243. Bach, A., Ueber höhere | |
| Camille, Ueber das Verhalten | | Wasserstoffsperoxyde | 1506 |
| zweibasischer β -Oxysäuren | | 244. Stieglitz, Julius, und Mc | |
| beim Kochen mit Natron- | | Kee, R. H., Ueber Methyl- | |
| lauge | 1452 | isobarnstoff | 1517 |
| 235. Semmler, F. W., Pseudo- | | 245. Bailey, J. R., und Acree, | |
| und Ortho-Klasse der Terpene, | | S. F., Ueber 8-Oxy-5-alkyl- | |
| Terpenalkohole, Terpenke- | | triazol-1-propionsäuren | 1520 |
| tone u. s. w. | 1455 | 246. Kehrman, F., und Wolff, | |
| 236. Wislicenus, Wilhelm, und | | H., Ueber 7-Acetamino- | |
| Goldschmidt, Max, Ueber | | β -naphthochinon | 1538 |
| | | 247. Kehrman, F., und Wolff, | |
| | | H., Ueber das 10. und 11. | |
| | | Isomere des Rosindulins | 1543 |

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

| | | |
|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| Acree, S. F. 1520. | Goldschmidt, M. 1467. | Mc Kee, R. H. 1517. |
| Bach, A. 1506. | Henrich, F. 1438. 1485. | Pinner, A. 1424. 1482. |
| Bailey, J. R. 1520. | Hepp, E. 1485. 1498. | Semmler, F. W. 1455. |
| Blumstein, J. 1478. | Kehrman, F. 1538. 1543. | Stechele, F. 1472 |
| v. Braun, J. 1438. 1472. | Kohlhammer, E. 1424. | Stieglitz, J. 1517. |
| Dreyfus, C. 1452. | v. Kostanecki, St. 1478. | Wislicenus, W. 1467. |
| Fichter, Fr. 1452. | 1488. | Wolff, H. 1538. 1543. |
| Fischer, O. 1485. 1498. | Marckwald, W. 1504. | |

Inhaltsangabe zu No. 10.

| | Seite | | Seite |
|--|-------|---|-------|
| Sitzung vom 28. Mai 1900 . . . | 1549 | 256. Friedheim, Carl, und Castendyck, C., Ueber Silicovanadinmolybdate | 1611 |
| Mittheilungen: | | | |
| 248. Scholl, Roland, und Nörr, Wilhelm, Einwirkung von Bromcyan auf Dimethyl- und Diäthyl-Anilin | 1550 | 257. Niementowski, St. von, Ueber neue Homologe des Aizarins, Hystazarins und Chinizarins | 1629 |
| 249. Scholl, Roland, und Nörr, Wilhelm, Einwirkung von Bromcyan auf Phenol | 1555 | 258. Willstätter, Richard, und Iglauer, Fritz, Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine | 1686 |
| 250. Marckwald, W., Klemm, W., und Trabert, H., Untersuchungen an der Pyridinreihe. II. | 1556 | 259. Billmann, Einar, Ueber die Einwirkung von Allylalkohol und Aethylen auf Mercurisalze | 1641 |
| 251. Cohn, Georg, Zur Kenntniss des Leukomethylenblaus | 1567 | 260. Rüber, C. N., Ein neuer Sublimationsapparat | 1655 |
| 252. Baeyer, Adolf, und Villiger, Victor, Benzoylwasserstoffsperoxyd und die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft | 1569 | 261. Liebermann, C., und Rüber, C. N., Ueber Bromirungsproducte des Chinizarins | 1658 |
| 253. Hesse, Albert, Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. [IV. Mittheilung] | 1585 | 262. Giesel, F., Ueber radioactives Baryum und Polonium | 1666 |
| 254. Bischoff, C. A., Studien über Verkettungen. L. Die drei Natriumnitrophenolate | 1591 | 263. Bischoff, C. A., Studien über Verkettungen. LII. Derivate des Brenzcatechins | 1668 |
| 255. Bischoff, C. A., Studien über Verkettungen. LI. Derivate von gechlorten und gebromten Phenolen und Uebersicht der quantitativen Umsetzungen von Natriumverbindungen einwerthiger Phenole mit α -Bromfettsäureäthylestern | 1603 | 264. Bischoff, C. A., Studien über Verkettungen. LIII. Derivate des Resorcins und Orcins | 1676 |
| | | 265. Bischoff, C. A., Studien über Verkettungen. LIV. Derivate des Hydrochinons | 1686 |
| | | 266. Winkler, Clemens, Ueber die vermeintliche Umwandlung des Phosphors in Arsen | 1693 |

