

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1901 . Jan.-Apr..

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 1

1901

ANNULÉ

C P m 9

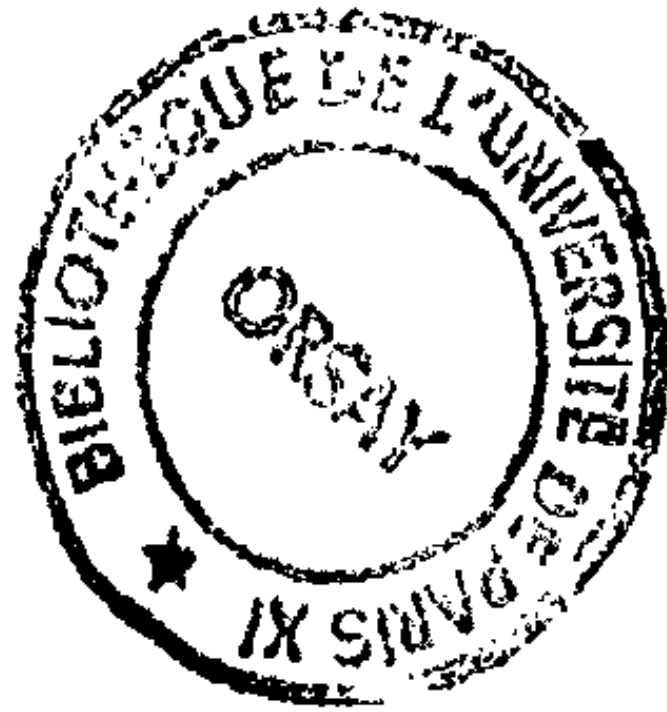


BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

VIERUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

(1901)



BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVEPLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN


N. W. CARLSTRASSE 11.

1901.

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN



CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

VIERUNDREISSIGSTER JAHRGANG.
(1901)

BAND I.

Protocoil der Sitzung vom	14. Januar	Seite	1.
" " " "	28. "	"	145.
" " " "	11. Februar	"	363.
" " " "	25. "	"	549.
" " " "	11. März	"	643.
" " " "	25. "	"	785.
" " " "	22. April	"	1083.

BERLIN.

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

N.W. CARLSTRASSE 11.

1901.



3. 11.

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

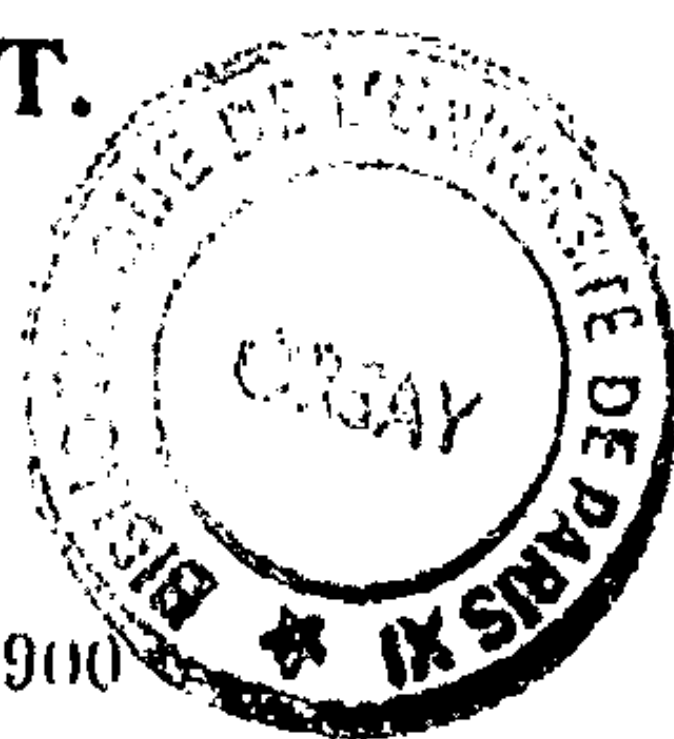
C P m 9

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

DREIUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.
(1900)

SONDERHEFT.

BERICHT
ÜBER DIE
AM 20. OCTOBER 1900
ERFOLGTZ

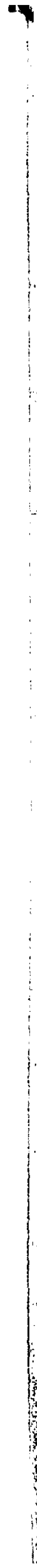


EINWEIHUNG DES HOFMANN-HAUSES,
ERSTATTET VON
A. PINNER.

MIT 2 TAFELN UND MIT ABBILDUNGEN IM TEXT.

BERLIN.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN
N. W. CARLSTRASSE 11.
1901.





Bericht

über die

am 20. October 1900

erfolgte

Einweihung des Hofmann-Hauses,

erstattet von

A. Pinner.

Am 20. October 1900 wurde der Deutschen chemischen Gesellschaft in feierlichem Act das neue bequeme Heim übergeben, welches für alle Zeiten den Namen ihres Begründers tragen soll. Seine Entstehung dankt das »Hofmannhaus« dem Zusammenwirken der chemischen Industrie mit der chemischen Wissenschaft, seine in verhältnissmässig kurzer Zeit ermöglichte Fertigstellung der aufopfernden rastlosen Thätigkeit weniger Männer, welche durch diesen Bau sich selbst ein ehrendes Denkmal gesetzt haben. Vier Männer sind es, deren Namen wegen ihrer Bemühungen um die Errichtung des Hofmannhauses besonders hervorgehoben zu werden verdienen: C. A. Martius, C. Scheibler, Ferd. Tiemann, und vor Allem J. F. Holtz, der vieljährige Schutzmeister der Deutschen chemischen Gesellschaft und Geschäftsführer der Hofmannhaus-Gesellschaft, welcher in seiner lebenswürdigen sieghaften Art die Vertreter der Grossindustrie zu immer neuen Opfern für den Prachtbau veranlasste. Handelte es sich doch um die Beschaffung sehr erheblicher Summen. Weit über 600 000 *M* mussten zusammengebracht werden, um das Werk so zu Ende zu führen, dass es in seiner einfachen und vornehmen Gediegenheit als ein Wahrzeichen deutscher Kunst, erbaut zur Zeit der Blüthe der deutschen chemischen Industrie, dastehe.

In Folge der ausserordentlichen Zunahme der Mitgliederzahl und in Folge dessen auch der Aufgaben der chemischen Gesellschaft während ihres 33-jährigen Bestehens hat das Bedürfniss nach einem festen Obdach in immer zwingenderer Weise sich herausgestellt. Nicht nur für ihre regelmässigen Sitzungen, sondern in noch höherem Maasse für ihre Bibliothek und vor Allem für die geschäft-

liche und redactionelle Erledigung ihrer grossen litterarisch-wissenschaftlichen Unternehmungen fehlten ihr die geeigneten Räume. Den kleinen Bedürfnissen der jungen Gesellschaft konnte wohl in den ersten Jahren ihres Bestehens durch das liebewürdige Entgegenkommen der Leiter mehrerer staatlicher Institute Genüge geleistet werden. In dem Maasse jedoch, wie die Zahl der Gesellschaftsmitglieder sich mehrte, wie namentlich der Umfang der »Berichte« immer mehr anwuchs, trat der Mangel genügender, ihren Zwecken angepasster Räumlichkeiten immer stärker hervor. Schon im Anfang des Jahres 1880 beschäftigte daher die Frage, wie geeignete Räumlichkeiten zur Abhaltung der Gesellschaftssitzungen und zur Unterbringung der Bibliothek beschafft werden könnten, den Vorstand der Gesellschaft wiederholt recht lebhaft. Nachdem eine Aussicht, im Gebäude der Bauacademie ein Unterkommen zu finden (s. folg. Seite), geschwunden war, wurde am 16. Januar 1881 eine Commission ernannt mit dem Auftrage, Vorschläge in dieser Hinsicht zu machen. Mangel an Räumen für die Redactionsgeschäfte der Berichte trat damals noch nicht so schroff hervor, weil der damalige Redacteur, Hr. H. Wichelhaus, die gesammte Redaction in seinen Privaträumen besorgte.

Die Gesellschaft musste, um ihre Sitzungen regelmässig abhalten zu können, während der 33 Jahre wiederholt den Ort wechseln, immer auf die Güte Fremder angewiesen.

Die constituirende Versammlung der neu zu gründenden Vereinigung chemischer Fachgenossen hatte am 11. November 1867 in einem öden, leeren Saale eines dem Abbruch geweihten Hauses in der Georgenstrasse (No. 7), gegenüber dem vormaligen, damals noch nicht fertig gebauten chemischen Laboratorium, dort, wo jetzt die Stadtbahn dahinbraust, stattgefunden. In diesem Hause war bis kurz vorher provisorisch die zu jener Zeit kleine Sammlung des Gewerbemuseums aufgestellt gewesen. Jedoch eignete sich der Raum in keiner Weise zur Abhaltung der Gesellschaftssitzungen. Daher war die bereits 106 Mitglieder zählende Gesellschaft dem kürzlich verstorbenen Director der Kgl. Bergacademie, Hrn. Geh. Oberbergrath Hauchecorne, zu grossem Danke verpflichtet für die Bereitwilligkeit, mit welcher er den Bibliotheksaal der damals Lustgarten Nr. 1 befindlichen Bergacademie zur Verfügung stellte. In diesem Saale tagte die Gesellschaft etwas über 10 Jahre hindurch, vom 13. Januar 1868 bis zum Abbruch des Bergacademiegebäudes im Jahre 1878. Auch im neuerbauten grossen Palaste der Bergacademie in der Invalidenstrasse räumte der Director Hauchecorne bereitwilligst der chemischen Gesellschaft den Bibliotheksaal für ihre Sitzungen ein, deren erste am 18. October 1878 dort abgehalten wurde. Aber die ungünstige Lage des Gebäudes beeinträchtigte den Besuch der Sitzungen in so hohem Maasse, dass ein anderer Saal ge-

sucht werden musste. In Folge der Vereinigung der Gewerbeacademie mit der Bauacademie zur Technischen Hochschule und Verlegung dieser nach Charlottenburg sollte das Gebäude der Bauacademie auf dem Schinkelplatz demnächst geräumt werden. Es wurde deshalb zunächst von dem Rector der Technischen Hochschule die Erlaubniss erlangt, in einem im zweiten Stock belegenen Saale die Sitzungen bis auf Weiteres abzuhalten, und am 13. October 1879 siedelte die Gesellschaft dorthin über.

Da über die Verwendung des Bauacademiegebäudes Bestimmungen noch nicht getroffen worden waren, hoffte man bei den Staatsbehörden es zu ermöglichen, dass dieses so sehr günstig gelegene Gebäude den verschiedenen Berliner wissenschaftlichen Gesellschaften als gemeinsames Vereinshaus zur Verfügung gestellt würde. Es traten deshalb die Vorsitzenden der Gesellschaft zur Beförderung des Gewerbefleisses (Staatsminister Delbrück), der Chemischen Gesellschaft (Hofmann), der Geologischen Gesellschaft (Beyrich), der Archäologischen Gesellschaft (Curtius), der Polytechnischen Gesellschaft (Kuno), der Medicinischen Gesellschaft (Langenbeck), der Geographischen Gesellschaft (Nachtigal), der Militär-ärztlichen Gesellschaft (Schubert), der Elektrotechnischen Gesellschaft (Siemens) zusammen, um gemeinsame Schritte nach dieser Richtung hin bei den maassgebenden Behörden zu thun, und wählten für diesen Zweck eine aus den Hhrrn. Delbrück, Hofmann und Nachtigal bestehende engere Commission. Leider wurde der Zweck nicht erreicht.

Aber auch nach der völligen Uebersiedelung der Bauacademie nach Charlottenburg hielt die Gesellschaft bis zum Juli 1884 ihre Sitzungen in dem verlassenen Gebäude derselben am Schinkelplatz ab. Die Bemühungen, eine dauernde Stätte für ihre Sitzungen zu finden, scheiterten sämmtlich, und so wurden »vorläufig« die Sitzungen vom 13. October 1884 ab in den grossen Hörsaal des chemischen Instituts in der Georgenstrasse 35 verlegt. Dieses »vorläufig« dehnte sich auf 15½ Jahre aus, bis zum 12. März 1900. Sowohl Hr. Hofmann, als auch sein Nachfolger, Hr. Emil Fischer, mussten die Beschwerden einer derartigen Ueberlassung ihres Hörsaals, dessen Experimentirtisch vor jeder Sitzung vollständig von allen für die nächste Vorlesung erforderlichen Apparaten und Geräthen geräumt werden musste, während der langen Zeit tragen. Als nach Uebersiedelung des chemischen Instituts nach der Hannoverschen Strasse der Hörsaal im Frühjahr 1900 geräumt werden musste, war inzwischen das Hofmannhaus im Bau so weit vorgeschritten, dass nun nur noch für ein Semester die Sitzungen an fremder Stätte stattfinden brauchten. Der Leiter des zweiten chemischen Instituts, Hr. Landolt, stellte bereitwilligst für diese Zeit seinen Hörsaal zur Verfügung.

So hat die chemische Gesellschaft in den verflossenen 33 Jahren fünfmal den Ort ihrer Zusammenkünfte verändern müssen, dreimal wegen Abbruch oder anderweitiger Verwendung des Gebäudes.

Etwas besser ging es ihr mit den Bureau- und Bibliotheks-Räumen.

In den ersten 15 Jahren besass sie überhaupt keine Büreau-räume, vielmehr besorgten die Schriftführer die Geschäfte der Gesellschaft in ihren Privatwohnungen. Erst als Tiemann 1884 neben seinem Schriftführeramt auch das Amt des Redacteurs der Berichte übernahm, richtete er die ihm damals noch zukommende Wohnung des ersten Assistenten am chemischen Institut zum Bureau- und Redactions-Raum ein. Dorthin wurde auch die allmählich anwachsende Bibliothek der Gesellschaft, welche in einem Zimmer des chemischen Laboratoriums aufgestellt war, geschafft. Erst nach Fertigstellung des Hofmannhauses wurden diese immer unzureichender werdenden, recht ungemüthlichen Räume verlassen.

Selbstverständlich zeitigte das in hohem Maasse zunehmende Bedürfniss nach einer dauernden, den nothwendigen Erfordernissen der Gesellschaft genügenden Stätte im Schoosse des Vorstandes verschiedene Vorschläge zu seiner Befriedigung. Wiederholt wurden derartige Vorschläge, welche meist die Errichtung eines Vereinshauses gemeinsam mit anderen wissenschaftlichen Gesellschaften betrafen, eingehender Erörterung unterzogen und Commissionen für die Förderung der Projecte ernannt, freilich stets mit dem gleichen ergebnisslosen Schluss. Es hatte deshalb die Mehrheit der Vorstandsmitglieder schon lange die Ueberzeugung gewonnen, dass das Ziel nur zu erreichen sei, wenn die chemische Gesellschaft für sich allein, ohne Hülfe und ohne die daraus fließende Abhängigkeit von anderen Gesellschaften oder von staatlichen Behörden, in den Besitz eines Geschäftshauses gelangen könnte, welches ihren Bedürfnissen angepasst erbaut wäre. Dazu war jedoch in absehbarer Zeit, trotz günstiger Finanzlage der Gesellschaft, keine Aussicht vorhanden. Denn die Kosten des Erwerbs und der Bebauung eines geeigneten Grundstücks überstiegen den Capitalbesitz der Gesellschaft um das Mehrfache, eine Schuldbelastung aber durch Aufnahme von Hypotheken auf das Grundstück war unbedingt zu vermeiden, damit nicht die in erster Linie ihr obliegenden grossen Aufgaben, welche der Förderung der chemischen Wissenschaft dienen, wie die Herausgabe der »Berichte« u. s. w., der vorhandenen sicheren Grundlage beraubt würden.

Da wurde, wie im Leben so auch im Tode, der Gründer der Gesellschaft, August Wilhelm Hofmann, ihr Wohlthäter. Wie er durch seine nie ermüdende Arbeitskraft, durch sein hohes, weit über die wissenschaftlichen Kreise hinaus reichendes Ansehen, durch seinen Einfluss und durch seine kluge Leitung die Gesellschaft zu hoher Blüthe gebracht hat, so sollte er nach seinem

plötzlichen, so unerwarteten und tief beklagten Tode der Gesellschaft das ersohnte eigene Heim schaffen.

Als am 5. Mai 1892 Hofmann für immer die Augen geschlossen hatte, hielt es der Vorstand der chemischen Gesellschaft in einer drei Tage darauf stattgehabten Versammlung für seine dringendste Pflicht, das Andenken seines vieljährigen Vorsitzenden durch Errichtung eines eindrucksvollen Denkmals zu ehren. Am 15. Mai wurde über die Maassnahmen zum Erlass eines Aufrufs zu Sammlungen unter den Fachgenossen für diesen Zweck berathen, und am 17. Juni der Wortlaut des Aufrufs, in welchem bereits als »das eindrucksvolle Denkmal« das »Hofmannhaus« bezeichnet ist, festgesetzt. Wegen der grossen Zahl von Unterschriften, welche der Aufruf erhalten sollte, verzögerte sich seine Verbreitung ganz erheblich, sodass am 10. August die Veröffentlichung auf Ende October verschoben werden musste. Vor diesem Termin, bereits Mitte October, theilte der Schriftführer Hr. Tiemann mit, dass Ihre Majestät die Kaiserin Friedrich das Protectorat über das Hofmannhaus zu übernehmen geruht haben.

Der Aufruf, welcher in seinen 276 Unterschriften ausser den Namen des Vorstandes der chemischen Gesellschaft diejenigen der meisten Mitglieder der Academie der Wissenschaften zu Berlin und der hervorragendsten Vertreter der Naturwissenschaften und des öffentlichen Lebens aller Länder des Erdkreises enthält, hat folgenden Wortlaut:

Aufruf zur Begründung eines Hofmann-Hauses.

Schmerzbewegt stehen wir an dem Grabe, welches sich über dem Grossmeister chemischer Forschung, August Wilhelm von Hofmann, geschlossen hat.

Wieviel Herzlichkeit, wieviel Liebe im persönlichen Verkehr ist mit ihm erloschen! — Wie umfassend war das Wissen auf allen Gebieten der Naturforschung, welches er selbstlos dem grossen Kreise seiner Freunde zu Gute kommen liess! —

Nachdem dieses arbeiterfüllte und erfolgreiche Leben einen jähen Abschluss gefunden hat, was ist natürlicher als der Wunsch, baldmöglichst den Gefühlen der Freundschaft und Dankbarkeit für den Verewigten durch Errichtung eines Denkmals würdigen Ausdruck zu verleihen.

Weite Kreise hegen diesen Wunsch, welcher alsbald auch im Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft rege geworden ist. Die öffentliche Aufstellung eines solchen Denkmals würde nicht im Sinne des Verstorbenen sein und in Berlin auch auf erhebliche Schwierigkeiten stossen. Deshalb haben wir uns vereinigt, um mit allen Kräften die Verwirklichung des folgenden Planes anzustreben:

Wir wollen versuchen, Mittel in solcher Höhe aufzubringen, dass ein Hofmann-Haus begründet werden kann, welches in erster Linie chemischen Bestrebungen dienen, zugleich aber auch anderen wissenschaftlichen Vereinigungen eine gastliche Stätte bieten soll. In diesem Hause wird, von berufener Künstlerhand geformt, ein Staudbild des Meisters, welches uns und der Nachwelt seine geliebten Züge gegenwärtig hält, als schönster Schmuck aufstellung finden.

Die zur Erreichung dieses Zieles erforderlichen Mittel sind allerdings sehr bedeutend; aber Hofmann's bahnbrechende Untersuchungen haben nicht nur für Tausende fleissiger Hände lohnende Arbeit, sondern auch grosse industrielle Werthe geschaffen. Wir wissen, dass Viele der Lebenden, welche aus denselben unmittelbaren Nutzen gezogen haben, es als eine Ehrenpflicht ansehen, das Andenken des verklärten Meisters hochzuhalten. Noch viel grösser ist die Zahl derer, welche geistige Anregung edelster Art von ihm empfangen haben. Auch diese werden nicht minder bereit sein, sich durch Gaben an der Ausführung des grossen Planes zu betheiligen.

Die mit der Verwaltung des Hofmann-Hauses zu betrauende Deutsche chemische Gesellschaft verfügt bereits über ein grösseres Capital, welches bis zu einer gewissen Höhe für die Zwecke unseres Unternehmens herangezogen werden kann.

Allen ist es in der Erinnerung, dass zum siebenzigsten Geburtstage Hofmann's eine ansehnliche Summe zur Begründung einer Hofmann-Stiftung zusammengebracht wurde. Damals ergänzte Hofmann selbst diese Sammlung durch namhaften Beitrag und liess das Ganze zinstragend anlegen, um später unter Mitwirkung des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft eine der Förderung chemischer Forschung geweihte Stätte zu schaffen. Weitere Bestimmungen über die Verwendung dieser Stiftung liegen leider von der Hand des Verewigten nicht vor; wir glauben aber, dass die Erbauung eines Hofmann-Hauses die günstigste Gelegenheit bieten wird, auch diese Mittel ihrer Bestimmung im Sinne des Meisters zuzuführen.

So wenden wir uns denn vertrauensvoll an alle Freunde, Schüler und Verehrer August Wilhelm von Hofmann's mit der Bitte, uns viele und reiche Beiträge zu genanntem Zwecke zu übermitteln und den Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft zu ermächtigen, über die Verwendung derselben zu verfügen. — Wir hoffen, am 12. November 1892, dem Tage, an welchem die chemische Gesellschaft die Jubelfeier ihres 25-jährigen Bestehens begehen wollte, nunmehr aber eine Gedenkfeier für ihren Begründer und langjährigen Vorsitzenden veranstalten wird, bestimmte und allseitig befriedigende Pläne vorlegen zu können.

Die Beiträge flossen reichlich, wenn auch nicht in der Höhe, wie die warmherzigen Verehrer von Hofmann gewünscht hatten. Bis zum 1. December desselben Jahres waren a) an einmaligen Beiträgen 70695 *M.*, b) an laufenden Beiträgen 1530 *M.* eingegangen und ausserdem c) 13000 *M.* gezeichnet; bis zum 1. October 1893 kamen hinzu ad a) 67265 *M.*; ad b) 2204 *M.*; ad c) 10330 *M.*. Nun begann die Quelle langsamer zu fliessen. In den folgenden 15 Monaten (bis zum 31. December 1894) waren nur eingelaufen ad a) 8573 *M.*, ad b) 3421 *M.*. Selbstverständlich verringerte sich der Zufluss neuer Mittel immer mehr, es war daher die Gefahr nicht von der Hand zu weisen, dass die Befriedigung des immer dringender werdenden Bedürfnisses nach geeigneten Räumen für die grossen Aufgaben der chemischen Gesellschaft in unabsehbare Ferne gerückt würde. Ein entscheidender Schritt musste gethan werden, um nicht nur die Quelle wieder reichlicher fliessend zu machen, sondern vor Allem, um durch Ausarbeitung bestimmter Pläne ein annäherndes Bild von der Grösse der erforderlichen Summen zu erhalten.

Zur Förderung des Unternehmens wurde am 11. December 1892 eine ständige Commission, bestehend aus den HHrn. A. von Baeyer, C. Duisberg, E. Fischer, C. Glaser, R. Hasenclever, J. F. Holtz, G. Krämer, H. Landolt, A. Laubenheimer, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, R. G. Siegle, F. Tiemann, ernannt, welche aus ihrer Mitte die HHrn. Holtz und Martius mit der Ausarbeitung eines Bauprogrammes, das den weiteren Beratungen zu Grunde zu legen sei, beauftragte, während die HHrn. Fischer, Krämer, Landolt, Pinner, Tiemann mit Vorschlägen zu einem erneuten Aufruf betraut wurden. Die Commission erweiterte sich später durch Cooptation der HHrn. A. Marggraff und O. N. Witt.

Schon am 25. November 1893 legten die HHrn. Holtz und Martius dem Vorstände einen Plan vor, nach welchem trotz der früher wiederholt dagegen geltend gemachten Bedenken das zu errichtende Hofmannhaus wegen der nicht genügenden, dafür zur Verfügung stehenden Mittel nicht ausschliesslich für die Bedürfnisse der chemischen Gesellschaft hergestellt werden, sondern der Pflege und der Popularisirung der Naturwissenschaften überhaupt dienen sollte. Auf Grund von Skizzen hervorragender Architekten, welche für den Plan interessirt worden waren, sollten die Kosten eines diesen weiteren Zwecken dienenden Gebäudes sich auf etwa 800000 *M.* belaufen. Obwohl von Seiten der Befürworter hervorgehoben wurde, dass ein derartiges Institut auch verschiedene Einnahmen haben würde und diese auf etwa 30000 *M.* geschätzt wurden, musste dieser Plan doch fallen gelassen werden, weil die gesicherte finanzielle Grundlage für ein so grosses Unternehmen nicht vorhanden war. Zudem sollte die Ver-

waltung des Hauses dem Vorstände der chemischen Gesellschaft verbleiben. Es wurden deshalb verschiedene Pläne beschränkterer Form ausgearbeitet. Aber erst durch den Beschluss des Vorstandes vom 9. Mai 1896, das in der Sigismundstrasse 4 belegene Baugrundstück für die Zwecke des Hofmannhauses zu erwerben, wurde ein wesentlicher Schritt vorwärts gethan.

Freilich hatten um diese Zeit die durch Sammlungen und Zinsen für das Hofmannhaus zur Verfügung stehenden Gelder die Höhe von rund 176000 *M* erreicht, zu denen noch die Hälfte des Vermögens der Hofmannstiftung mit 30000 *M* hinzukam; für das Grundstück war jedoch der Preis von 275000 *M* zu zahlen, zu denen noch verschiedene Nebenkosten traten. Es war deshalb im Schoosse des Vorstandes das Bedenken geäussert worden, dass durch Uebernahme der fehlenden Summe als Schuld und deren Verzinsung und im Hinblick darauf, dass bei etwaiger späterer Bebauung des Grundstückes wiederum die chemische Gesellschaft herangezogen werden könnte, die augenblicklich auch gegenüber den jüngsten, grossen, literarischen Unternehmungen der Gesellschaft, der Herausgabe des »Centralblattes« und der Fortsetzung des »Beilstein«, gesicherte finanzielle Lage derselben erschüttert werden könnte. Um diese Bedenken zu beseitigen, erklärten sich fünf Herren (Holtz, Martius, Scheibler, Siegle, Tiemann) bereit, die Zinsen und Lasten der Verwaltung des Grundstückes so lange vorschussweise zu tragen, bis durch die Sammlungen die zur Tilgung der Schulden erforderliche Summe eingegangen sein würde, äussersten Falles bis zum 31. Dezember 1899.

Aber durch die ausserordentliche Energie unseres Schatzmeisters, Hrn. Holtz, der immer wieder an die begüterten Vertreter der chemischen Industrie in liebenswürdigster und zugleich dringendster Weise appellirte, konnte bereits in der Sitzung am 18. December 1896 von ihm dem Vorstände mitgetheilt werden, dass das gekaufte Grundstück voll bezahlt werden könne, wenn vorschussweise ein Theil der zweiten Hälfte des Vermögens der Hofmannstiftung für diesen Zweck verwendet werden dürfte. Es hatte nämlich nun die Sammlung für das Hofmannhaus die Höhe von rund 229000 *M* erreicht. In welcher Weise Hr. Holtz für das Zustandekommen des Hofmannhauses sich bemüht hat, ist z. B. aus einem von ihm an Dr. Martius am 20. October 1896 gerichteten, 11 Seiten langen Briefe zu erkennen, der mit den Worten beginnt: 120 Briefe wie dieser sind fort, jedem habe ich entsprechend der Person die letzte Seite noch beschrieben. Eine Hundearbeit, die viele Tage beansprucht hat! Es folgt die Auseinandersetzung der Verpflichtung der chemischen Industrie, für das Hofmannhaus Geld zu geben.

Nachdem so die Stätte gewählt war, wo der chemischen Gesellschaft das Heim sich erheben sollte, handelte es sich um die Be-

schaffung der auf etwa 300000 *M* veranschlagten Baugelder. Es wurden zwar Stimmen laut, welche die Sigismundstrasse für etwas zu weit entfernt von dem Mittelpunkt chemischen Lebens hielten. Viele hätten vorgezogen, in der Nähe des grossen chemischen Instituts auch das Hofmannhaus erstehen zu sehen. Allein trotz aller Bemühungen war in jener Gegend kein geeignetes Grundstück zu finden, und als endlich im Jahre 1898 ein solches in der Nähe des Karlsplatzes zum Kauf angeboten wurde, konnte wegen der Unzuverlässigkeit des Baugrundes darauf nicht eingegangen werden. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die Gegend an der Potsdamer Brücke, von welcher die Sigismundstrasse nur etwa 5 Minuten entfernt ist, immer mehr der Hauptknotenpunkt der Berliner Verkehrswege wird und darum sehr leicht zu erreichen ist.

Von dem von Einigen vorgeschlagenen Plan, das Haus mit Hilfe einer auf das Grundstück aufzunehmenden Hypothek zu bauen, musste von vornherein Abstand genommen werden. Es war, wie schon erwähnt, vollkommen ausgeschlossen, dass der Vorstand der Gesellschaft jemals in die Uebernahme der Garantie der Zinsen für ein so hohes Capital willigen würde. Das eigene Capital der chemischen Gesellschaft aber für den Bau zu verwenden und dadurch festzulegen, war unmöglich, weil sie bei ihren grossen Aufgaben auch eine jederzeit zur Verfügung stehende grosse Summe für etwa eintretende ungünstige Zeitläufte an der Hand behalten musste.

Schon frühzeitig, im Jahre 1893, war der Gedanke aufgetaucht, die gesammte Bausumme in Form von zinslosen oder niedrig verzinsbaren, nach und nach rückzahlbaren Antheilscheinen in Höhe von etwa je 1000 *M* zu beschaffen. Dieser Gedanke bekam lebendige Gestalt 1898 in der Gründung der Hofmannhaus-Gesellschaft. Durch die unausgesetzten Bemühungen der HHrn. Martius und Tiemann, denen der Plan zur Gründung der Hofmannhaus-Gesellschaft zu danken ist, und wiederum namentlich Holtz gelang es, eine Anzahl von Männern für die Errichtung des Hofmannhauses so zu interessiren, dass sie zunächst leihweise die Summe von 300000 *M* zusammenschossen, welche zum Bau des Hauses erforderlich schien. Die rechtlich unanfechtbare Grundlage wurde dadurch geschaffen, dass diese den Zweck in uneigennütziger Weise fördernden Herren zu einer Gesellschaft mit beschränkter Haftung zusammentraten, aus deren Satzungen das Folgende mitzutheilen ist:

Zweck der Gesellschaft und Gegenstand des Unternehmens ist der Erwerb eines in Berlin belegenen Grundstückes und die Errichtung und Unterhaltung eines Gebäudes auf diesem Grundstück, welches bestimmt ist, der Förderung der chemischen Wissenschaft und Technik zu dienen.

Das Stammcapital der Gesellschaft beträgt . . .	600000	Mark
und ist eingetheilt in 43 Stammeinlagen, nämlich:		
a) eine Stammeinlage der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin im Betrage von . . .	300000	»
b) eine Stammeinlage im Betrage von . . .	35000	»
c) 12 Stammeinlagen zu je 10000 Mark, mit- hin zusammen	120000	»
d) 29 Stammeinlagen zu je 5000 Mark, mit- hin zusammen	145000	»
	<u>600000</u>	Mark
	in Summa wie oben	600000

Der durch die Bilanz nachgewiesene Reingewinn wird in der Weise verwendet, dass nach Absetzung:

1. der dem Geschäftsführer etwa vertragsmässig bewilligten Tantième.
2. der sonst vom Curatorium beschlossenen Gratificationen.
3. der vom Curatorium bestimmten Rücklagen

der Rest an die Gesellschafter jedoch mit Ausschluss der Deutschen chemischen Gesellschaft, welche auf einen Gewinnantheil ausdrücklich verzichtet, nach Verhältniss ihrer durch Baareinlagen erworbenen Geschäftsanteile vertheilt wird. Soweit indessen die hiernach ermittelte Dividende $3\frac{1}{2}$ pCt. der Baareinlagen für das Jahr übersteigt, wird sie nicht zur Vertheilung gebracht, sondern einem Amortisationsfonds (§ 32) zugeführt. Eine Nachzahlung für frühere Jahre, in denen weniger als $3\frac{1}{2}$ pCt. vertheilt wurden, findet nicht statt.

Wenn Gesellschafter auf ihren Gewinnantheil für einzelne Jahre oder für immer verzichten, so werden ihre Gewinnantheile dem Amortisationsfonds (§ 32) überwiesen.

Sobald in Ausführung der regelmässigen oder durch Zuschüsse der Deutschen chemischen Gesellschaft verstärkten Amortisation (§ 32) sämtliche Geschäftsanteile der Gesellschafter ausschliesslich des eigenen Geschäftsanteils der Deutschen chemischen Gesellschaft eingezogen sind, gilt die Gesellschaft als aufgelöst.

Die Mitglieder der Gesellschaft sind: Arnhold, Berlin; Böttinger, Elberfeld; Brunck, H., Ludwigshafen; Darmstädter, L., Berlin; Deutsche Bank, Berlin; Deutsche Solvaywerke, Bernburg; Elb. M., Dresden; Fahlberg, C. Salke; Friedländer, Fr., Berlin; Gans, L., Frankfurt a/M.; Geigy, Basel; Glasfey, G. A., Nürnberg; Glaser, C., Mannheim; Haarmann, Holzminden; Hallgarten, Frankfurt a.M.; Hauff & Co., Feuerbach; Heraeus, W. C., Hanau; Holtz, J. F., Berlin; Kaesemacher, Stettin; Knorr, L., Jena; Kolbe, C., Radebeul; Kraemer, G., Berlin; Kuhlöw, Halle; Kunheim & Co., Berlin; Lechner, Berlin; Lepsius, B., Griesheim; Liebermann, C., Berlin; Mahla, F., Berlin; Martius, C. A.,

Berlin: Max, Alfred, Paris; Meyer, P., Grünau-Berlin; Oehler, K., Offenbach; Oppenheim, Franz, Berlin; Pearson, W., Hamburg; Portlandementfabrik, Rüdersdorf; Rütgers, J., Berlin; Scheibler, C., Berlin; Siegle, Stuttgart; Spindler, Berlin; Tiemann, F., Berlin; Veit, Ed., Berlin; Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Zu Mitgliedern des Curatoriums wurden gewählt die HHrn. G. Kraemer, C. A. Martius, J. Rütgers, C. Scheibler, C. Spindler und F. Tiemann; zum Geschäftsführer wurde Hr. J. F. Holtz ernannt.

Nun schritt man endlich zur eigentlichen Bauausführung. Drei namhafte Architekten (Kayser & v. Grossheim, March und Stahl) wurden zu einem engeren Wettbewerb aufgefordert, die HHrn. Geh. Bauräthe Ende und Orth zu Preisrichtern gewonnen; da alle drei Entwürfe ungefähr gleichviel Vorzüge und Nachteile zeigten, wurde Hr. Baurath March beauftragt, seinen Entwurf nach den Wünschen der Commission zu ändern, und ihm die Ausführung des Baues übertragen. Am 15. Februar 1899 begann der Bau, und am 20. October 1900 konnte die feierliche Uebergabe erfolgen. Gestalt und Einrichtung des Hauses zeigen die von Hr. March gegebenen Skizzen und die von ihm verfasste Erläuterung zu denselben (s. Anlage I, S. XXV).