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

| | | |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------|
| Baeyer, Ad. 1569. | Giesel, F. 1666. | Rüber, C. N. 1655. 1658. |
| Billmann, E. 1641. | Hesse, A. 1585. | Scholl, R. 1550. 1555. |
| Bischoff, C. A. 1591. | Iglauer, F. 1686. | Trabert, H. 1556. |
| 1609. 1668. 1676. | Klemm, W. 1556. | Villiger, V. 1569. |
| 1686. | Liebermann, C. 1658. | Willstätter, R. 1686. |
| Castendyck, C. 1611. | Marckwald, W. 1556. | Winkler, C. 1693. |
| Cohn, G. 1567. | Niementowski, St. v. 1629. | |
| Friedheim, C. 1611. | Nörr, W. 1550. 1555. | |

Inhaltsangabe zu No. 11.

| | Seite | | Seite |
|---|-------|--|-------|
| Sitzung vom 11. Juni 1900 . . . | 1699 | 280. Stollé, R., und Benrath, A., Ueber einige Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins und die Ueberführung des Dibenzoylhydrazins in Azodibenzoyl. (Vorläufige Mittheilung) | 1769 |
| Mittheilungen: | | 281. Muthmann, W., Bemerkungen zu den krystallographischen Abhandlungen von G. Linck | 1771 |
| 267. Fischer, Emil, Ueber aromatische Derivate der Harnsäure | 1701 | 282. Hellsing, Gustaf, Ueber das Chrysean. (2. Mittheilung) | 1774 |
| 268. Brühl, J. W., Notiz über Wasserstoffhyperoxyd . . . | 1709 | 283. Bamberger, Eug., Ueber die Oxydation des Benzaloxims | 1781 |
| 269. Vaubel, W., Ueber das Phenylidimid | 1711 | 284. Nietzki, R., und Petri, Wilhelm, Ueber die Constitution der Isopurpursäure | 1788 |
| 270. Vaubel, W., Ueber das fünfwerthige Stickstoffatom | 1718 | 285. Ruff, Otto, und Ollendorff, Gerhard, Abbau von <i>d</i> -Galactose und von Milchzucker (<i>d</i> -Lyxose und Galactoarabiose) | 1798 |
| 271. Decker, Hermann, Ueber einige Ammoniumverbindungen; zur Theorie der sog. Ammoniumalkoholate. (5. Mittheilung) | 1715 | 286. Pschorr, R., u. Sumuleanu, C., Synthese von Dimethylmorphol und Isomethylmorphol | 1810 |
| 272. Rügheimer, L., Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin | 1718 | 287. Vongerichten, E., Ueber den Nachweis der Identität von Dimethylmorphol und 3.4-Dimethoxyphenanthren . | 1824 |
| 273. Rügheimer, L., Ueber die Py-Benzylisochinoline . . . | 1719 | 288. Pschorr, R., und Jaekel, B., Synthese von 4-Oxyphenanthren | 1826 |
| 274. v. Soden, H., und Rojahn, W., Ueber die Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl . . . | 1720 | 289. Pschorr, R., und Buckow, W., Synthese von 2,3-Dimethoxyphenanthren . . . | 1829 |
| 275. Kauffmann, Hugo, Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. (1. Mittheilung) | 1725 | 290. Brunck, O., Die quantitative Bestimmung des Ozons | 1832 |
| 276. Manchot, W., und Herzog, J., Ueber das Verhalten des Kobaltocyankaliums und der Chromoverbindungen gegen Sauerstoffgas | 1742 | | |
| 277. Muthmann, W., und Baur, E., Einige Beobachtungen über Luminescenz-Spectren . | 1748 | | |
| 278. Muthmann, W., und Stützel, L., Ueber Cerisulfate . . . | 1768 | | |
| 279. Muthmann, W., u. Schröder, E., Einige Beobachtungen über Cyanselenverbindungen | 1765 | | |

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

| | | |
|---------------------|-------------------------|---------------------------|
| Bamberger, E. 1781. | Jaekel, B. 1826. | Rojahn, W. 1720. |
| Baur, E. 1748. | Kauffmann, H. 1725. | Rügheimer, L. 1718. 1719. |
| Benrath, A. 1769. | Manchot, W. 1742. | Ruff, O. 1798. |
| Brühl, J. W. 1709. | Muthmann, W. 1748. | Schröder, E. 1765. |
| Brunck, O. 1832. | 1768. 1765. 1771. | v. Soden, H. 1720. |
| Buckow, W. 1829. | Nietzki, R. 1788. | Stollé, R. 1769. |
| Decker, H. 1715. | Ollendorff, G. 1798. | Stützel, L. 1763. |
| Fischer, E. 1701. | Petri, W. 1788. | Sumuleanu, C. 1810. |
| Hellsing, G. 1774. | Pschorr, R. 1810. 1826. | Vaubel, W. 1711. 1718. |
| Herzog, J. 1742. | 1829. | Vongerichten, E. 1824. |