Gemäss dem Versprechen in dem Aufruf zu Beiträgen für die Errichtung des Hofmannhauses vom Jahre 1892 hat »von berufener Künstlerhand geformt« (Bildhauer Hidding) in der Mitte des vorstehenden Treppenaufganges zum Sitzungssaale »als schönster Schmuck des Standbild des Meisters« Aufstellung gefunden, um uns und der Nachwelt die lieben Züge des Begründers und besten Förderers der chemischen Gesellschaft für immer zu erhalten.

Bekanntlich hat Hofmann seinen Verehrern als Dank für die ihm gelegentlich seines siebenzigsten Geburtstages dargebrachten Huldigungen seine »Erinnerungen an vorangegangene Freunde« gewidmet und in einem schönen Sonett seinem warmen Gefühle für Freundschaft in begeisterten Worten Ausdruck geliehen. Jetzt haben, nachdem er selbst dahingegangen, seine Freunde ihre dankbare Verehrung für den grossen Meister durch die Errichtung eines Denkmals kundgethan, würdig des Meisters und seiner Bestrebungen, indem sie die Stätte bereiteten, welche ausschliesslich der Förderung der Wissenschaft, zu deren Erblühen er in hervorragender Weise beigetragen hat, dienen und für alle Jünger seiner Wissenschaft ein Vereinigungsort auf Jahrhunderte hinaus sein und bleiben soll.

Das Hofmannhaus gehört vorläufig nicht der chemischen Gesellschaft, sondern der Hofmannhaus-Gesellschaft, an welcher die chemi-

sche Gesellschaft mit der Hälfte des Gesamtcapitals, mit 300000 *M.* beteiligt ist. In den Alleinbesitz des Hauses gelangt die chemische Gesellschaft erst dann, wenn durch Amortisation des letzten Antheilscheins die Hofmannhaus-Gesellschaft zu bestehen aufgehört hat. Selbstverständlich liegt es im Interesse der chemischen Gesellschaft diese Amortisation durch Erschliessung von Einnahmequellen durch das Hofmannhaus selbst so schnell als möglich erfolgen zu lassen. Die Eigentümerin des Hauses, die Hofmannhaus-Gesellschaft, erhält daher nicht nur von der chemischen Gesellschaft für die Benutzung der von ihr in Anspruch genommenen Bureau-, Bibliotheks- und Sitzungs-Räume einen jährlichen Mietzins, sondern hat auch die Räume des dritten und vierten Stockwerks an die »Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie« und den »Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie« vermietet. Der Ertrag aus diesen Vermietungen muss, soweit er nicht durch die Verwaltungskosten des Hauses (Heizung, Beleuchtung, Steuern) in Anspruch genommen ist, und soweit er nicht zur Verzinsung von Antheilscheinen verwendet wird, statutenmässig zur Amortisation der Antheilscheine benutzt werden. Nun haben bereits, wie am Eröffnungstage von dem Vorsitzenden des Curatoriums, Dr. Martius, mitgeteilt worden ist, folgende Besitzer von Antheilscheinen in hochherziger Weise nicht nur auf die Zinsen, sondern auch auf die Rückzahlung des Capitals selbst Verzicht geleistet.

Ed. Arnholt, Berlin	<i>M.</i> 5000
Dr. H. Brunck, Ludwigshafen a. Rh.	» 5000
Fritz Friedländer, Berlin W.	» 10000
Dr. L. Gans, Frankfurt a. M.	» 10000
Dr. C. Glaser, Mannheim	» 5000
R. Guthmann, Berlin, Portlandementfabrik	» 5000
Dr. Wilh. Haarmann, Holzminden	» 10000
Dr. F. Hailgarten, Frankfurt a. M.	» 5000
Dr. J. F. Holtz, Berlin	» 5000
Direktor Koch, Deutsche Bank, Berlin W. 64	» 10000
Dr. C. Kolbe, Dresden-Radebeul	» 5000
Kunheim & Co., Berlin NW.	» 5000
Dr. F. Mahla, Berlin	» 5000
Dr. C. A. Martius, Berlin	» 5000
Alfred Max, Paris	» 5000
Dr. Franz Oppenheim, Berlin	» 5000
Dr. Siegle, Stuttgart	» 10000
Karl Spindler, Berlin	» 10000
Frau Prof. Dr. Tiemann, Berlin	» 5000
Ed. Veit, Berlin	» 10000
Wessel, Deutsche Solvaywerke A.-G.	» 5000
	<hr/>
	Summa <i>M.</i> 140000

Es hätte demnach, da fast die Hälfte der Antheilscheine der chemischen Gesellschaft überlassen worden ist, nur einer Verzinsung und Amortisation von Antheilscheinen im Betrage von 160 000 *M.* bedurft, wenn nicht die Baukosten in Folge der Wahl edleren Baumaterials für das Treppenhaus, besserer Ausstattung des Sitzungssaals u. s. w. sich wesentlich höher gestellt hätten, als ursprünglich veranschlagt worden war. Dazu kommen noch die Kosten für die Herstellung des Standbildes von Hofmann, welche nur zum Theil durch besondere Beiträge gedeckt worden sind. Die Errichtung des Hofmannhauses mit der von der Hofmannhaus-Gesellschaft bewirkten Ausstattung des Sitzungssaales und der Bibliotheksräume hat einen Aufwand von mehr als 400 000 *M.* erfordert. Es sind demnach über 100 000 *M.* mehr ausgegeben worden, als Capital zur Verfügung gestanden hat. Diese vorläufig noch nicht beglichene Schuld muss selbstverständlich noch vor der Amortisation der Antheilscheine getilgt werden. Aber trotz der beträchtlichen Höhe der Gesamtschuld ist gegründete Hoffnung vorhanden, dass in nicht zu ferner Zeit die chemische Gesellschaft schulden- und sorgenfrei in den thatsächlichen Besitz ihres Geschäftshauses gelangen wird. Denn nicht nur um weitere Beiträge wirbt unser Schatzmeister Hr. Holtz, sondern auch um Legate. Und er selbst ist mit edelstem Wettstreit auch in dieser Beziehung vorangegangen, indem er dem Hofmannhaus ein Legat von 30 000 *M.* zugesagt hat.

In seiner Sitzung am 1. November 1897, in welcher Hr. Holtz dem Vorstände der Deutschen chemischen Gesellschaft Mittheilung von dem Vermächtniss gemacht hat, beschloss der Vorstand in dankbarer Anerkennung der Verdienste, welche Hr. Holtz um die Schaffung des geschichtlich gewünschten Geschäftshauses sich erworben hat:

dass in dem zu errichtenden Hofmannhause das Andenken des Hrn. Commerzienrath Dr. J. F. Holtz und anderer Männer, welche die Verwirklichung des Baues in ähnlich hervorragender Weise fördern, in bleibender Form — z. B. durch Aufstellung von Büsten, Gedenktafeln u. dergl. — geehrt werden soll.

Es ist wohl die Hoffnung nicht ungegründet, dass das Beispiel des Hrn. Holtz bald Nachahmung finden wird.

Noch ist einer Anzahl von Förderern des Hofmannhauses Erwähnung zu thun, welche, sei es durch Geldbeiträge, sei es durch werthvolle Geschenke, sich an der Ausschmückung und inneren Einrichtung des Hauses betheiligte und so wesentlich theils zur Behaglichkeit, theils zur besseren Benutzbarkeit der Bibliothek und des chemischen Laboratoriums beigetragen haben¹⁾. Zuerst seien erwähnt die Herren,

¹⁾ Vgl. die Verzeichnisse in den Anlagen VI b und VI c, S. CI ff.

welche zu den Kosten des Standbildes von Hofmann beigetragen haben und deren Namen im Anschluss an die Liste derjenigen, welche nach Erlassung des Aufrufs Beiträge gezeichnet haben, auf S. CI angegeben sind.

Kurz vor Fertigstellung des Hofmannhauses richteten die HHrn. Holtz und Martius einen Aufruf an verschiedene Verlagsbuchhandlungen und Fabricanten chemischer Apparate zur Ueberlassung von chemischen Werken für die Bibliothek der Gesellschaft und von Geräthschaften für das chemische Laboratorium im Hofmannhause. Dieser Aufruf hatte den schönsten Erfolg. Die mannigfaltigsten Werke, die kostbarsten Apparate, Sammlungen von Platingeräthen, physikalisch-chemischen Instrumenten, von Glas- und Porzellan-Waaren wurden in reichlichstem Maasse eingesandt. Man kann wohl behaupten, dass das chemische Laboratorium des Hofmannhauses durch Geschenke eine bessere Ausstattung erhalten hat, als sehr viele staatliche Institute besitzen. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass nur beste Waare in vorzüglichster Ausführung eingesandt worden ist.

Endlich verdient noch hervorgehoben zu werden, dass Hr. Prof. Harries zur Beschaffung der Einrichtung für die Bibliotheksräume und den Sitzungssaal des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft die Summe von 7000 *M* beigesteuert hat.

Verlauf der Eröffnungsfeier.

Die Feier, welche die Einweihung und die Eröffnung des Hauses in sich schliessen sollte, zerfiel demgemäss in zwei getrennte Theile: in die mittags erfolgte Uebergabe des Hauses seitens der Hofmannhaus-Gesellschaft an die Deutsche chemische Gesellschaft und in die für den Abend um 6 Uhr anberaumte Eröffnungssitzung der chemischen Gesellschaft im neuen Heim.

Die hohe Protectorin des Hofmannhauses, Ihre Majestät die Kaiserin und Königin Friedrich, war selbstverständlich gebeten worden, die Feier der Uebergabe mit Allerhöchstihrer Gegenwart zu beehren. Leider waren Ihre Majestät kurz vor dem in Aussicht genommenen 20. October schwer erkrankt. Doch hatte die hohe Frau schon vorher das Interesse unserer allergnädigsten Kaiserin Auguste Victoria für das Hofmannhaus erweckt, welche die Gnade hatte, zur Feier in Ihrer Vertretung den Hrn. Grafen von Müllinen zu senden. Ausserdem waren der Einladung zur Feier freundlichst gefolgt: Die Mitglieder der Familie Hofmann — Frau Bertha v. Hofmann und fast vollzählig die Kinder und Schwiegerkinder A. W. v. Hofmann's —; ferner der Herr Unterrichtsminister Exc. Dr. Studt nebst dem Hrn. Ministerialdirector Dr. Althoff, den HHrn. Geh. Oberregierungsräthen Naumann und Schmidt und dem Hrn. Geh. Regierungsrath Elster; der Hr. Handelsminister Exc. Brefeld und der Wirkliche Geh. Oberregierungsrath Germar, während der Hr. Finanzminister Exc. v. Miquel, der Landwirthschaftsminister Exc. v. Hammerstein und der Staatssecretär Graf v. Posadowsky der Einladung zu folgen verhindert waren. Die Rectoren der Universität und der anderen Berliner Hochschulen, ferner zahlreiche Vertreter von staatlichen und städtischen Behörden, sowie von wissenschaftlichen und technischen Anstalten und Vereinigungen schenkten der Feier ihre Gegenwart.

Eingeleitet wurde die Feier, nachdem durch einen Fanfarenmarsch — ausgeführt von den Tubabläsern Se. Majestät des Kaisers — das Zeichen zur Eröffnung gegeben worden war, mit einer Ansprache des Geschäftsführers der Hofmannhaus-Gesellschaft, Dr. Holtz, welche mit der Uebergabe des Schlüssels zum Hofmannhaus endigte. (Den Wortlaut der Ansprache siehe S. XXIX.)

Darauf übernahm der zeitige Präsident der Deutschen chemischen Gesellschaft, Hr. Volhard, den auf rothem Kissen ruhenden Schlüssel mit folgenden Worten:

»Im Namen der Deutschen chemischen Gesellschaft nehme ich als deren dermaliger Vorsitzender den Schlüssel dieses Hauses, das der chemischen Gesellschaft eine bleibende Wohnstätte sein soll, in Empfang.

Wie ich sehe, ist dieser Schlüssel durchaus abweichend von der gewöhnlichen Natur der Hausschlüssel aus Gold gefertigt. Was die Verwendung dieses edlen Metalles hier zu bedeuten hat, kann ich Ihnen nicht mit Sicherheit angeben; denn das Programm unserer heutigen Festfeier sieht zwar die Uebergabe eines Hausschlüssels vor, dass dieser von Gold sei, steht aber nicht darin. Unser Curatorium hat in Bau und Einrichtung des Hofmannhauses so viel feines Gefühl für bescheidene Schönheit und guten Geschmack bethätigt, dass der Gedanke an Grossthuerei eine Beleidigung wäre. Ich vermute daher, dass der goldene Schlüssel eher das Gegentheil von Ueppigkeit andeuten soll. Bekanntlich lässt sich unsere Wissenschaft leider nicht lehren und betreiben ohne materiellen Aufwand: wir brauchen besonders eingerichtete Räume, mannigfache Apparate, Material aller Art, was Alles viel Geld, sehr viel Geld kostet, und für dessen Beschaffung sind wir in der Regel auf die Hülfe des Staates angewiesen. So liegt die Vermuthung nahe, das Curatorium habe den höchsten Staatsbeamten, die wir hier zu begrüßen die Ehre haben, ad oculos d. h. vor Augen führen wollen, dass zum Eintritt in unsere Wissenschaft ein goldener Schlüssel nöthig ist. Zu meinem lebhaften Bedauern sehe ich, dass diejenige Excellenz, der wir vor Allem diese Erkenntniss wünschen, nicht hier anwesend ist.

Ich habe nach verschiedenen Seiten hin dem Dank unserer Gesellschaft Ausdruck zu geben; bevor ich dazu übergehe, ersuche ich Hrn. Dr. Martius uns von dem neuesten höchst erfreulichen Fortschritt in der Sache des Hofmannhauses Bericht zu erstatten.«

Hr. C. A. Martius, der Vorsitzende des Curatoriums der Hofmannhaus-Gesellschaft theilte darauf mit, dass eine Anzahl der Mitglieder der Hofmannhaus-Gesellschaft auf ihre Antheilscheine zu Gunsten der Deutschen chemischen Gesellschaft verzichtet hat, indem er Folgendes sprach:

»Es gereicht mir zu ganz besonderer Freude, Ihnen die Mittheilung machen zu können, dass mir als Vorsitzendem der Hofmannhaus-Gesellschaft heute ein Schreiben zugegangen ist, wonach aus Anlass der heute stattfindenden Eröffnungsfeier des Hofmannhauses und in dankbarer Anerkennung der Verdienste, welche sich die Deutsche chemische Gesellschaft bisher schon um die Förderung der chemischen Wissenschaft und damit zugleich der Industrie und des nationalen Wirthschaftslebens erworben hat, einundzwanzig Antheilbesitzer der Hofmannhaus-Gesellschaft beschlossen haben, auf ihre Antheile im Gesamtbetrage von einhundertvierzig-

tausend Mark zu verzichten. Das Curatorium wird nicht unterlassen, Vorschläge für die formelle Erledigung dieser geschäftlichen Angelegenheit zu machen und der Deutschen chemischen Gesellschaft in nächster Zeit darüber zu berichten.«

An diese Mittheilung schloss sich mit folgenden Worten der Dank des Präsidenten der chemischen Gesellschaft an Alle, welche zum Gelingen des grossen Werkes beigetragen haben:

»Ihre Majestät die Kaiserin Friedrich haben schon in jungen Jahren und ebenso nachmals als Kronprinzessin mehrfach chemische Vorlesungen Hofmann's gehört und dadurch so lebhaftes Interesse für unsere Wissenschaft und deren begeisternden Lehrer gewonnen, dass Ihre Majestät das Protectorat über das Hofmannhaus zu übernehmen geruhten. Mit banger Sorge sehen wir den Nachrichten über das Befinden Ihrer Majestät entgegen, und mit unserem warmen Dank verbinden wir die innigsten Wünsche für fortschreitende Genesung unserer schwer kranken Beschützerin. Das Wohlwollen für unser Unternehmen haben Ihre Majestät auch dadurch bethätigt, dass Höchst-dieselbe Ihre Majestät die Kaiserin und Königin dafür interessirten, die huldvollst den Kammerherrn Grafen von Müllinen mit Ihrer Vertretung bei der heutigen Feier beauftragt haben. Ihrer Majestät der Kaiserin und Königin sei hiernit unser allerunterthänigster Dank ausgesprochen.

Allen Förderern dieses schönen Werkes sagt die Deutsche chemische Gesellschaft wärmsten Dank. Wir danken zunächst den Schülern, Freunden und Verehrern Hofmann's, die in treuer Gesinnung für ihren Meister und zum Preis seiner ausgezeichneten Verdienste um die Förderung unserer Wissenschaft die Mittel zur Errichtung dieses Baues beisteuerten; unser Dank gebührt ferner der Frau Bertha v. Hofmann für die Ueberweisung der werthvollen, wissenschaftlichen Bibliothek ihres heimgegangenen Gatten, sodann den Spendern, welche die Räume der Bibliothek so vornehm und behaglich ausgestattet, den Bücherbestand vermehrt, dem Sitzungssaal und dem Laboratorium reichliche Zuwendung apparativer Hilfsmittel zugesagt haben, ferner der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft, die ihr Interesse für dieses Haus durch Ueberweisung einer, die Leistungsfähigkeit der deutschen elektrochemischen Industrie illustirenden Sammlung von Präparaten bethätigt hat. Wir danken auch denen, welche die Mittel für die Herstellung der schönen Marmorstatue des Stifters unserer Gesellschaft gegeben, ferner den Antheilscheinbesitzern, die wie Sie eben gehört, in freigebiger Grossmuth auf ihre Antheilscheine zu Gunsten der Hofmannhaus-Stiftung verzichtet haben. Endlich sei warmer Dank dem Curatorium des Hofmannhauses dargebracht, das den Bau so wohlüberlegt, zweckmässig, schön und mit solcher Raschheit in die Wege geleitet hat.«

Hierauf trat der Herr Unterrichtsminister Excellenz Dr. Studt vor, um folgende Ansprache an die Festversammlung zu richten:

Geehrte Festversammlung!

»Wir stehen unter dem erhebenden Eindrucke einer Festfeier, welche dem Andenken eines in der deutschen Wissenschaft besonders hervorragenden Mannes gilt. Die unvergänglichen Verdienste, die A. W. von Hofmann sich auf dem Gebiete der Chemie erworben hat, konnten in einer schöneren und sinnigeren Weise nicht geehrt werden, als durch das Denkmal, welches Berufsgenossen im Vereine mit ausgezeichneten Vertretern der chemischen Industrie ihm in Gestalt des grossartigen Gebäudes errichtet haben, in dessen Räumen wir heute vereinigt sind. Es ist damit ein Denkmal geschaffen, welches ebenso Demjenigen, zu dessen Gedächtniss es hergestellt ist, wie Allen denen zur Ehre gereicht, die seine Errichtung gefördert und ermöglicht haben. Ich schätze mich glücklich, Namens der Unterrichtsverwaltung dem Wunsche Ausdruck geben zu können, dass dieses Haus in seinen vortrefflichen, den modernen Anforderungen der Wissenschaft ebenso wie dem praktischen Bedürfnisse entsprechenden Einrichtungen das durch seine Gründung erstrebte Ziel: der wissenschaftlichen Forschung und zugleich den praktischen Aufgaben der hochbedeutsamen, mächtig entwickelten chemischen Industrie unseres Vaterlandes förderlich zu sein, im vollsten Maasse verwirklichen und dazu beitragen möge, das Ansehen der deutschen Wissenschaft auch über des Reiches Grenzen hinaus zu mehren.

M. H. Das lebhafteste Interesse, welches Seine Majestät der Kaiser und König, wie allbekannt, den in dieser Heimstätte der chemischen Forschung vertretenen Bestrebungen widmet, findet seinen Ausdruck in den Allerhöchsten Gnadenbeweisen, die ich im Folgenden zu verkünden die Ehre habe:

Seine Majestät haben zu verleihen geruht: dem kgl. Bayerischen Geheimen Rath Prof. Dr. A. Ritter von Baeyer die grosse goldene Medaille für Kunst und Wissenschaft; den rothen Adler-Orden dritter Klasse mit der Schleife dem Geh. Regierungsrath und Professor an der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin Dr. C. Liebermann; den Kronen-Orden dritter Klasse dem Geh. Regierungsrath und Professor an der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin Dr. O. N. Witt, dem Commercierrath Dr. J. F. Holtz in Berlin und dem Commercierrath und Director der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen Dr. H. Brunck; den Titel Professor dem Director der Actien-Gesellschaft für Theerölfabrication Dr. G. Kraemer.

Wenn ich der geehrten Festversammlung ferner mittheile, dass Seine Majestät dem Hofmannhause Allerhöchstseine Büste zu widmen die Gnade gehabt haben, so weiss ich, dass die darin bethätigte landesväterliche Huld von Ihnen besonders freudig und dankbar begrüsst werden wird.

M. H. »Wir sind stolz auf die Deutsche Chemie.« Dieser Spruch erhält durch die heutige Festfeier seine erneute Bekräftigung; mögen sich für alle Zukunft Männer der Wissenschaft und der Praxis finden, welche ihn zum Ruhm des deutschen Namens bewahrheiten!«

Nun begann der Präsident die in Anlage III, S. XXXV, im Wortlaut wiedergegebene Festrede, nach deren Schluss er mit folgenden Worten die Versammlung zum Kaiserhoch aufforderte:

»Wie Se. Exc. der Herr Cultusminister Ihnen vorhin mittheilte, haben Se. Majestät unser Kaiser und König das lebhafteste Interesse für das Hofmannhaus und die Deutsche chemische Gesellschaft durch Verleihung von Auszeichnungen und durch Schenkung seiner Marmorbüste für das Hofmannhaus bezeugt; im Namen der Deutschen chemischen Gesellschaft sei Sr. Majestät hiermit unser unterthänigster Dank ausgesprochen. Unseren Dank, unsere unwandelbare Treue, Anhänglichkeit und Verehrung für unsern Kaiser und König fassen wir zusammen in den Ruf:

Se. Majestät unser Kaiser und König lebe hoch!«

Nachdem der begeistert aufgenommene Hochruf verklungen und bei der vortrefflichen Akustik des Saales die wirkungsvoll ergreifenden Töne der Kaiserhymne verdrauscht waren, vertheilte sich die Versammlung zur Besichtigung der einzelnen Räume des Hofmannhauses.

Festsitzung der chemischen Gesellschaft.

Zu der Festsitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft, abends 8 Uhr, waren Einladungen an Behörden nicht ergangen, damit der Sitzung der rein chemisch-wissenschaftliche Charakter gewahrt bliebe. Der Hr. Präsident Volhard eröffnete die Sitzung, welcher neben fast allen Berliner Mitgliedern zahlreiche auswärtige Mitglieder beiwohnten, mit folgender Ansprache:

»Ich eröffne hiermit die erste Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft in dem Hofmannhaus, das fortan ihre bleibende Heimstätte bilden wird.

Dass mir die Ehre zufällt, in dieser Festversammlung als Präsident der Gesellschaft zu walten, ist mir, wie ich offen gestehe, bedrückend, und dieses Gefühl nöthigt mich zu einer Erklärung: Ich denke nicht daran, diese Ehre a conto meiner sehr bescheidenen wissenschaftlichen Verdienste zu setzen; ich fasse es vielmehr als einem Andenken an den Stifter unserer Gesellschaft dargebrachte Huldigung auf, dass Sie den ältesten seiner deutschen Schüler mit dem Vorsitz in der Gesellschaft betraut haben.

Die feierliche Eröffnung des Hofmannhauses hat heute stattgefunden. Bei dieser Feier gab ich eine Schilderung von Hofmann's Leben und Wirken. Doch steht die ausführliche Biographie unseres ersten Präsidenten noch aus. Betreffs dieser Biographie hat der Vorstand der Gesellschaft bald nach Hofmann's Tode beschlossen, dass eine Uebersicht über Hofmann's wissenschaftliche Thätigkeit von seinem würdigen Nachfolger an der hiesigen Universität, E. Fischer, der persönliche Theil der Biographie von Hofmann's Schwager, Prof. Tiemann, bearbeitet werde. Nachdem Prof. Tiemann frühzeitig und unerwartet aus dieser Welt geschieden ist, ohne die Biographie Hofmann's in Angriff genommen zu haben, hat der Vorstand diese Aufgabe mir übertragen.

Die Bearbeitung des wissenschaftlichen Theiles hat Prof. Fischer bereits vollendet und mir in liebenswürdigster Weise für den heutigen Festvortrag zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm bestens danke.

Der mir obliegende Theil der Biographie ist erst zu etwa ein Drittel gediehen; ich bin in dessen Bearbeitung erst durch ein umfängliches und sehr zeitraubendes gerichtliches Gutachten, danach durch die Vorbereitung des heutigen Festvortrages sehr aufgehalten worden. Ich hoffe jedoch noch im Laufe dieses Jahres die Biographie vollenden zu können, sodass der Druck für Anfang nächsten Jahres in Aussicht genommen werden kann.

Ich begrüße die Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft, einheimische und auswärtige; als einzigen Vertreter unserer Ehrenmitglieder begrüße ich den berühmten Begründer der Stereochemie.

Hofmann's erste Arbeit streifte den Indigo, mit der zweiten tritt er zu diesem Farbstoff in intime Beziehung. In der ersten Sitzung, welche die Deutsche chemische Gesellschaft nach ihrer Constituirung und Festsetzung der Statuten am 27. Januar 1868 im Saale der Bergacademie, Lustgarten No. 1, abhielt, sprach Hr. Adolf Baeyer über die Reduction des Indigblaus; es ist der erste wissenschaftliche Vortrag, der vor der Deutschen chemischen Gesellschaft überhaupt gehalten wurde. Heute stehen wir wiederum vor einem Vortrag desselben Redners über den gleichen Gegenstand.

Im Sinne der Anekdoten, mit denen die »Fliegenden« und andere Witzblätter die Professorenzerstretheit zu verhöhnen pflegen, könnte man

sagen: durch die ganze Entwicklung der neueren organischen Chemie, von den ersten Arbeiten Hofmann's ab bis zur Wende des Jahrhunderts zieht sich wie ein rother Faden das Indigblau. Heute soll uns dieser Faden von demjenigen, der am eifrigsten an demselben gesponnen hat, Adolf von Baeyer, aufgewickelt werden, und der Leiter der grössten chemischen Fabrik Deutschlands, Dr. Brunck, wird uns dann schildern, wie aus diesem Faden ein wirklich brauchbares Gewebe geworden ist.

Jedes weitere Wort meinerseits wäre ein Raub an der kostbaren Zeit, die für diese Vorträge leider in sehr beschränktem Maasse zur Verfügung steht. Ich fordere daher ohne Weiteres meinen hochverehrten Freund Baeyer auf, das Wort zu ergreifen.«

Darauf hielt Hr. A. v. Baeyer seinen Vortrag: »Zur Geschichte der Indigo-Synthese« (s. Anlage IV, S. LI), nachdem er folgende einleitenden Worte an die Gesellschaft gerichtet hatte.

Meine Herren!

»Sie haben so eben vernommen, welche Aufgabe mir vom Vorstande der Gesellschaft gestellt ist. Ehe ich indessen daran gehe, vor Ihnen ein zusammenhängendes Bild von den Arbeiten aufzurollen, welche zu der künstlichen Darstellung des Indigos geführt haben, sei es mir gestattet, einige Worte auf die Ansprache des Herrn Präsidenten zu erwidern.

Derselbe hat so eben gesagt, es sei ihm bedrückend, dass ihm die Ehre zufalle, in dieser Festversammlung als Präsident der Gesellschaft zu walten, er schreibe dies nicht seinen Verdiensten um die Wissenschaft zu, sondern fasse es als eine dem Andenken an den Stifter unserer Gesellschaft dargebrachte Huldigung auf, dass man den ältesten seiner deutschen Schüler mit dem Vorsitz betraut habe. Der Herr Präsident möge gestatten, dass ich ihm auf das Bestimmteste widerspreche. Als ich heute Mittag die ehrenden Worte der Anerkennung vernahm, welche Seine Excellenz der Herr Cultusminister meinem Wirken auf dem Gebiete der Forschung und des Unterrichts widmete, war mein erster Gedanke dem Manne zugewandt, dem ich es hauptsächlich verdanke, dass mein Münchener Laboratorium nach 25-jährigem Bestehen sich noch heute einer jugendlichen Frische erfreut. Liebig hatte bekanntlich in München kein Unterrichtslaboratorium, und es musste daher bei meiner, im Herbst 1875 erfolgten Uebersiedelung ein solches erst geschaffen werden. Der damalige ausserordentliche Professor Volhard übernahm die Organisation der unorganischen Abtheilung und hat dieselbe so trefflich durchgeführt, dass seine Nachfolger, unter denen Emil Fischer der Erste war, nur in seine Fusstapfen zu treten brauchten. Die von ihm damals

verfassten sogenannten Volhard'schen Hefte werden noch heute benutzt und erfreuen sich auch an anderen Lehranstalten grosser Beliebtheit. Nicht genug damit hat Volhard mir vor 7 Jahren, wenn auch ungeru, seinen Lieblingsschüler Johannes Thiele überlassen, welcher die organische Abtheilung mit ausgezeichnetem Erfolge leitet.

Mein allzu bescheidener Freund wird es mir daher nicht verübeln können, wenn ich der Meinung bin, dass er als Präsident gerade an seinem richtigen Platze ist.«

Nach Beendigung des Vortrages ertheilt der Präsident Hrn. H. Brunck das Wort zum zweiten Vortrag: »Ueber die Entwicklungsgeschichte der Indigofabrication«. Der Wortlaut des Vortrages ist in Anlage V, S. LXXI wiedergegeben.

Endlich spricht der Präsident beiden Vortragenden den Dank der Gesellschaft aus und schliesst die Sitzung mit den folgenden Worten:

»Die beiden Herren Redner haben vor uns ein Bild aufgerollt scharfsinnigster Ueberlegung und Schlussfolgerung, genialster Auffindung in Anwendung neuer Mittel und Wege, zähester, zielbewusster Ausdauer in der Verfolgung eines schwer zu bewältigenden Problems, wie man es in der Geschichte der Chemie nicht wieder finden wird, eines Zusammenwirkens von Wissenschaft und Industrie, wie es ausser in Deutschland nirgends sonst in der Welt möglich ist.

Ich glaube, der Beginn unserer Thätigkeit in diesem unseren neuen, überaus stattlichen Heim konnte nicht schöner inaugurirt werden, als durch diese Vorträge, für die ich den beiden Rednern nochmals den wärmsten Dank ausspreche.

Möchten Leben und Entwicklung unserer Gesellschaft sich in einer dieses höchst glücklichen Anfanges würdigen Weise gestalten.«

Nach Schluss der Sitzung vereinigte sich die Gesellschaft im Künstlerhause zu einem gemeinschaftlichen Mahle, welches, durch eine grosse Reihe von Toasten und mehrere für diese Gelegenheit von Hrn. O. N. Witt verfasste Lieder gewürzt, bis spät in die Nacht sich hinzog.

Im Laufe des Festtages waren Beglückwünschungs-Telegramme von Prof. Cannizzaro (Rom), Prof. Curtius (Heidelberg), Prof. Friedheim (Bern), Präsident Koehler (Berlin), Prof. von Kostanecki (Bern), Dr. Riess (Heidelberg), Marianne Tiemann (Braunschweig), Prof. J. Wislicenus (Leipzig) und von dem Bezirks-Verein Berlin des Vereins deutscher Chemiker eingelaufen, welche bei dem Festmahl verlesen wurden.

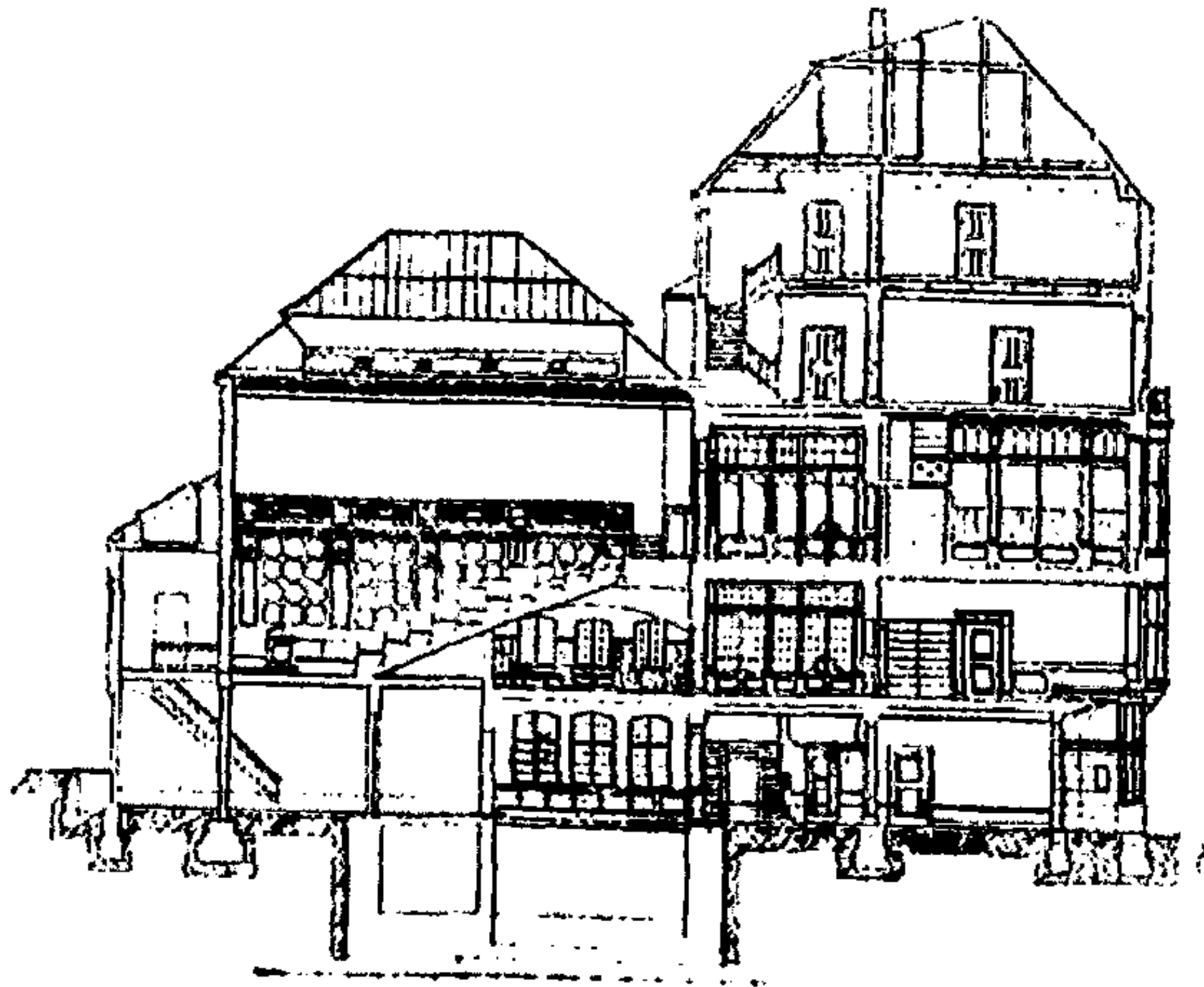


Anlage I.

Baubeschreibung.

Architekt: Otto March, Kgl. Baurath.

Den Zwecken der Deutschen chemischen Gesellschaft entsprechend, denen das Haus im Wesentlichen dienen soll, enthält das Gebäude in seinem Erdgeschoss, neben den Wohnungen des Hausmeisters und des Pförtners und neben einer geräumigen Kleiderablage, ein Laboratorium für wissenschaftliche Untersuchungen, im 1. Obergeschoss zur Rechten und Linken des Vorzimmers Räume für die



Querschnitt.