Inhaltsangabe zu No. 12.

| | Seite | | Seite |
|--|-------|--|-------|
| Sitzung vom 26. Juni 1900 | 1843 | 303. Aswers, K. , Ueber eine Atomwanderung. (Vorläufige Mittheilung) | 1923 |
| Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 17. Juni 1900 | 1845 | 304. v. Knorre, G. , Ueber die Bestimmung des Cers | 1924 |
| Mittheilungen: | | | |
| 291. Zweiter Bericht der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte. (Mitglieder: H. Landolt, W. Ostwald, K. Seubert.) | 1847 | 305. Mahla, F., und Tiemann, F. , Ueber Zersetzungsproducte des Campherimins | 1929 |
| 292. Markwald, W., und Meyer, Erwin , Ueber das α -Chinolyldimethylat | 1884 | 306. Bamberger, Eug. , Ueber die Einwirkung wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol | 1939 |
| 293. Markwald, W., und Meyer, Erwin , Ueber das α -Chinolyldimethylat und seine Derivate | 1885 | 307. Bamberger, Eug. , Ueber die Beziehung zwischen Azoxy- und Diazo-Benzol | 1957 |
| 294. Markwald, W., und Chain, M. , Ueber das α -Lepidylhydrazin und das γ -Chinaldylhydrazin | 1895 | 308. Bamberger, Eug. , Notiz über das Caro'sche Reagens | 1959 |
| 295. Gulewitsch, Wl. , Ueber die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Aceton | 1900 | 309. Simonis, H., und Wenzel, G. , Ueber Tribromcumarin und einige Derivate desselben | 1961 |
| 296. Gulewitsch, Wl., und Amiradžibi, S. , Ueber das Carnosin, eine neue organische Base des Fleischextractes | 1902 | 310. Fischer, Emil, und Windaus, Adolf , Ueber die Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei den gebromten Homologen des Anilins | 1967 |
| 297. Walbaum, Heinrich , Ueber Zibeth, Jasmin und Rosen | 1903 | 311. Schroeter, G., und Peschkes, H. , Ueber einige neue Hydroxylaminabkömmlinge der Ameisensäure | 1975 |
| 298. Markownikoff, W. , Ueber die quaternären Paraffine. (Zweite vorläufige Mittheilung) | 1905 | 312. Czajkowski, J., v. Kostanecki, St., und Tambor, J. , Synthese des 1.3.4'-Trioxystavons (Apigenins) | 1988 |
| 299. Markownikoff, W. , Ueber die Oxydation der cyclischen Verbindungen und die α -Methyladipinsäure. (Vorläufige Mittheilung) | 1908 | 313. Bloch, M., und v. Kostanecki, St. , Ueber das β -Methylchromon | 1998 |
| 300. Rey, Hermann , Zahlenstudien in der Naphtalinreihe | 1910 | 314. Harries, C. , Ueber Oxydation von Oximen ungesättigter Verbindungen | 1999 |
| 301. Meyer, Stefan , Ueber die Additivität der Atomeigenschaften | 1918 | 315. Dieckmann, W. , Ueber das Verhalten von Phenyl-i-cyanat gegen Acetessigester | 2002 |
| 302. Conrad, M. , Ueber eine neue Synthese der α, α -Dimethylglutarsäure | 1920 | 316. Erlenmeyer, E., jun. , Ueber die Einwirkung von Benzylcyanid auf Zimmtsäureester | 2006 |

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

| | | |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------|
| Amiradžibi, S. 1902. | Harries, C. 1999. | Ostwald, W. 1847. |
| Auwers, K. 1928. | v. Knorre, G. 1924. | Peschkes, M. 1975. |
| Bamberger, E. 1939. | v. Kostanecki, St. 1988. | Rey, H. 1910. |
| 1957. 1959. | 1988. | Schroeter, G. 1975. |
| Bloch, M. 1998. | Landolt, H. 1847. | Seubert, K. 1847. |
| Chain, M. 1895. | Mahla, F. 1929. | Simonis, H. 1961. |
| Conrad, M. 1920. | Marchwald, W. 1884. | Tambor, J. 1988. |
| Czajkowski, J. 1988. | 1885. 1895. | Tiemann, F. 1929. |
| Dieckmann, W. 2002. | Markownikoff, W. 1905. | Walbaum, H. 1908. |
| Erlenmeyer, E., jun. 2006. | 1908. | Wenzel, G. 1961. |
| Fischer, E. 1967. | Meyer, E. 1884. 1885. | Windaus, A. 1967. |
| Gulewitsch, Wl. 1900. 1902. | Mayer, St. 1918. | |

Inhaltsangabe zu No. 13.