Redaction der von der Gesellschaft herausgegebenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen und für die Geschäftsstelle, im 2. Obergeschoss nach dem Hof zu den grossen Sitzungssaal nebst den in directer Verbindung mit ihm an der Strasse belegenen Bibliothek- und Vorstandsräumen.

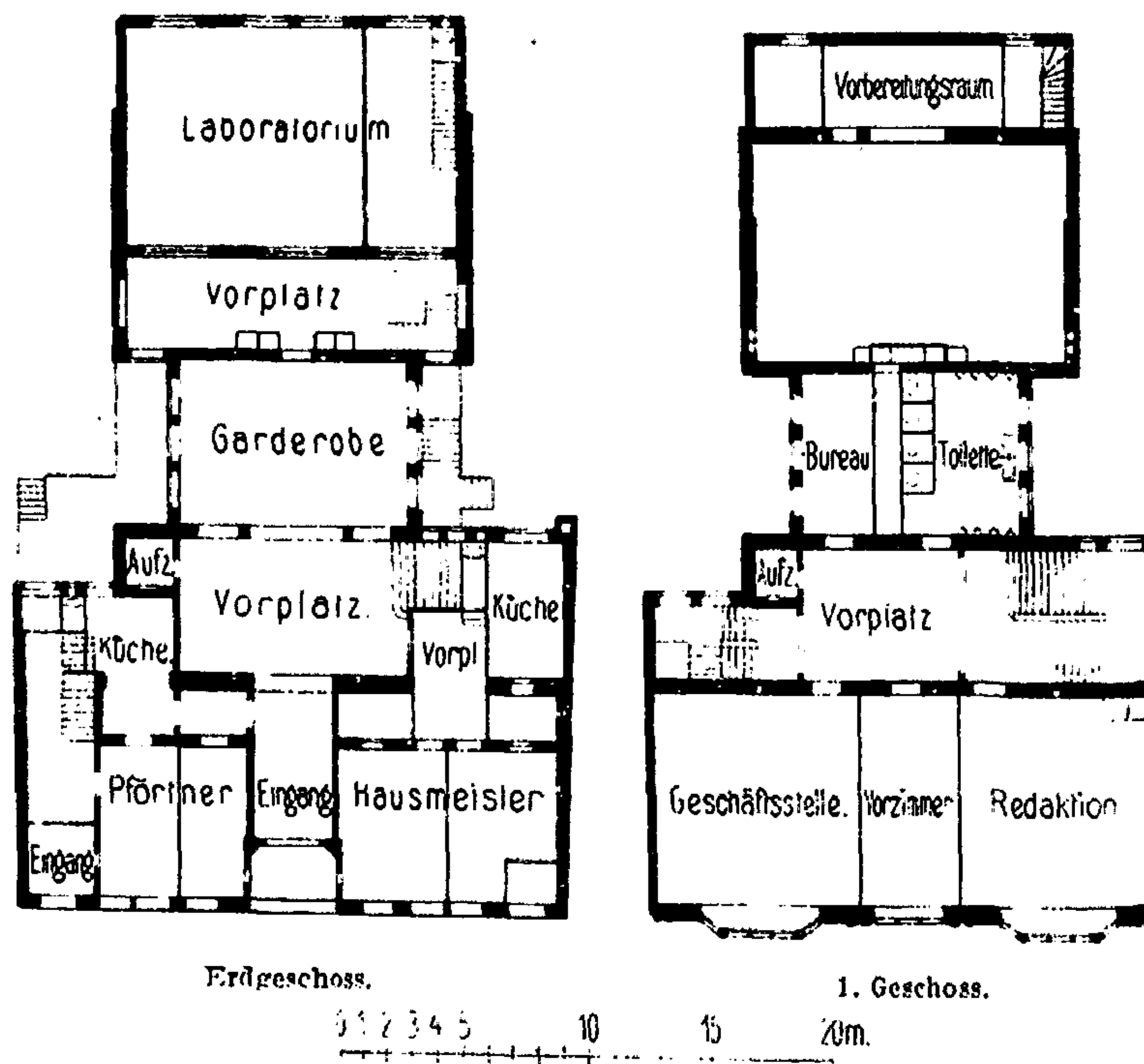
Der 14.80 m lange, 12.90 m² breite und 8.75 m hohe Sitzungssaal enthält einschliesslich der 38 Emporenplätze 254 Sitzplätze. Der Experimentirtisch kann nach Beseitigung einiger seitlichen Sitze auf eine Gesamtlänge von 7.50 m vergrössert werden.

Auf dem Podest der Haupttreppe hat angesichts des den Sitzungssaal mit den letztgenannten Vorderräumen verbindenden Vorsaales das von Hermann Hidding geschaffene Marmorstandbild Hofmann's

Aufstellung gefunden. Unmittelbar hinter dem Experimentirtisch befindet sich der Vorbereitungsraum, der mit dem darunter befindlichen Laboratorium durch eine besondere Treppe verbunden ist.

Im 3. und 4. Geschoss sind die Geschäftsräume der Berufsgenossenschaft und des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie untergebracht. Das feuersicher hergestellte Dachgeschoss dient als Magazin für Drucksachen und zurückgelegte Acten. Eine Unterkellerung hat das Haus des in dieser Stadt gegen hohen Grundwasserstandes wegen nur in seinem hinteren Theile erfahren, der, ausser einem Keller zur Aufbewahrung von Geräthschaften und Chemicalien, die Einrichtungen der Sammelheizung und der künstlichen Lüftung birgt.

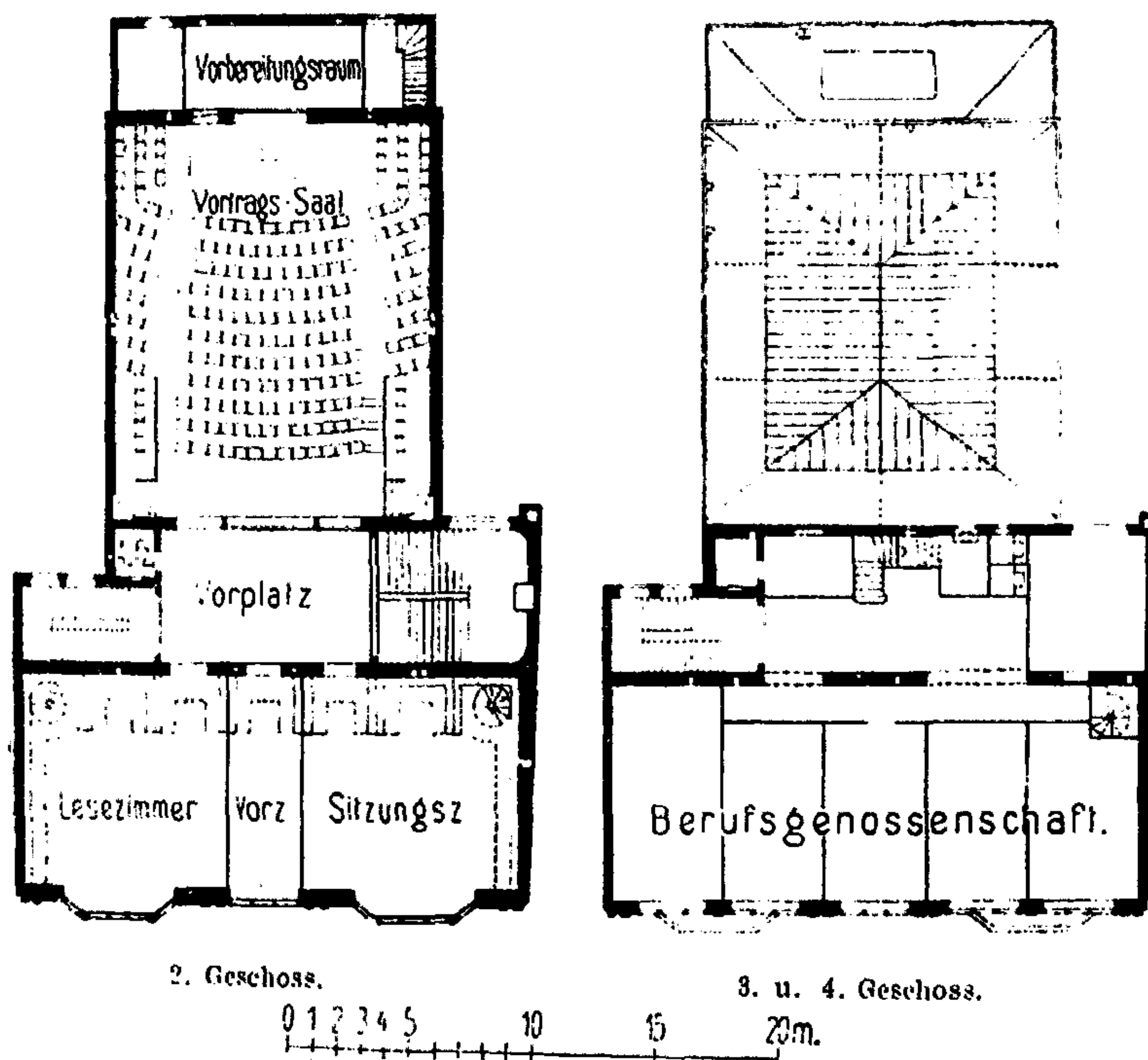
Das Gebäude ist in Decken und Wänden unverbrennlich hergestellt. Eine gleiche Ausführung haben sowohl die bis zum 2. Obergeschoss führende, mit Untersberger Marmor belegte Haupttreppe als auch die Nebentreppe erfahren, welche alle Geschosse des Hauses und deren Geschäftsräume mit einander in Verbindung setzt. Zwei besondere innere Treppenanlagen verbinden ausserdem einerseits die Räume der Berufsgenossenschaft des 3. und 4. Geschosses mit einander, andererseits die Vorstandszimmer dieser Verwaltungen mit den Vorstandsräumen der Chemischen Gesellschaft. Grössere Toiletten-



Anlagen mit Wascheinrichtung und mehreren Closets sind sowohl im 1. Obergeschoss als auch im 3. und 4. Geschoss untergebracht.

Das Haus wird durch elektrisches Licht beleuchtet und vermittelt einer Warmwasserheizung erwärmt. Elektrisch betriebene Pulsions- und Absaugungs-Vorrichtungen ermöglichen eine halbstündige Erneuerung der Luft im Hörsaal. Die dem Hofe entnommene frische Luft wird filtriert und tritt, nach Bedarf vorgewärmt, in den Sitzstufen der ansteigenden, amphitheatralisch angeordneten Sitzreihen nach dem Saale aus, während die Abluft durch Oeffnungen im hölzernen Fries der Oberlichtdecke abgesaugt wird. Ein elektrisch betriebener Personenaufzug verbindet sämtliche Geschosse miteinander.

Die 22 m lange Strassenfront ist in hellem schlesischem Sandstein ausgeführt, während die Flächen der Hoffront mit einem Verblendziegelstein ähnlicher Farbe bekleidet sind. Das Dach ist mit rothen Ziegelsteinen eingedeckt. Die grossen Strassenfenster des 1. und 2. Geschosses sind aus Eisen geschmiedet, um die Lichtöffnungen möglichst gross zu erhalten. Für die Fussböden der Bibliothek und der Vorstandsräume sind eichene Stabböden zur Verwendung gelangt, während für sämtliche anderen Diensträume Linoleumbelag auf Estrich bevorzugt worden ist. In der sonstigen Ausstattung sind die



letztenannten Räume den Bedürfnissen entsprechend einfach gehalten. Nur die Aula hat durch die Ausführung einer Holzdecke, die das verzierte grosse Oberlicht trägt, durch Holzpaneele und Emporenbrüstungen aus Eichenholz eine reichere Ausstattung erfahren. Auch die Bibliothek und die Vorstandsräume haben hölzerne Decken und Wandarchitecturen erhalten. Letztgenannte Räume sind durch Öffnen oder gänzliches Beseitigen der beiden trennenden Glaswände erforderlichenfalls zu einem Raume zu vereinigen. Die Büchergestelle der Bibliothek, die sich auch an den Wänden des Vorstandszimmers herumziehen, sind mit beweglichen Böden versehen. Sie sind bis zur Decke geführt und durch eine in halber Höhe angebrachte eiserne umlaufende Galerie zugänglich gemacht. Die Einrichtung dieser Räume konnte durch die Freigebigkeit eines Vereinsmitgliedes einheitlich künstlerisch durchgebildet werden.

An der Bauausführung waren hauptsächlich folgende Firmen betheiligt:

Müller & Dau für die Maurer- und Zimmer-Arbeiten, Gebr. Zeidler für die Steinmetzarbeiten, die Actien-Gesellschaft »Kiefer« für die Marmorarbeiten, G. A. L. Schultz & Co. für die Kunststein-Nebentreppe, Höfchen & Peschke für die feuersicheren Decken nach Kleine'schem Patent, Paul Gorka für die Gas- und Wasser-Anlagen, Rietschel & Henneberg für die Sammelheizung und Lüftung, Armin Tenner für die elektrischen Lichtanlagen, Max Kohl (Chemnitz) für die Einrichtung des Laboratoriums und des Experimentirtisches im Sitzungssaal, Spinn & Sohn und Stobwasser & Co. für die Beleuchtungskörper. Schulz & Holdefleiss und A. Polzin für die Bauschlosserarbeiten, Carl Lange für die Malerarbeiten, G. Röhlich für die Glaserarbeiten, Ernst Liese für die Klempnerarbeiten, Georg Kuhnert für die Tischlerarbeiten, W. Neumeister für die Dachdeckerarbeiten, Zeyer & Drechsler für die Stuckarbeiten, P. Hyan für die Klappsitze des Hörsaales. Die örtliche Bauleitung lag in den Händen des Architecten J. Jäger.

Anlage II.

J. F. Holtz: Ansprache bei der Eröffnungsfeier des Hofmannhauses.

»Hofmannhaus.«

Dieses Wort hat der Baumeister auf die Stirn des Hauses gemeisselt.

»Hofmannhaus«, so soll die Stätte benannt werden, die wir heute feierlich ihrer Bestimmung übergeben, als ein ehrendes Denkmal für unseren grossen Meister August Wilhelm von Hofmann.

Es ist mir als Geschäftsführer der Hofmannhaus-Gesellschaft der ehrenvolle Auftrag geworden, hier über die geschichtliche Entwicklung des Hofmannhauses kurz zu berichten.

Schon im Jahre 1881 war A. W. Hofmann in seiner Schaffensfreudigkeit mit einer Anzahl in Berlin bestehender Gesellschaften, welche die Förderung wissenschaftlicher und technischer Bestrebungen zum Ziele hatten, in Verbindung getreten, um zu erwägen, ob es möglich sei, ein gemeinsames Vereinshaus zu schaffen, welches den an diesem Unternehmen beteiligten Vereinen geeignete Räumlichkeiten für ihre Sitzungssäle, für ihre Bibliotheken und ihre Secretariate bieten, gleichzeitig grössere Säle für Versammlungen und gesellige Vereinigungen zur Verfügung stellen könnte.

Am 5. Februar 1888 berief er eine Versammlung von Freunden dieses Planes, um über vorbereitende Schritte behufs seiner Verwirklichung zu berathen; einen unmittelbaren Erfolg hatte indessen diese Berathung nicht, weil die erforderlichen Mittel nicht beschafft werden konnten, und weil die Deutsche chemische Gesellschaft, die damals schon ein beträchtliches Vermögen besass, solches zur Gründung und Erbauung eines nicht lediglich ihren Bestrebungen dienenden Hauses nicht hergeben durfte.

Am 8. April desselben Jahres vollendete A. W. Hofmann sein 70. Lebensjahr. Zur Feier dieses Tages hatte sich ein Comité von Freunden und Fachgenossen Hofmann's gebildet, um ihm eine Huldigung darzubringen, ihm, dem begeisterten Lehrer, welcher es Jahrzehnte hindurch verstanden hatte, in den weitesten Kreisen das Interesse für die chemische Wissenschaft zu wecken und die Ueberzeugung von ihrer Bedeutung zu festigen, — dem hell-

sehenden Forscher, durch dessen bahnbrechende Arbeiten in erster Linie der Grund zu den farbenprächtigen Erzeugnissen der Theerindustrie gelegt worden ist, — dem unermüdlichen, unübertroffenen Experimentator, dessen zahlreiche Entdeckungen den Ausbau unserer Wissenschaft, sowie die Entwicklung der chemischen Theorien in so reichem Maasse haben fördern helfen, — dem vielseitigen Gelehrten, der, fern von jedem Doctrinarismus, sich stets ein klares Verständniss für die verschiedenartigsten, wissenschaftlichen Bestrebungen bewahrt, fremdes Verdienst immer laut und freudig anerkannt und in hervorragender Weise zur allgemeinen Erkenntniss jedweder wirklichen chemischen Errungenschaft beigetragen hat, — dem Schöpfer und sachkundigen, vieljährigen Leiter der Deutschen chemischen Gesellschaft, — dem geistreichen, mit der Gabe einer glänzenden Darstellung ausgestatteten Schriftsteller, — dem weisen Berather der Verwaltungsbehörden, welcher die hygienische und gewerbliche Entwicklung zweier grosser Nationen fördern geholfen hat, — dem arbeitsfreudigen Mitsreiter, der niemals müde als grosser Mann auf einsamer Höhe gestanden, sondern ungebrochen an Geist und Körper, nach wie vor alle Jüngeren durch sein Beispiel anfeuernd, in erster Reihe kämpfte, — dem unter allen Umständen hilfsbereiten Freunde, welchen wir damals hofften, noch lange in unserer Mitte zu sehen. —

Der damalige Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft hatte sich mit einigen Vertretern des Auslandes in dem Wunsche vereinigt, zur Feier des 70. Geburtstages A. W. Hofmann's und zum dauernden Gedächtniss an den Jubilar die Büste des grossen Gelehrten von berufenster Künstlerhand herstellen zu lassen und ausserdem eine »Hofmannstiftung« in's Leben zu rufen, deren Zweckbestimmung dem Gefeierten anheim gegeben werden sollte. Die hierzu veranstaltete Sammlung, an der auch Ihre Majestät die Kaiserin Friedrich, einstmalige Schülerin Hofmann's, sich beteiligten, hatte den ansehnlichen Betrag von 39000 *M* ergeben, von welchem die Kosten für die durch Professor Schaper's Meisterhand geschaffene Büste und solche für die Feier selbst bestritten wurden. Niemand, der zugegen war, wird es vergessen, mit welcher Freude Hofmann die ihm dargebrachten Gaben entgegen nahm. Die 32000 *M*, welche ihm von dem Schatzmeister der chemischen Gesellschaft als Restsumme in einer Mappe übergeben wurden, reichte er mit der Bitte zurück, ihm am folgenden Tage ein nach Ländern geordnetes Verzeichniss der Spender herzustellen und fügte dann bei Uebergabe des erwähnten Verzeichnisses aus eigenen Mitteln 18000 *M* hinzu, sodass die Hofmannstiftung ein Capital von 50000 *M* ihr eigen nennen konnte.

Die Art, in welcher Hofmann jedem, der zu der Spende beigetragen hatte, seinen Dank übermittelte, dürfte hinsichtlich ihrer

Innigkeit und Eigenart einzig dastehen: er hatte, wie Ihnen allen bekannt ist, ein dreibändiges Werk geschrieben, betitelt:

»Erinnerungen an vorangegangene Freunde«,

und überreichte dieses einem Jeden als Erinnerungsgeschenk mit einer eigenhändigen Widmung. Als charakteristisch sei erwähnt, dass beispielsweise eine Anzahl Beiträge eingegangen waren, welche die Höhe von 50 Pfennigen nicht überstiegen, deren Spendern er sein Werk ebenfalls überreichte, da ihm ihre Gabe nicht minder werthvoll erschien, als die grösseren Beiträge. Begleitet war das Buch von folgender Widmung:

Den Freunden Gruss und Dank!

»Ein Siebziger« als jüngst in froher Stunde
Die Freunde, alt und jung, ihn treu umstanden
Und Eich' und Lorbeer ihm zum Kranze wanden,
Wie fühlt er glücklich sich in solchem Bunde!
Er dankt Euch aus der Seele tiefstem Grunde!
Und als die Freunde auch in fernen Landen,
Ihn ehrend, theilnahmvolle Worte fanden,
Wie dankbar schlug sein Herz bei solcher Kunde!
Und diesen Dank, o Freunde, Euch zu zollen,
Versuch' ich heute eine freundschaftsreiche
Vergangenheit im Bild' Euch zu entrollen.
Nehmt zum Gedächtniss dieses Buch; es zeige,
Was für Geschied'ne ich empfand, und künde
Den Lebenden, was ich für sie empfinde.

A. W. H.

Leider hat Hofmann nicht mehr die Zeit gefunden, über die Verwendung des Capitals der Hofmannstiftung nähere Bestimmungen zu treffen.

Nachdem inzwischen durch Zugang der Zinsen dieses Capital auf 60000 *M* angewachsen war, gab der Vorstand in Uebereinstimmung mit Frau v. Hofmann seine Genehmigung dazu, dass die Hälfte des Baufonds des Hofmannhauses überwiesen werde, während er sich die Bestimmung über die restlichen 30000 *M* noch vorbehielt.

Als bald nach der erschütternden Kunde von dem Heimgange A. W. Hofmann's, am 5. Mai 1892, traten hervorragende Männer der Staatsverwaltung, der Wissenschaft, der Industrie und Freunde des Heimgegangenen in grosser Zahl zusammen und erliessen im October 1892 einen Aufruf, in welchem zur Gründung eines Hofmannhauses aufgefordert wurde. Es heisst darin u. A.: »Wir wollen versuchen, Mittel in solcher Höhe aufzubringen, dass ein Hofmannhaus gegründet werden kann, welches in erster Linie chemischen Bestrebungen dient, zugleich aber auch anderen wissen-

schaftlichen Vereinigungen eine gastliche Stätte bieten soll. In diesem Hause wird, von berufener Künstlerhand geformt, ein Standbild des Meisters, welches uns und der Nachwelt seine geliebten Züge gegenwärtig hält, als schönster Schmuck Aufstellung finden. Die zur Erreichung dieses Zieles erforderlichen Mittel sind allerdings sehr bedeutend, aber Hofmann's bahnbrechende Untersuchungen haben nicht nur für tausende fleissiger Hände lohnende Arbeit, sondern auch grosse industrielle Werthe geschaffen. Wir wissen, dass viele der Lebenden welche aus denselben unmittelbaren Nutzen gezogen haben, es als eine Ehrenpflicht ansehen, das Andenken des verklärten Meisters hochzuhalten.«

Ihre Majestät die Kaiserin Friedrich hatten die Gnade, das Protectorat über das Unternehmen des Hofmannhauses huldvollst zu übernehmen.

Die mit gutem Muthe in die Wege geleitete Sammlung ergab denn auch recht erhebliche Beiträge, sodass bereits im Jahre 1896 Umschau gehalten werden konnte, um in guter Stadtgegend ein geeignetes Grundstück zu erwerben. So ist denn mit 286773,45 *M* schon damals das Grundstück Sigismundstr. 4 voll bezahlt worden, und es konnten nach Verrechnung der Eingänge 12473,70 *M* zins tragend angelegt werden. Schliesslich flossen der Hofmannhaus-sammlung Mittel zu, welche, in Form von Antheilscheinen in Höhe von 300000 *M* behufs Begründung einer Hofmannhaus - Gesellschaft dargeliehen, die Ausführung des Baues ermöglichten.

Im § 3 der Satzungen heisst es:

»Zweck der Gesellschaft und Gegenstand des Unternehmens ist der Erwerb eines in Berlin belegenen Grundstückes und die Einrichtung und Unterhaltung eines Gebäudes auf diesem Grundstück, welches bestimmt ist, der Förderung der chemischen Wissenschaft und Technik zu dienen.«

Das Curatorium dieser so gebildeten Hofmannhaus - Gesellschaft, dem die beiden leider schon heimgegangenen Freunde, die Geheimen Regierungsräthe Ferdinand Tiemann und Carl Scheibler, angehörten, traf mit der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie und dem Vereine zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands eine Vereinbarung dahin, dass deren Geschäftsräume später in dem fertig gestellten Hofmannhaus, gegen eine jährliche Miethszahlung von etwa 8000 *M*, ihren Platz finden sollten.

Auch die Deutsche chemische Gesellschaft erklärte sich bereit, für die Benutzung des Hofmannhauses zur Abhaltung ihrer regelmässigen Sitzungen, zur Aufstellung ihrer Bibliothek, die durch Frau von Hofmann's Schenkung der Bibliothek ihres heimgegangenen Gemahls eine überaus schätzenswerthe Bereicherung erfahren hatte,

ferner zur Errichtung der Secretariats- und Redactions-Räume für die drei grossen, im Selbstverlage der Deutschen chemischen Gesellschaft erscheinenden Werke, sowie für die Benutzung des Laboratoriums einen jährlichen Beitrag von 7000 *M.* zu zahlen. Damit war die Möglichkeit gegeben, wie es in den Satzungen der Gesellschaft vorgesehen ist, in absehbarer Zeit die Antheilscheine allmählich zu amortisiren.

Das Grundstück, auf welchem das Hofmannhaus steht, hat eine Fläche von 959,26 qm mit 21,5 m Strassenfront. Im Untergeschoss des Hauses befindet sich die Kleiderablage, hinter dieser, mit besonderen Seiteneingängen versehen, ein mit 5 Arbeitsplätzen ausgestattetes, chemisches Laboratorium, welches dazu dienen soll, den Beamten der Gesellschaft Gelegenheit zu geben, auch experimentell thätig zu sein. Die hierzu erforderlichen Apparate und Instrumente sind grösstentheils in dankenswerther Weise von einer grossen Zahl von Fabricanten dem Hofmannhause zum Geschenk gemacht worden.

Dieses Laboratorium ist durch eine Treppe mit dem Vorbereitungsraum hinter dem grossen Sitzungssaal in Verbindung gebracht. Aus dem Erdgeschoss, welches ausser der Kleiderablage zwei Dienet- bzw. Pfortner-Wohnungen, darunter die Anlage der Centralheizung enthält, gelangt man auf breiter, aus Untersberger Marmor hergestellter Treppe in das erste Stockwerk, in welchem sich die Secretariats- und die Redactions-Räume der Deutschen chemischen Gesellschaft befinden.

Steigen Sie die Haupttreppe weiter hinauf, so finden Sie auf dem Podest, von hellem Lichte bestrahlt, das unsern Hofmann in Universitätsornat darstellende Marmor-Standbild, eine Schöpfung von Hermann Hidding. An diesem vorbei gelangen Sie zu dem geräumigen Vorflur des zweiten Stockwerkes, in welchem, nach der Vorderseite des Hauses belegen, sich das Sitzungszimmer für den Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft und das Lesezimmer inmitten der Bibliothek befinden. Nach der Rückseite des Hauses zu liegt der Sitzungssaal, in welchem wir augenblicklich versammelt sind. Dieser Hörsaal ist mit allen Vorrichtungen für Experimental- und Projections-Vorträge versehen; er enthält 254 Sitzplätze und bietet, unter Hinzuziehung des Vorderraumes, noch Raum für weitere 100 Stuhlplätze.

Die zur Seite gelegene, alle Geschosse verbindende Nebentreppe führt zu den in dem 3. und 4. Stockwerke befindlichen Geschäftsräumen der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie und des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Ein Fahrstuhl erleichtert den Verkehr durch alle Stockwerke des Hauses.

Erbauer des Hofmannhauses ist der Königliche Baurath Otto March, dem die Ausführung des Baues, auf Grund eines in engerem

Kreise veranstalteten Wettbewerbes, übertragen worden ist, nachdem an dem ersten Entwurfe noch verschiedene Abänderungen vorgenommen waren. Bei der Begutachtung der eingegangenen Bewerbungen haben die HHrn. Geheimen Bauräthe Ende und Orth dem geschäftsführenden Ausschusse ihre sehr dankenswerthe Hülfe geliehen.

Heute beziehen wir mit Stolz den vollendeten Bau, den wir errichtet haben A. W. Hofmann zum dauernden Gedächtniss, der Wissenschaft zur Pflege, uns selbst zu immer festerer Vereinigung. Sie Alle wissen es: es war kein leichtes Werk, welches wir begonnen und jetzt glücklich seinem Ende entgegen geführt haben. Immer wieder auf's Neue haben wir an Ihre Opferwilligkeit appelliren, immer wieder uns in's Gedächtniss rufen müssen, dass es eine heilige Pflicht sei, bei diesem Werke den Muth nicht sinken zu lassen; und wenn wir genöthigt sein sollten, noch ein letztes Mal uns an Ihre Opferwilligkeit zu wenden, um auch die würdevolle innere Ausstattung der Deutschen chemischen Gesellschaft schuldenfrei übergeben zu können, so wird — dessen bin ich gewiss — auch dieser letzte Appell nicht ungehört verhallen. Haben Sie die Güte, nach Schluss dieser Feier unter Führung der Vorstandsmitglieder unser Hofmannhaus zu besichtigen.

Allen denen, die uns durch ihre Gaben, grosse und kleine, in den Stand gesetzt haben, unser Werk zu vollenden, die uns mit ihrem Rathe fördernd und helfend zur Seite gestanden haben, ebenso aber auch Allen denen, die an der Ausführung des Werkes thätigen Antheil genommen, insbesondere dem schaffensfreudigen Künstler und Schöpfer des Bauwerks, Meister March, und dem fleissigen, unermüdetlich bessernden Bildhauer Hidding, — ihnen Allen sei hiermit unser vollster und aufrichtigster Dank ausgesprochen.

So überreiche ich denn Ihnen, hochverehrter Herr Präsident, in weihvoller Stunde den Schlüssel des Hofmannhauses. Möge dieses Haus, geschaffen durch das selbstlose Zusammenwirken der Lebenden, geweiht dem Andenken eines der Grössten und Verehrungswürdigsten unter den Todten, ein Palladium werden für die Chemiker einer kommenden Zeit!

Was immer unsere Wissenschaft an reiner Lehre, an sinnreicher Anwendung hervorbringt — in den Räumen dieses Hauses finde es Verständniss, Förderung und Pflege. Und zu dem Ruhme des grossen Namens, den es vom heutigen Tage an trägt, erwerbe sich das Hofmannhaus eigenen Ruhm durch den Segen, den es der Zukunft spenden soll!

J. Volhard:
Festrede zur Eröffnung des Hofmann-Hauses.

Hochgeehrte Festversammlung!

Zweck und Entstehungsgeschichte des Hofmannhauses hat der Herr Vorredner Ihnen in kurzen Zügen geschildert. Die sachgemässe Ergänzung zu diesen Mittheilungen bildet eine Skizze des Wirkens und Schaffens, des Charakters und Lebensganges des Mannes, zu dessen Gedächtniss dieses, der Chemie geweihte Haus errichtet ist. Mit dem Auftrag, Ihnen dieses Lebensbild vorzuführen, hat die Deutsche chemische Gesellschaft mich, als den ältesten Schüler Hofmann's, beehrt.

Der Lebensgang unseres August Wilhelm Hofmann stellt sich dar als ein Musterbild gesunder und höchst glücklicher Entwicklung.

Kaum promovirt — die Promotion erfolgte am 9. August 1841 — betritt der neue Doctor unter Leitung seines grossen Meisters Justus Liebig ein Arbeitsfeld, das dem unermüdet fleissigen und höchst scharfsinnigen Bebauer für Jahre hinaus die reichlichsten Ernten liefern und die Richtung seiner wissenschaftlichen Thätigkeit dauernd bestimmen sollte. Die Ergebnisse, die der junge Gelehrte zu Tage fördert, sind so überraschend und von solcher Bedeutung für die Entwicklung der Wissenschaft, dass sie seinen Namen wie im Fluge bekannt machen und seinem drängenden Ehrgeiz reiche Befriedigung gewähren.

Das Alles verstehen Sie sofort, wenn Sie hören, dass diese erste Arbeit Hofmann's sich hauptsächlich beschäftigt mit dem Anilin.

Im Jahre 1843 wurde Hofmann als Nachfolger Will's, der die Leitung eines Filiallaboratoriums übernahm, Privatassistent Liebig's; als solcher hatte er Liebig sowohl bei dessen Experimentaluntersuchungen als auch in der Redaction der »Annalen« zu unterstützen. Für die Annalen musste er alsbald eine Revue der in letzter Zeit erschienenen Untersuchungen über den Indigo liefern, die, noch im Jahre 1843 erschienen, die Arbeiten von Damas, Laurent, Erdmann eingehend bespricht. Diese literarische Arbeit dürfte die Veranlassung gegeben haben zu seinen nächsten Untersuchungen, namentlich der epochemachenden Arbeit über die Metamorphosen des

Indigo und die Erzeugung organischer Basen, welche Chlor und Brom enthalten.

Die Bedeutung dieser Arbeit liegt darin, dass die von Hofmann entdeckten Thatsachen in einer Frage, über die gerade damals viel und heftig gestritten wurde, den Ausschlag gaben, nämlich in dem Streit zwischen der elektrochemischen Theorie und der sogenannten Substitutionstheorie; denn sie zeigten, dass ein basischer Körper, das Anilin, ein oder zwei Atome Wasserstoff gegen die elektronegativen oder Säure bildenden Elemente Chlor oder Brom austauschen kann, ohne seine basische Natur, d. h. die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, einzubüssen, während er nach der Vorstellung von Berzelius dadurch in eine Säure übergehen sollte.

Waren diese Beobachtungen entscheidend zu Gunsten der Substitutionstheorie, so bahnten sie zugleich eine Verständigung mit den elektrochemischen Vorstellungen an, indem sie erkennen liessen, dass die elektronegative Natur des dem Wasserstoff substituirten Elementes, denn doch nicht ohne allen Einfluss auf den chemischen Charakter bleibt, vielmehr in der gradweisen Abschwächung der basischen Eigenschaften zur Geltung kommt.

Die riesige Arbeitskraft, die Hofmann während seines ganzen Lebens, wörtlich bis zur Stunde seines Todes treu geblieben ist, bethätigt er bereits in dieser Assistentenzeit. Der Gehülfe Liebig's hatte für dessen Untersuchungen sicherlich genug zu thun, mehrfach werden von ihm ausgeführte Analysen erwähnt, auch die Annalen dürften einen guten Theil seiner Zeit in Anspruch genommen haben; die eigenen Arbeiten müssen also nebenher, in den Freistunden und in der Ferienzeit ausgeführt werden; gleichwohl bringt Hofmann in demselben Jahre, ausser der schon erwähnten, noch mehrere, recht umfangliche, zum Theil mit Schülern des Instituts gemeinsam ausgeführte Arbeiten zur Veröffentlichung.

Trotz dieser sehr erfolgreichen und befriedigenden Thätigkeit ist Hofmann in der Assistentenstelle nur sehr kurze Zeit, kaum 1½ Jahre, verblieben, was uns füglich Wunder nehmen müsste, wüsste man nicht, welchen mächtigen Einfluss auf die Entschliessungen eines jungen Mannes ein Paar schöner Augen zu äussern vermag; und Hofmann war für den Eindruck weiblicher Schönheit sehr empfänglich. Er hatte sich mit einer Nichte von Liebig's Frau verlobt, trachtete daher nach einer selbstständigen Stellung, die einen eigenen Herd zu gründen ermöglichen würde. Giessen bot aber damals gar keine Aussicht. Da waren schon zwei Extraordinarien für Chemie, Knapp und Kopp, und für eine eventuelle Neubesetzung musste man in Will den gegebenen Anwärter erblicken. Also fort von Giessen!