| | Seite | | Seite |
|---|-------|--|-------|
| Sitzung vom 9. Juli 1900 | 2013 | 332. Antenrieth, W., u. Rudolph, P., Die Phosphorylierung der aromatischen Aminbasen | 2099 |
| Mittheilungen: | | | |
| 317. Moore, F. J., Ueber Abspaltung einer Sulfogruppe durch reducierende Agentien. (Vorläufige Mittheilung) | 2014 | 333. Antenrieth, W., u. Rudolph, P., Ueber die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine bei Gegenwart von Alkali | 2112 |
| 318. Cross, C. F., Sevan, E. J., und Heiberg, Th., Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe | 2015 | 334. Braekel, Frhr. v., Ueber die Umwandlung von untersalpextriger Säure in Hydrazin | 2115 |
| 319. Graebe, C., Ueber die technische Dichlorphthalssäure | 2019 | 335. Täuber, Ernst, und Walder, Franz, Directe Nitrosirung eines primären aromatischen Amins | 2116 |
| 320. Graebe, C., und Gonrevitz, S., Ueber die 2.6-Dichlorphthalssäure | 2023 | 336. Jolles, Adolf, Ueber eine quantitative Reaction bei den Ureiden und Purinderivaten. [II. Mittheilung] | 2119 |
| 321. Graebe, C., Ueber Esterbildung in der Phthalssäuregruppe | 2026 | 337. Wagner, Georg, und Brykner, Waclaw, Bornylen, ein neues Terpen | 2121 |
| 322. Mathmann, W., und Baur, E., Untersuchung des käuflichen Thoriumnitrates und der Auer'schen Glühkörper | 2028 | 338. Moissan, Henry, und Stock, Alfred, Ueber die beiden Borsiliciumverbindungen SiB_2 und SiB_6 | 2125 |
| 323. Roth, W. A., Affinitätsconstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffsiebenring | 2032 | 339. Kaufmann, Hugo, Isomerenzahlen beim Naphtalin | 2131 |
| 324. Erlenmeyer jun., E., Zur Kenntniss der α -Amidosäuren | 2036 | 340. Meyer, Richard Jos., und Jacoby, Richard, Ueber die Doppelnitrate des vierwerthigen Cers und des Thoriums. [Vorläufige Mittheilung] | 2135 |
| 325. Wenzel, G., Ueber die Einwirkung von Brom und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbindungen (Vorläufige Mittheilung) | 2041 | 341. Doebner, O., Synthesen der Sorbinsäure | 2140 |
| 326. Hamberger, Eug., Schmidt, Otto, u. Levinstein, Herbert, Die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan | 2043 | 342. Fischer, Emil, und Ruff, Otto, Ueber die Verwandlung der Gulonsäure in Xylose und Galactose | 2142 |
| 327. Erdmann, Ernst, und Erdmann, Hugo, Zur Kenntniss des Neroliöles | 2061 | 343. Engler, A., und Hantzsch, A., Diazoniumhydrate und Diazohydrate | 2147 |
| 328. Feist, Franz, Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Strophanthus-Glykoside | 2063 | 344. Hantzsch, A., Ueber einige Syndiazotate | 2153 |
| 329. Feist, Franz, Strophantin und Strophantidin | 2069 | 345. Hantzsch, A., Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide | 2161 |
| 330. Feist, Franz, Ueber den Spaltzucker des Strophantins. (Strophantin und Strophantidin. IV.) | 2091 | 346. Hantzsch, A., Ueber die Natur der Diazohaloide | 2179 |
| 331. Feist, Franz, Notiz über Hydrazone und Osazone aus p -Nitrophenylhydrazin | 2098 | 347. Engler, Adalbert, Antidiazonaphtalinsalze und Naphtylnitrosamin | 2188 |

| | Seite | | Seite |
|---|-------|---|-------|
| 348. Biltz, Heinrich, u. Kedesdy, Erich, Nitrotrijodäthylen und Dinitrodijodäthylen . . . | 2100 | 352. Tafel, Julius, und Stern, Max, Reduction von Succinimiden zu Pyrrolidonen . . | 2224 |
| 349. Billmann, Einar, Ueber die Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid . . | 2196 | 353. Nastukoff, A., Ueber einige Oxycellulosen und über das Molekulargewicht der Cellulose | 2237 |
| 350. Hantzsch, A., und Kalb, M., Cotarnincyanid als Pseudosalz | 2201 | 354. Neuberg, Carl, Ueber die Hammentose, ein optisch inactives, natürlich vorkommendes Kohlehydrat | 2243 |
| 351. Tafel, Julius, Ueber die elektrolytische Reduction schwer reducirbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung . . | 2209 | | |

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

| | | |
|-----------------------------------|--|-------------------------|
| Autenrieth, W. 2099. 2112. | Fischer, E. 2142. | Muthmann, W. 2028. |
| Bamberger, E. 2043. | Gourevitz, S. 2023. | Nastukoff, A. 2237. |
| Baur, E. 2028. | Graebe, C. 2019. 2023. 2026. | Neuberg, C. 2243. |
| Bevan, E. J. 2015. | Hantzsch, A. 2147. 2158. 2161. 2179. 2201. | Roth, W. A. 2032. |
| Billmann, E. 2196. | Heiberg, Th. 2015. | Rudolph, P. 2099. 2112. |
| Biltz, H. 2190. | Jacoby, R. 2135. | Ruff, O. 2142. |
| Brackel, Frhr. v. 2115. | Jolles, A. 2119. | Schmidt, O. 2043. |
| Brykner, W. 2121. | Kalb, M. 2201. | Stern, M. 2224. |
| Cross, C. F. 2015. | Kauffmann, H. 2131. | Stock, A. 2125. |
| Doebner, O. 2140. | Kedesdy, E. 2190. | Tauber, E. 2116. |
| Engler, A. 2147. 2188. | Levinstein, H. 2043. | Tafel, J. 2209. 2224. |
| Erdmann, E. 2061. | Meyer, R. J. 2135. | Wagner, G. 2121. |
| Erdmann, H. 2061. | Moissan, H. 2125. | Walder, F. 2116. |
| Erlenmeyer jun., E. 2036. | Moore, F. J. 2014. | Wenzel, G. 2041. |
| Feist, F. 2063. 2069. 2091. 2098. | | |

Inhaltsangabe zu No. 14.

| | Seite | | Seite |
|----------------------------------|-------|------------------------------------|-------|
| Sitzung vom 25. Juli 1900 . . . | 2255 | 369. Gallinek, A., Ueber Amido- | |
| Mittheilungen: | | methylnaphthimidazolsulfo- | |
| 355. Kraemer, G., und Spilker, | 2257 | säure | 2315 |
| A., Ueber Inden- und Cu- | | 370. Gerilowski, Dimitar W., | |
| maron-Harz | | Ueber Syndiazotate aus | |
| 356. Krämer, G., und Spilker, | | p-Bromdiazobenzol-o-sulfon- | |
| A., Ueber die Zersetzung vis- | | säure | 2317 |
| cöser Körper (Schmierste) | | 371. Balbiano, L. und Tras- | |
| durch Destillation unter | | ciatti, D., Ueber ein neues | |
| Druck | 2265 | Derivat des Glykocolls. (Vor- | |
| 357. Hauser, O., und Vanino, L., | | läufige Mittheilung) | 2323 |
| Ueber Doppelsalze des Wis- | | 372. Simons, H. u. Wenzel, G., | |
| muthchlorids mit einigen or- | | Ueber die gebromten Cu- | |
| ganischen Basen | 2271 | marine und einige Derivate | |
| 358. Decker, Herman, Ueber | | derselben. (III. [Schluss-] | |
| einige Ammoniumverbindun- | | Mittheilung) | 2326 |
| gen. 6. Mittheilung: Zur | | 373. Löb, Walther, Ueber die | |
| Formel des Cotarnin | 2273 | elektrolytische Darstellung des | |
| 359. Decker, Herman, Ueber | | Benzidins | 2329 |
| einige Ammoniumverbindun- | | 374. Vongerichten, E., Ueber | |
| gen. 7. Mitthlg.: Nitrirung | | Methylcateolin als Spaltungs- | |
| von Chinolinalkyliumsalsen . | 2275 | product eines neuen Glyko- | |
| 360. Decker, Herman, Notiz über | | sides der Peterallic | 2334 |
| das Leuchten des N-Aethyl- | | 375. Klason, Peter, Ueber das | |
| α -chinolons | 2277 | ätherische Oel des Holzes | |
| 361. Fischer, Emil u. v. Loeben, | | der Tanne (<i>Pinus abies</i> L.) | 2343 |
| W., Ueber das 9-Phenylpurin | 2278 | 376. Lawrow, D., Die Ausschei- | |
| 362. Ladenburg, A., Ueber das | | dung des Antipyrins aus dem | |
| Oxon. IV. | 2282 | Thierkörper. (Vorläufige Mit- | |
| 363. Linck, G., Antwort auf die | | theilung). | 2344 |
| Bemerkungen des Hrn. Muth- | | 377. Pietet, Amé und Atha- | |
| mann zu meinen krystallo- | | nasesen, R., Ueber das Lau- | |
| graphischen Abhandlungen . | 2284 | dancosin | 2346 |
| 364. Czerny, Hans, Ueber Fen- | | 378. Pietet, Amé und Rotschy, | |
| chon. (Vorläufige Mitthlg.) | 2287 | A., Ueber inactives Nicotin | 2353 |
| 365. Bilts, Heinrich, Oxydation | | 379. Pietet, Amé, Ueber die Re- | |
| mit Luftsauerstoff | 2295 | duction des Nicotyrim zu | |
| 366. Walbaum, Heinrich, Ueber | | inactivem Nicotin. (Vorläufige | |
| das Vorkommen von Phenyl- | | Mittheilung) | 2355 |
| äthylalkohol in den Rosen- | | 380. Pinner, A. u. Kohlhammer, | |
| blättern | 2299 | E., Ueber Pilocarpin. (II. Mit- | |
| 367. Walbaum, Heinrich und | | theilung) | 2357 |
| Stephan, Karl, Ueber das | | 381. Bülow, Carl, Ueber die Bas- | |
| deutsche Rosenöl | 2302 | icitätsdifferenz der beiden | |
| 368. Armstrong, E. Frankland, | | Amidogruppen substituierter | |
| Ueber 9-Aethylharnsäure . | 2308 | Diamine. I. <i>m</i> -Toluyldiamin | 2364 |