Schon im Sommer 1845 hält Hofmann in Bonn öffentliche Vorlesungen über organische Chemie in Anwendung auf Pflanzenphysiologie.

Aus der Bonner Privatdocentenzeit stammen mehrere Arbeiten, darunter eine Notiz, betitelt: »Sichere Reaction auf Benzol«, in der beschrieben ist, wie das Benzol durch Behandlung mit Salpetersäure und Reduction des Nitrobenzols mittels einer Wasserstoff entwickelnden Mischung in Anilin übergeführt, sowie der Gehalt des Steinkohlentheeröls an Benzol durch die Färbung des so erhaltenen Anilins mit Chlorkalk nachgewiesen wird.

Die Geschichte der Theerfarbenindustrie ist von einem Chemiker, der diese ganze Entwicklung mitgemacht und des Oeffteren fördernd in sie eingegriffen hat, vor einigen Jahren der Deutschen chemischen Gesellschaft geschildert worden. Den Vortrag hatte Caro so gefasst, als ob er für seine Zuhörerschaft bei der Wanderung durch eine grossartige, nach den neuesten Erfahrungen auf das Vollkommenste und Beste eingerichtete Farbenfabrik den belehrenden Cicerone mache. Naturgemäss beginnt man den Rundgang da, wo das Rohmaterial aufgestapelt ist.

An dem Benzollagerhaus, heisst es dort, sehen wir eine Tafel mit der Inschrift:

A. W. Hofmann 1845.

August Kekulé 1865.

Es ist die gerade erwähnte Notiz über den Nachweis des Benzols im Steinkohlentheeröl und seine Umwandlung in Anilin, auf welche die Jahreszahl 1845 Bezug nimmt, denn das Benzol des Steinkohlentheers ist eben das Material, aus dem durch eine Reihe auf einander folgender, chemischer Prozesse zuletzt ein Reichthum und eine Mannigfaltigkeit prachtvoll leuchtender Farben hervorgeht, gegen die der Regenbogen das reine Kinderspiel ist, und die vor den Farben des himmlischen Bogens den grossen Vorzug haben, dass man sie auf der Gespinnstfaser festhalten, d. h. damit färben und dass man sie auch einpacken, versenden, verkaufen kann.

Der Nachweis des Benzols im Steinkohlentheer bildet nur den Anfang, freilich einen Anfang von fundamentaler Bedeutung für eine lange Reihenfolge von Förderungen, die der Farbstoffindustrie aus Hofmann's Arbeiten erwachsen.

Auch in Bonn war Hofmann's Bleiben nur von sehr kurzer Dauer; im Herbst desselben Jahres finden wir ihn bereits in London als Professor an dem aus Privatmitteln errichteten Lehrinstitut für Chemie, dem durch Vermittelung des Prinzgemahls der Titel eines »Royal« College of Chemistry verliehen worden war.

Durch die Dürftigkeit der provisorischen Einrichtung lässt er sich nicht abhalten, sofort nach seiner Ankunft in London mit der grössten Energie an die Arbeit zu gehen und nicht nur mit dem Laboratoriumsunterricht zu beginnen, sondern auch sowohl selbst neue

Experimentaluntersuchungen aufzugreifen, als Schüler und Assistenten zu solchen heranzuziehen.

Es beginnt nun eine Reihe von höchst gedeihlichen Jahren. Das College gewinnt mehr und mehr an Ansehen bei dem Publicum, wie in der Wissenschaft; die Schülerzahl nimmt stetig zu, und eine sehr stattliche Anzahl gediegener, wissenschaftlicher Arbeiten legt Zeugniß ab von der ungemein fruchtbaren Thätigkeit des Professors und seinem anregenden Einfluss auf die von ihm in die Wissenschaft eingeführten Schüler.

In dem Berichte, den das Comité, will sagen Hofmann, nach dreijährigem Bestehen des College dessen Gründern erstattet, können schon 18 kleinere und grössere Publicationen, die aus dem College hervorgegangen sind, aufgeführt werden; es sind zum Theil analytische Arbeiten, mehrentheils gehören sie dem Gebiet der organischen Chemie an. Weiterhin wird das College noch ergiebiger. In der That gehören die ersten 6 Jahre von Hofmann's Thätigkeit in England zu den fruchtbarsten seines so überaus productiven Lebens.

Hofmann selbst wendet sich mit Vorliebe dem Körper zu, der schon den Gegenstand seiner ersten wissenschaftlichen Arbeit gebildet hatte, dem Anilin.

Die Einwirkung von Jod, Cyan, Chloreyan, Schwefelkohlenstoff, Kohlenoxychlorid auf Anilin wird eingehend und wiederholt untersucht. Nachdem Hofmann durch Versuche über das Verhalten der Anilide die Unhaltbarkeit der Ansicht von Berzelius, der die organischen Basen als gepaarte Ammoniake auffasst, dargethan hatte, gelingt es ihm, die Natur dieser Körper völlig aufzuklären: die Einwirkung von Bromüren oder Jodüren der Alkoholradicale zuerst auf Anilin, dann auf Ammoniak ergibt, dass in dem Ammoniak die drei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden können unter Erzeugung flüchtiger, organischer Basen, einfach, zwei- oder dreifach substituierter Ammoniake, von denen die nicht flüchtigen, vierfach substituirten Derivate des Ammoniumhydroxydes unterschieden werden.

Diese Untersuchungen Hofmann's über die flüchtigen organischen Basen bilden die wesentlichste Grundlage der Gerhardt'schen Typentheorie, indem sie den Typus Ammoniak schaffen und zugleich dem Begriff Typus, statt einer rein schematischen, eine reale Bedeutung verleihen; denn jene flüchtigen organischen Basen lassen sich nicht nur schematisch betrachten als nach dem Typus Ammoniak constituirt, es sind vielmehr wirkliche Ammoniake; sie riechen, schmecken, verhalten sich wie Ammoniak und lassen sich zum Theil von der typischen Muttersubstanz, dem Ammoniak, nur durch ihre Brennbarkeit unterscheiden.

Aus der Gerhardt'schen Typentheorie aber haben sich weiterhin unsere jetzigen Vorstellungen von der Structur der chemischen

Verbindungen entwickelt; man wird daher verstehen, warum Hofmann's Untersuchungen über die organischen Basen als diejenigen seiner Arbeiten gelten, die den nachhaltigsten Einfluss auf die Entwicklung der Chemie ausgeübt haben.

Mit Staunen überblicken wir die Fülle von Ergebnissen wissenschaftlicher Untersuchungen, die Hofmann in diesen ersten Jahren seiner Thätigkeit in England, 1845—1851, zu Tage fördert; sie erweckt die höchste Bewunderung, wenn wir bedenken, in welchem Maasse er ausser der Lehr- und Forscher-Thätigkeit noch in Anspruch genommen war. Da war erst das provisorische Laboratorium einzurichten, dann der Plan für das definitive auszuarbeiten und dieses einzurichten, dazu kamen zeitraubende Berathungen mit dem Comité über Beschaffung der nöthigen Mittel, Einschränkung der Ausgaben auf das unumgänglich Nothwendige, über Maassnahmen, um das allgemeine Interesse für das neue Institut rege zu erhalten und womöglich zu steigern; weiter waren allerhand Schwierigkeiten zu überwinden, wie sie keinem fremden Eindringling erspart werden: er hatte sich in die ihm ganz neuen Verhältnisse einzuleben und in den schriftlichen und mündlichen Gebrauch der fremden Sprache einzulernen.

Welche unglaubliche Energie und Arbeitskraft gehört dazu, unter so erschwerenden Umständen diese Fülle wissenschaftlicher Arbeit zu leisten!

Je grösser die Arbeit, desto glücklicher fühlt er sich. Seine Briefe aus jener Zeit athmen die vollste Zufriedenheit. In einem Schreiben an seine Mutter vom 7. December 1847 heisst es: . . . »Es wird Dich freuen zu hören, wie glücklich sich Dein Sohn in seinem Hause fühlt und wie er im Vollbewusstsein täglich neu erstarkender Gesundheit der schönsten Zukunft entgegensieht . . . : Meine hiesige Stellung ist so ausserordentlich angenehm, so ganz meinen Wünschen entsprechend, dass das Wünschenswerthe vorzugsweise in der Be-
laupung derselben liegt. Im Augenblick, wo mich noch immer der innere Ausbau des Laboratoriums beschäftigt, habe ich zwar auch noch mancherlei Schwierigkeiten und Verdriesslichkeiten, um hinsichtlich der einen oder anderen Einrichtung alle Mitglieder des Committee of management unter einen Hut zu bringen, dies ist aber Alles nur Spielerei verglichen mit der Schwierigkeit, die Anstalt auf einer sicheren Grundlage zu gründen und sie gegen die Wechselfälle einer jährlichen Subscription zu schützen. Hoffentlich wird dies auch noch gelingen.«

Dieses Ziel wurde im Jahre 1853 dadurch erreicht, dass die Regierung das College als Staatsanstalt übernahm; es wurde der Royal school of mines als chemische Abtheilung einverleibt und Hofmann an Stelle des nach Edinburg berufenen Lyon Playfair als Professor an diesem Institut angestellt. Seine Stellung verbesserte sich danach

och weiter, indem ihm das Amt eines Kgl. Münzwardeins übertragen wurde, das weniger seine Arbeit als sein Einkommen vermehrte.

Vom Jahre 1851 ab macht sich für einige Jahre ein, gegenüber dem vorhergehenden Quinquennium auffälliger Nachlass in Hofmann's wissenschaftlicher Productivität bemerkbar.

Anderweitige Arbeiten nehmen in diesen Jahren Hofmann's Zeit vielfach in Anspruch: Berichte und Gutachten für Regierung, Gerichte, Private, Vorbereitung der Ausstellung und Berichte darüber; weiterhin machen ihm die öffentlichen Vorlesungen für grösseres gemischtes Publicum, deren er im Winter 1852/53 16, im Sommer darauf 6 hielt, viel zu schaffen.

Bei alledem glaube ich nicht fehlzugehen, wenn ich als Hauptmoment für den vorübergehenden Nachlass in Hofmann's Productivität das häusliche Missgeschick ansehe, von dem er damals betroffen wurde, das langwierige hoffnungslose Leiden und den Tod der Gattin, der im Februar 1852 erfolgte. Die Sorge um die geliebte Genossin, die Pein der gänzlichen Hoffnungslosigkeit, die Verödung des zuvor so wohligen Hauses, haben selbst seine unverwüsthche geistige Elasticität zeitweise überwältigt. Er hat wohl nie mehr gearbeitet als gerade in dieser Zeit; aber die Arbeit ist ihm Ablenkung der Gedanken, Zerstreuung, und er ist nicht ganz bei der Sache. »Das Alles ist mir gleichgültig«, schreibt er dem Bruder, »der Stimulus fehlt«.

Von 1857 ab schwillt der Strom Hofmann'scher Entdeckungen wieder mächtig an, um dann in gleicher majestätischer Breite weiter zu fließen bis an des grossen Forschers Ende.

In der zweiten Hälfte der fünfziger Jahre beginnt Hofmann gemeinsam mit Cahours die Arbeiten über die Phosphorverbindungen der Alkoholradicale, die er danach allein weiter führt. In zwölf Mittheilungen an die Royal Society wird eine Unmenge von neuen Körpern beschrieben, deren Zusammensetzung den vollständigen Parallelismus zwischen den Verbindungen des Phosphors und des Stickstoffs erkennen lässt, während in ihrem chemischen Verhalten, namentlich gegen Sauerstoff, doch wieder die Verschiedenheit der chemischen Natur beider Elemente zu Tage tritt. Gleichfalls in Gemeinschaft mit Cahours bearbeitet er die Allylverbindungen; der Allylalkohol, der erste ungesättigte Alkohol und eine Menge neuer Allyl-derivate wird hergestellt und in dem Allylsulfür der Träger des lieblichen Aroma des Knoblauchs entdeckt.

Gegen Ende der fünfziger Jahre tritt Hofmann an die Untersuchung der Wechselwirkung von Aethylenbromid und Ammoniak heran, die anderen Forschern zuvor nur zweifelhafte und wenig versprechende Ergebnisse geliefert hatte. Seinem Scharfsinn, seiner Ausdauer und Geschicklichkeit gelingt es, den Knäuel verschiedener Pro-

ducte zu entwirren und eine grosse Anzahl wohlcharakterisirter Basen, den flüchtigen Ammoniakbasen entsprechende Doppelmoleküle, darzustellen, auch die Analoga der Ammoniumbasen fehlen nicht; vierundzwanzig Mittheilungen an die Royal Society schildern die Ergebnisse dieser höchst mühevollen Untersuchungen. Anschliessend daran wird die Einwirkung des Anilins und Ammoniaks auf Chloroform untersucht, welche die ersten Beispiele der später als Amidine bezeichneten Basen liefert.

Diese und analoge Reactionen haben Hofmann später noch wiederholt beschäftigt. Noch 1890 kommt er darauf zurück, um in dem wegen der Löslichkeit seines harnsauren Salzes als Heilmittel gegen Gicht empfohlenen Piperazin sein altbekanntes Diäthylendiamin wieder zu erkennen und dafür zu plaidiren, dass man demselben seinen alten, ehrlichen Namen wiedergebe: »durch diesen«, meint er, »wird die Stellung der Base im System unzweifelhaft gekennzeichnet und ihre Löslichkeit für Harnsäure nicht vermindert.« Ebenso findet er in dem zu gleichem Zwecke empfohlenen Lysidin einen alten Bekannten.

Zu der Geschichte der Aethylenbasen habe auch ich damals ein Scherflein beigetragen, meine erste wissenschaftliche Arbeit, die ich 1860—1861 unter Hofmann's Leitung im Royal College of chemistry ausführte.

Hofmann war ein vorzüglicher und höchst lebenswürdiger Lehrer. Klar, bestimmt, freundlich und geduldig, gewann er rasch das Vertrauen der Anfänger, die Verehrung der vorgerückteren Schüler. Die grosse Gewissenhaftigkeit, mit der er seines Amtes waltete — er machte täglich zweimal den Rundgang durch das Laboratorium, mit jedem Schüler, deren damals etliche 40 im College unterrichtet wurden, eingehend besprechend, was dieser gerade arbeitete — dieser Eifer verfehlte nicht, höchst günstigen Einfluss auf die Schüler zu äussern und ihren Fleiss anzuspornen. Sein eminenten Erfolg als Lehrer beruht aber hauptsächlich darauf, dass er die Begeisterung für die Wissenschaft, die ihn selbst durchglühte, den Schülern einzuimpfen wusste. Niemand verstand so meisterhaft, Andere zu intensiver Arbeit zu veranlassen, wie Hofmann; darauf ist zum Theil die grosse Zahl, Mannigfaltigkeit und detaillirte Ausführung seiner Untersuchungen zurückzuführen; denn der vielbeschäftigte Lehrer kann ja die Masse von manueller Arbeit, die mit jeder chemischen Untersuchung verbunden zu sein pflegt, nicht selbst vollbringen. Er macht die tastenden Vorversuche im Kleinen, er denkt und ordnet an und muss verstehen, die ausführenden Schüler oder Assistenten dergestalt zu interessiren, dass sie ihre ganze Kraft einsetzen, dann bleibt der Erfolg nicht aus.

Hofmann's Vortrag war klar, durch Lebendigkeit anregend und fesselnd, formlich vollendet; die erläuternden Experimente wurden

mit viel Ueberlegung ausgewählt und sorgfältig vorbereitet. Vortrefflich verstand er es, durch gelegentliche humorvolle Einstreuungen der Ermüdung der Zuhörer vorzubeugen und — er las in der Regel zwei Stunden nach einander — die in der zweiten Stunde leicht abschweifende Aufmerksamkeit wieder der Sache zuzulenken.

Ich kam damals des Oefteren in Hofmann's Haus. Hofmann hatte nämlich mit meinen Eltern in naher freundschaftlicher Beziehung gestanden, und mich pflegte er mit meinem Vornamen anzureden. Es war ein höchst einfacher Haushalt. Hofmann war von ganz erstaunlicher Bedürfnisslosigkeit, seine Lebensführung die denkbar einfachste und mässigste. Ich zweifle, ob er damals überhaupt Wein im Keller hatte; was wir bei Tische tranken, machte mir den Eindruck, als ob es auf's Gerathewohl aus dem nächsten Weinshop geholt worden sei. Jedenfalls überliess er die Sorge auch für diesen Theil der Tafel der sehr sparsamen Schwester, die damals seinen Haushalt führte. Auch davon abgesehen, konnte man sich dort nicht behaglich fühlen; über dem Hause lag der Druck der Verwaisung, den Hofmann selbst auf das Allerschwerste empfand; denn eine erquickende, behagliche Häuslichkeit war, ausser angestregter Arbeit und deren Erfolg, das Einzige, was er auf die Dauer nicht missen konnte.

Diese ist ihm in schönster Weise später zu Theil geworden, und wir wollen nicht verfehlen, der verehrten Frau, die mit treuer Liebe die letzten achtzehn Jahre seines Lebens beglückt und so, wenn auch mittelbar, doch garnicht unwesentlich zur Förderung der Wissenschaft beigetragen hat, unsere dankende Huldigung darzubringen.

Die meisten meiner verehrten Zuhörer haben ja Hofmann noch gekannt, und viele von Ihnen haben in seinem gastlichen Hause in Berlin verkehrt, ich brauche Ihnen daher nicht die jugendliche Lebendigkeit zu rühmen, mit der Hofmann den reichen Schatz seiner Erlebnisse zum Besten gab, nicht den nie versiegenden Quell sprudelnden Humors, der ihn zu einem bezaubernden Gesellschafter machte.