| | Seite | | Seite |
|--|-------|---|-------|
| 382. Fischer, Emil, Spaltung racemischer Aminosäuren in die optisch-activen Componenten. III | 2370 | alkoholat auf Anilinoessig-ester | 2467 |
| 383. Fischer, Emil und Monneyrat, A., Spaltung einiger racemischer Aminosäuren in die optisch-activen Componenten. IV. | 2383 | 400. Ullmann, F. und Naef, E., Ueber Amidonaphthacridiniumverbindungen | 2470 |
| 384. Monneyrat, A., Verwandlung der α -Aminosäuren in Phenylhydantoin | 2393 | 401. Ullmann, F. u. Wenner, P., Ueber Dimethylsulfat als Alkyllungsmittel. (Vorläufige Mittheilung) | 2476 |
| 385. Chattaway, F. D. und Orton, K. J. P., Notizen über einige Aniline und Anilide | 2396 | 402. Kummerlog, O., Ueber Spaltpilzgifte | 2477 |
| 386. Liebermann, C. und Riiber, C. N., Ueber die Siede- und Sublimations-Punkte einiger Allosäuren | 2400 | 403. Baeyer, Adolf und Villiger, Victor, Ueber die Nomenclatur der Superoxyde und die Superoxyde der Aldehyde | 2479 |
| 387. Michel, Fr., Ueber Malonesterderivate des 2,3-Dichlor- α -naphthochinons | 2402 | 404. Baeyer, Adolf und Villiger, Victor, Ueber die Einwirkung des Permanganats auf Wasserstoffsuperoxyd und auf die Caro'sche Säure | 2488 |
| 388. Hirsch, H., Ueber malonesterartige Derivate der halogenirten β -Naphthochinone | 2412 | 405. Reverdin, Frédéric und Crépieux, Pierre, Untersuchungen über den Einfluss der Stellung verschiedener Chromophore im Moleküle auf die Nuance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe | 2497 |
| 389. Lanser, Th. und Wiedermann, F., Ueber weitere malonesterartige Verbindungen mit halogenirten Indonen | 2418 | 406. Reverdin, Frédéric und Crépieux, Pierre, Ueber die Chlorirung des <i>m</i> -Acetoluids | 2508 |
| 390. Schlossberg, S., Ueber das γ -Brom- α -Indon und einige seiner Derivate | 2425 | 407. Reverdin, Frédéric und Crépieux, Pierre, Ueber Nitrirung des <i>m</i> -Chlortoluols | 2505 |
| 391. Liebermann, C. u. Flatow, L., Ueber die Einwirkung von Jod auf Natriumdiketo-hydrindencarbonsäureester | 2433 | 408. v. Kostanecki, St. und Siefert, A., Ueber das 2,2'-Dioxyflavon | 2509 |
| 392. Landau, Josef, Ueber Tri-dioxybenzoylbenzol | 2440 | 409. Crivelli, C. und v. Kostanecki, St., Ueber das β -Methyl-2-Oxychromon | 2512 |
| 393. Landau, Josef, Ueber gemischte Ester der Cochenillesäure | 2442 | 410. Grossmann, S. und v. Kostanecki, St., Ueber das 4'-Oxyflavon | 2515 |
| 394. Landau, Josef, Ueber Diketo-hydrindonabkömmlinge der Cochenillesäure | 2446 | 411. Hantzsch, A., Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze | 2517 |
| 395. Semmler, F. W., Ueber Carvotsnacetone, Tanacetone und Terpenone, $C_{10}H_{16}O$ (aus Tetrahydrocarvon) | 2454 | 412. Hantzsch, A., Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper | 2542 |
| 396. Curtius, Th., Reduction von Benzalhydrasin zu Benzylhydrasin | 2459 | 413. Hantzsch, A. und Blagden, J. W., Zur Reaction von Diazoniumsalzen mit Cuproverbindungen | 2544 |
| 397. Curtius, Th. und Lublin, A., Ueber Nitrobenzalhydrasine | 2460 | 414. Hantzsch, A., Zur Nomenclatur der Diazoverbindungen | 2556 |
| 398. Vorländer, D. u. Koettwitz, C., Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester | 2466 | 415. Curtius, Th., Darstellung von aromatischen Aldehyden aus den zugehörigen Säuren mittels Hydrazin | 2559 |
| 399. Vorländer, D. und de Moullipied, A. T., Ueber die Einwirkung von Natrium- | | 416. Curtius, Th., Ueber die Einwirkung von salpêtriger Säure auf Benzylhydrasine | 2561 |

| | Seite | | Seite |
|---|-------|--|-------|
| 417. Baur-Thurgau, Albert, Ueber Derivate des Butylxylols | 2562 | 434. Tiemann, Ferd., Ueber Pinolsäure und deren Umwandlungsproducte | 2661 |
| 418. Meyer, Richard, Ueber gefärbte Schwefelverbindungen der Diphenyl- und Triphenylmethanreihe. I. | 2570 | 435. Dieckmann, W., Ueber die Acetessigeste Condensation und ihre Umkehrung | 2670 |
| 419. Meyer, Richard u. Szanecki, J., Ueber gefärbte Schwefelverbindungen der Diphenyl- u. Triphenyl-Methanreihe. II. | 2577 | 436. Noelting, E. und Feuerstein, W., Ueber die Darstellung von arsenfreiem Phosphor | 2684 |
| 420. Bergell, Peter, Darstellung des Lecithins | 2584 | 437. Pfeiffer, P., Nitriladditionen an Trichlorotripyridinchrom und Dirhodanodiäthylendiaminchromsalze. (Vorläufige Mittheilung) | 2686 |
| 421. Cohn, Paul und Fischer, Armin, Ueber die Darstellung von Diphenylmethanderivaten aus <i>p</i> - und <i>o</i> -Aminobenzylanilin, sowie deren Homologen | 2586 | 438. Hofmann, K. A. und Sand, Julius, Verbindungen von Aethylen und Allylalkohol mit Mercurisalzen | 2692 |
| 422. Erlenmeyer jun, E., Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf den Phenylecyanbrauntraubensäureester | 2592 | 439. Busch, M. und Weiss, Bruno, Ueber <i>as</i> -Dibenzylhydrazine | 2701 |
| 423. Michaelis, A., und Behn, H., Ueber das 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlor- und -5-Brom-Pyrazol | 2595 | 440. Meigen, W. und Normann, W., Ueber die Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf primäre aromatische Amine | 2711 |
| 424. Michaelis, A. und Schwabe, G., Ueber das 1- <i>p</i> -Bromphenyl-3-methyl-5-chlor-pyrazol | 2607 | 441. Borsche, Walther, Die Constitution der Metapurpur-säure | 2718 |
| 425. Michaelis, A. und Sudendorf, Th., Ueber das <i>p</i> -Tolylmethylchlorpyrazol und die Antipyrin- <i>Bz</i> -carbonsäure | 2615 | 442. v. Braun, J., Darstellung einiger phenylierter Guanidine aus Diphenylcyanamid | 2724 |
| 426. Moses, Nathan, Ueber <i>p</i> -Cyanbenzylchlorid | 2623 | 443. v. Braun, J., Eine neue, bequeme Darstellungsweise aromatischer Sulfonarnstoffe | 2728 |
| 427. Gabriel, S. und Colman, J., Ueber eine Umlagerung der Phtalimidoketone | 2630 | 444. v. Braun, J., Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine. (2. Mittheilung) | 2738 |
| 428. Saulmann, Fritz, Ueber einige Thiazoline und Oxazolone | 2634 | 445. v. Braun, J., Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine. (3. Mittheilung) | 2784 |
| 429. Spiegel, L., <i>p</i> -Nitrophenol als Indicator | 2640 | 446. Wohl, A. und Gesterlin, C., Ueber das Benzylhydrazin | 2786 |
| 430. Kunckell, Franz, Neue Darstellungsweise aromatischer Amidoketone | 2641 | 447. Wohl, A. und Schiff, H., Ueber Diazohydrazide und Bisdiazotetrazone (Octazone) | 2741 |
| 431. Kunckell, Franz, Ueber einige halogenisirte, aromatische Amidoketone | 2644 | 448. Wohl, A., Ueber ein Triazanderivat aus Nitrosoformylphenylhydrazin | 2759 |
| 432. Kunckell, Franz u. Gotsch, F., Ueber α - β -Dichlorstyrole und einige Acetylene. (1. Abhandlung) | 2654 | 449. Wohl, A. und Eummerich, W., Ueber den Halbaldehyd der Malonsäure | 2760 |
| 433. Ley, H., Zur Constitution der Uranylsalze | 2658 | 450. Macfadyen, Allan, Morris, G. Harris und Rowland, Sidney, Ueber ausgepresstes Hefezellplasma (Buchner's „Zymase“). (Erste Mittheilung) | 2764 |
| | | 451. Fischer, Emil, Berichtigung | 2790 |

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Armstrong, E. F. 2808.
 Athanasescu, B. 2846.
 Basyer, A. 2479. 2488.
 Balbiano, L. 2828.
 Baur-Thurgau, A. 2562.
 Behn, H. 2595.
 Bergell, P. 2584.
 Bilts, H. 2295.
 Blagden, J. W. 2544.
 Borsche, W. 2718.
 v. Braun, J. 2724. 2726.
 2728. 2784.
 Bülow, C. 2864.
 Busch, M. 2701.
 Chattaway, F. D. 2896.
 Cohn, P. 2586.
 Colman, J. 2680.
 Crépeux, P. 2497. 2508.
 2505.
 Crivelli, C. 2512.
 Curtius, Th. 2459. 2460.
 2559. 2561.
 Czerny, H. 2287.
 Decker, H. 2278. 2275.
 2277.
 Dieckmann, W. 2670.
 Emmerich, W. 2760.
 Emmerling, O. 2477.
 Erlenmeyer jun., E. 2592.
 Feuerstein, W. 2684.
 Fischer, A. 2586.
 Fischer, E. 2278. 2870.
 2888. 2790.
 Flatow, L. 2488.
 Gabriel, S. 2680.
 Gallinek, A. 2815.
 Gerilowski, D. W. 2817.
 Gotsch, F. 2654.
 Grossmann, S. 2515.
 Hantsch, A. 2517. 2542.
 2544. 2556.
 Hauser, O. 2271.
 Hirsch, E. 2412.
 Hofmann, K. A. 2692.
 Klason, P. 2848.
 Koettlitz, C. 2466.
 Kohlhammer, E. 2857.
 v. Kostanecki, St. 2509.
 2512. 2515.
 Kraemer, G. 2257. 2265.
 Kuncell, F. 2641. 2644.
 2654.
 Ladenburg, A. 2282.
 Landau, J. 2440. 2442.
 2446.
 Lenser, Th. 2418.
 Lawrow, D. 2344.
 Ley, H. 2658.
 Liebermann, C. 2400.
 2488.
 Linck, G. 2284.
 Löb, W. 2329.
 v. Loeben, W. 2278.
 Lublin, A. 2460.
 Macfadyen, A. 2764.
 Meigen, W. 2711.
 Meyer, R. 2570. 2577.
 Michaelis, A. 2595. 2607.
 2615.
 Michel, Fr. 2402.
 Morris, G. H. 2764.
 Moses, N. 2623.
 de Moulplied, A. T. 2467.
 Mouneyrat, A. 2888. 2898.
 Naef, E. 2470.
 Noelting, E. 2684.
 Normann, W. 2711.
 Oesterlin, C. 2786.
 Orton, K. J. P. 2896.
 Pfeiffer, P. 2686.
 Pictet, A. 2846. 2853.
 2855.
 Pinzer, A. 2857.
 Reverdin, F. 2497. 2508.
 2505.
 Riiber, C. N. 2400.
 Rotschy, A. 2358.
 Rowland, S. 2764.
 Sand, J. 2692.
 Saulmann, F. 2684.
 Schiff, H. 2741.
 Schlossberg, S. 2425.
 Schwabe, G. 2607.
 Seifart, A. 2509.
 Semmler, F. W. 2454.
 Simonis, H. 2826.
 Spiegel, L. 2640.
 Spilker, A. 2257. 2266.
 Stephan, K. 2802.
 Sudendorf, Th. 2615.
 Szanecki, J. 2577.
 Tiemann, F. 2661.
 Tracciati, D. 2828.
 Uhlmann, F. 2470. 2476.
 Vanino, L. 2271.
 Villiger, V. 2479. 2488.
 Vongerichten, E. 2834.
 Vorländer, D. 2466. 2467.
 Walhaum, H. 2299. 2802.
 Weiss, B. 2701.
 Wenner, P. 2476.
 Wenzel, G. 2826.
 Wiedermann, F. 2418.
 Wohl, A. 2786. 2741.
 2759. 2769.