Dass Hofmann den Kindern seiner Jugendliebe lebhaftes Interesse zuwendete, ist selbstverständlich. In der That hat ausser dieser selbst, nämlich dem Anilin, kein Problem seinen Scharfsinn und seine experimentelle Forschung in gleichem Grade und so andauernd beschäftigt, wie die Anilinfarbe. Entdeckt hat er diese zwar nicht, auch ihre technische Anwendung nicht begründet.

Die wirkliche Darstellung eines Farbstoffes aus dem Anilin gelang zuerst im Jahre 1856 einem sehr begabten Schüler und Assistenten Hofmann's, William Henry Perkin. Der damals siebzelmjährige Perkin nahm auch alsbald die fabrikmässige Dar-

stellung des neuen Farbstoffs, der aus Anilinsalz mittels Kaliumchromat bereitet wird, in die Hand.

Welche Schwierigkeiten dieser Fabrication anfänglich im Wege standen, schildert Perkin sehr anschaulich in seiner Gedächtnissrede auf Hofmann, die am 5. Mai 1893 vor der Londoner chemical Society gehalten wurde. Anilin wurde damals noch nicht im Grossen hergestellt: alles Anilin, das zu den vielen Untersuchungen Hofmann's gedient hatte, war mühsam im Laboratorium aus Indigo bereitet worden: Salpetersäure von der Stärke, wie sie zur Nitrirung des Benzols nöthig ist, war nicht zu haben; das Chromat war sündhaft theuer; billige Reductionsmittel, um Nitrobenzol in Anilin zu verwandeln, kannte man noch nicht. Das Alles musste erst geschaffen und zwar billig beschafft werden. Sie verstehen damit, wie die Farbenindustrie auf alle Zweige der chemischen Technik fördernd und belebend einwirkte, indem sie eine grosse Mannigfaltigkeit vorher unbekanntem Bedarfs hervorrief.

Dem neuen Farbstoff, den Perkin zuerst als tyrischen Purpur, danach unter dem bescheideneren Namen Malvenfarbstoff oder Mauve auf den Markt gebracht hatte, folgte alsbald das prächtige Roth, das nach der Blüthe der Fuchsia Fuchsin benannt wurde. Die grosse Färbekraft und die alles bis dahin Dagewesene übertreffende Brillanz der neuen Farben, sowie ihr hoher Preis veranlassten nun einen allgemeinen Sturm auf der technischen Chemiker auf das Anilin, und in kurzer Zeit tauchten eine Menge neuer Darstellungsverfahren und neuer Nüancen von Farbstoffen auf, die meist unter im wahren Sinne des Wortes noms de guerre, wie Magenta, Solferino u. dgl. lancirt wurden.

Hofmann's erste Untersuchung der Anilinfarben erschien 1861. Er fand, dass die nach verschiedenen Methoden dargestellten und verschieden benannten rothen Farbstoffe Salze einer und derselben, in reinem Zustande farblosen Basis sind, die mit den Säuren neutrals, in Lösung prachtvoll rothe — je nach der Natur der Säure etwas nüancirt in Krystallen kantharidengrün-golden glänzende Salze bildet, eben die Farbstoffe des Handels. Er stellt, soweit damals möglich, die Zusammensetzung dieser Basis, die er Rosanilin nennt, fest und zeigt, dass sie aus reinem Anilin mit den zur Erzeugung der Farbstoffe angewendeten Oxydationsmitteln nicht entsteht, dass vielmehr eine Mischung von Anilin und Toluidin, wie sie in dem Anilin des Handels vorliegt, zur Erzeugung des Farbstoffes nothwendig ist. Weiterhin erkennt Hofmann in dem von Girard und de Laire hergestellten prachtvollen Anilinblau das Salz eines Triphenylrosanilins, und durch dessen Destillation erhält er das phenylirte Anilin oder Diphenylamin. Diese Beobachtung veranlasst ihn, die Einwirkung von Jodäthyl auf Rosanilin zu untersuchen, die zur Entdeckung des

herrlichen, violetten Farbstoffs führt, der, seiner Zeit als Hofmannsviolet viel angewendet, durch seine prachtvoll leuchtende Nüance das Entzücken so manchen weiblichen Herzens bildete.

Hofmann's Farbstoffuntersuchungen begleiten die Industrie der Theerfarben auf ihrem ganzen Entwicklungsgang. Sie haben diese Industrie auf's Mächtigste gefördert, indem sie Entstehungsbedingungen und Zusammensetzung sehr vieler ihrer Producte klarlegten und damit für die Herstellung neuer Farbstoffe oder neuer Materialien der Farberzeugung den Weg bahnten, oder ihn für die Darstellung bekannter ebneten.

Aber mehr Gewinn als aus diesen Einzelerfolgen zog die Farbenindustrie und mit ihr die gesammte chemische Technik aus der innigen Beziehung zur Wissenschaft, die vornehmlich durch diese Hofmann'schen Arbeiten grossgezogen wurde. Die Empirie ist geschwunden, die chemische Technik hat sich die Methoden der Wissenschaft zu eigen gemacht; statt Hin- und Her-Probiren sehen wir an der Spitze der chemischen Betriebe Männer, die jedem academischen Lehrstuhl der Chemie zur Zierde gereichen würden, umgeben von einem Stabe academisch gebildeter Chemiker, meist Doctoren der Philosophie. In den grossen chemischen Fabriken finden wir für alle Zwecke der wissenschaftlichen Forschung wohleingerichtete chemische Laboratorien, die den Vergleich selbst mit dem vor Kurzem hier fertig gewordenen Palast des chemischen Instituts kaum zu scheuen brauchen.

Nirgends ist der Bund von Wissenschaft und Technik ein so inniger, wie in Deutschland, und Niemand zweifelt, dass eben darin die Präponderanz der deutschen chemischen Industrie ihren Grund hat.

Hofmann's fördernder Einfluss auf die Entwicklung der chemischen Industrie wird von dieser auf das Vollste gewürdigt: sind es doch eben die Vertreter der chemischen Industrie, die zur Gründung dieser dem Andenken Hofmann's geweihten Heimstätte der Chemie das Beste gethan haben.

Hofmann hatte mit der Zeit in England festen Fuss gefasst. Seine wissenschaftlichen Leistungen überstrahlten die aller englischen Chemiker, und auch in Deutschland und Frankreich wurde sein Name unmittelbar nach den alten Heroen unserer Wissenschaft genannt. Mit jedem Jahr steigert sich die Anerkennung, die man in England seinen Leistungen zollt. Öffentliche Vorlesungen hatten ihn nicht nur in den Kreisen der Gebildeten populär gemacht, zu seinen working men lectures drängt sich das Volk wie zu denen Tyndall's. Seine Liebenswürdigkeit, seine sympathische Persönlichkeit erschliessen ihm auch die schwer zugänglichen Kreise der englischen Aristokratie. Prinz Albert giebt ihm wiederholt Beweise seines Wohlwollens, und nach dessen Tode lädt ihn die Königin ein nach Osborne und Windsor,

und lässt sich von ihm Vorträge über Chemie halten. Seine Stellung ist nicht nur eine hochangesehene, durch Nebenämter, durch Berichte für die Regierung in Unterrichts-, Verwaltungs- und Steuer-Angelegenheiten wird sie zugleich sehr einträglich.

Da, im Jahre 1863, tritt die Einladung der preussischen Regierung an ihn heran, den durch Bischoff's Rücktritt erledigten Lehrstuhl der Chemie an der Universität Bonn zu übernehmen.

Der Ruf nach Bonn wurde alsbald überholt durch einen solchen nach Berlin. Nachdem an den beiden Universitäten neue Laboratorien nach seinen Angaben gebaut und eingerichtet waren, entschied sich Hofmann zuletzt für Berlin.

Der Beginn seiner Thätigkeit in Berlin ist für Hofmann charakteristisch. Unter dem 16. Mai 1865 schreibt er an seinen Bruder Fritz:

»Ich bin am Sonntag vor acht Tagen hier angelangt und habe am folgenden Morgen meine Vorlesung über Experimentalchemie begonnen. Ich fand Alles so vorbereitet wie in London.«

In Berlin setzt Hofmann seine das gesammte Gebiet der organischen Chemie umfassenden Untersuchungen mit nicht nur nicht vermindert, sondern mit einer den grösseren Mitteln und der grösseren Zahl von Schülern und Assistenten entsprechend gesteigerten Intensität fort. Die Mittheilungen in unseren »Berichten« über seine und seiner Schüler Arbeiten zählen nach Hunderten.

Der Farbstoffindustrie wendet er nach wie vor ungeschwächtes Interesse zu.

Es erscheint kaum ein neuer Farbstoff auf dem Markt, ohne dass er ihn alsbald in Untersuchung nimmt, seine Zusammensetzung feststellt und das Geheimniss seiner Darstellung enthüllt.

Weiter sei daran erinnert, dass Hofmann zuerst den Formolaldehyd, wenn auch nicht rein, dargestellt hat. Sein Verfahren, etwas modificirt, wird noch heute zur Darstellung des Formols oder Formalins benutzt, dessen mannigfaltige Anwendung als Conservirungs- und Desinfections-Mittel allgemein bekannt sein dürfte. Auch zu chemischen Synthesen hat das Formalin vortreffliche Dienste geleistet.

Es folgen zahlreiche Arbeiten Hofmann's über die Bestandtheile des Holztheers, über Cyanurverbindungen, über Amidomercaptane. Von ganz hervorragendem, praktischem oder theoretischem Interesse sind seine Beobachtungen über neue und überraschende Fälle von Isomerie.

Noch aus der Londoner Zeit datirt die Entdeckung des Hydrazobenzols und seiner merkwürdigen Umlagerung in Benzidin. Auf eine in gewissem Sinne umgekehrte Atomwanderung kam Hofmann gelegentlich der mit Martius gemeinsam ausgeführten Untersuchung der

Nebenproducte von der Fabrication der Methylaniline: Wanderung des zuerst an Stickstoff gebundenen Methyls in den Benzolkern.

Haben diese beiden Umlagerungen Anwendung in der Technik gefunden, so sind die Isomerien, die Hofmann mit der Entdeckung der Isonitrile und Isosulfocyanate oder Senföle bei den Cyanverbindungen auffand, nur für die Theorie, aber da von hervorragender Wichtigkeit.

Einige Reactionen, die sich als werthvolle Bereicherung des Rüstzeugs für die Bearbeitung organischer Substanzen dauernd eingebürgert haben, dürfen nicht unerwähnt bleiben. So die Oxydation der Säureamide durch Brom und Alkali, die ganz neuerdings in der Herstellung von Anthranilsäure aus Phtalimid eine für die künstliche Bereitung des Indigo wichtige Anwendung in der Technik gefunden hat.

Die natürlichen organischen Basen, wie Coniin, Piperidin, lehrt er durch erschöpfende Behandlung mit Methyljodür in vierfach substituirte Ammoniumhydroxyde überzuführen, die sodann durch Destillation sich in Trimethylamin und Kohlenwasserstoff aufspalten lassen. Die Constitution, die er aus diesen Versuchen für das Alkaloid des Schierlings ableitet, wird ein Jahr später von Ladenburg durch künstliche Darstellung des Coniins bestätigt.

In der Destillation mit Zinkstaub, die zuerst von Baeyer zur Entsauerstoffung der Phenole angewendet worden war, findet er ein Mittel, den flüchtigen Basen Wasserstoff zu entziehen, mittels dessen es ihm gelingt, das Piperidin und seine Derivate in Pyridin und dessen Derivate überzuführen.

Selbstverständlich ist hier aus der Masse der Ergebnisse Hofmann'scher Arbeiten nur das Allerwichtigste mit einem flüchtigen Blicke gestreift. Um eine vollständige und erklärende Uebersicht seiner Entdeckungen zu geben, dürfte man während eines ganzen Semesters eine mehrstündige Vorlesung halten müssen.

Schon von seinen ersten Arbeiten ab tritt uns Hofmann in seiner ganzen Eigenart, wie wir ihn aus den uns zeitlich näher liegenden Publicationen kennen, fix und fertig entgegen.

Er giebt sich nicht zufrieden damit, dass der leitende Gedanke in den Resultaten einiger Versuche Bestätigung findet, sondern jede Einzelheit wird mit gewissenhaftester Sorgfalt ausgearbeitet; aus den Ergebnissen der Versuche zieht er mit bewunderungswürdigem Scharfsinn alle zur Zeit möglichen Consequenzen, die er sodann mit zähem Fleiss und mit der, jede stoffliche Schwierigkeit zuletzt überwindenden Ausdauer experimenteller Prüfung unterwirft; kurz, das Thema wird bis in die kleinsten Details mit gleichem Interesse verfolgt. Den Chemiker, der für bildende Kunst ein wenig Verständniss besitzt — was man doch wohl bei der Mehrzahl der Fachgenossen voraussetzen

darf — muthet eine Hofmann'sche Arbeit an wie ein altddeutsches, etwa ein Holbein'sches Gemälde, auf dem wir vom Kopfe der Madonna ab, wo jedes einzelne der goldglänzenden Haare sorgfältig gezeichnet ist, bis zu dem Gewebe des Teppichs, auf dem die anbetende Familie kniet, jedes Stückchen mit der gleichen liebevollen Sorgfalt und Vollendung ausgeführt sehen.

Innige Freude an der Arbeit, an der Beobachtung, an den schönen Eigenschaften der neu entdeckten Körper leuchtet aus allen Arbeiten Hofmann's hervor. Diese Freude an der Sache ist es, die ihn häufig veranlasst, eine und die nämliche Reaction durch eine ganze Reihe von gleichartigen oder homologen Körpern mit unvermindertem Interesse zu verfolgen, obwohl daraus neue Gesichtspunkte nicht wohl zu gewinnen waren.

Auch in der Darstellung ist Hofmann so eigenartig, dass wir in jeder seiner Publicationen alsbald den Verfasser erkennen, ohne dass er uns genannt wird: Klar im Ausdruck, sorgfältig gewählter Stil, wenn thunlich mit humorvollen Bemerkungen gewürzt, dann wieder zu schwungvollem Pathos anschwellend, mit Hinneigung zu etwas mehr als nöthiger Eleganz.

Ich habe oben verwiesen auf die Zusammenstellung der Namen Hofmann und Kekulé. Unter den vielen Schülern Liebig's, die als Lehrer und Forscher unvergänglichen Ruhm erwarben, ragen diese Beiden um Haupteslänge hervor als diejenigen, von denen in der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts der mächtigste und nachhaltigste Einfluss auf die Entwicklung unserer Wissenschaft ausging.

In der Art ihres Schaffens und Wirkens, ihrer wissenschaftlichen Leistung sind diese beiden Heroen so verschieden, wie nur irgend denkbar.

Kekulé fasst die gesammten chemischen Erfahrungen seiner Zeit zu einer Theorie zusammen, die auf Jahrzehnte hinaus die Grundlage aller deductiven Forschung im Gebiete der organischen Chemie bildet.

Hofmann dagegen wirkt — abgesehen von seiner eminenten Lehrthätigkeit — nur durch die neuen Thatsachen, die er gefunden, die neuen Methoden, Mittel und Wege, deren Anwendung er gelehrt hat. Nicht als ob er der theoretischen Tragweite seiner Beobachtungen sich nicht bewusst gewesen wäre, er spricht sich darüber stets klar aus. Aber neue Theorien, die ein grösseres Gebiet der Chemie erklärend umfassten, hat er niemals aufgestellt. Zum Theil mag dies darin seinen Grund haben, dass seine ersten Studienjahre gerade in die Zeit fielen, in der entgegengesetzte Ansichten heftig auf einander platzten, sodass sein Lehrer Liebig wieder und wieder auf die ephemere Natur und beschränkte Bedeutung theoretischer Vorstellungen hinzuweisen für nöthig erachtete. Als er seine Arbeit über

die Metamorphosen des Indigo zu einer Preisbewerbung der Société de Pharmacie einreichte, setzte er ihr das Motto vor, das Burke entnommen ist,

«Facts are to the mind, what food is to the body».

Hauptsächlich aber ist diese Eigenart der wissenschaftlichen Leistung durch die besondere Art der Begabung begründet.

Es ist ein müßiger Streit, was wichtiger sei für die Entwicklung der Wissenschaft, Thatsache oder Erklärung; beides muss zusammenkommen; aber nur selten ist der umfassende kritische Verstand des Theoretikers mit der Phantasie des Entdeckers in einer Person verbunden, wie in Gay Lussac, Berzelius, Liebig, die in beiden Richtungen gleich ausgezeichnet waren. In der Regel liegt die Begabung entweder nach der einen oder nach der anderen Seite. In Kekulé bewundern wir den Scharfsinn des Kritikers, in Hofmann den des Experimentators.

Angesichts der erstaunlichen Summe seiner wissenschaftlichen Leistungen muss es auffallen, dass Hofmann erst verhältnissmässig spät und mehr durch zufällige äussere Umstände, als durch inneren Trieb, der Chemie zugeführt wurde.

Frühreif scheint der junge Wilhelm überhaupt nicht gewesen zu sein; im Giessener Gymnasium konnte er nicht recht mitkommen, er wurde daher einem Pfarrer in Melbach in der Wetterau zur Erziehung übergeben.

In einer lateinisch verfassten Epistel meldet er unter dem 24. December 1833 seinem Bruder Fritz, dass er am Giessener Gymnasium ein Examen bestanden habe und in die Unter-Prima aufgenommen sei. Das Lateinisch lässt zu wünschen übrig; an der Lundsenschule Pforta hätte es vielleicht die Erwägung einer Rückwärtsversetzung veranlasst. Nachmals hat sich Hofmann durch grosse Sprachgewandtheit ausgezeichnet. Sein mustergültiges Englisch wird selbst von Engländern gerühmt. Auch Französisch und Italienisch beherrschte er derart, dass er öffentlich in diesen Sprachen zu reden nicht zu scheuen brauchte. Bei einem Bankett gelegentlich der Londoner Ausstellung 1862 toastete er in den vier verschiedenen Sprachen.

Im November 1836 wurde Hofmann in Giessen als stud. jur. immatriculirt.

Wer aus gebildeten Ständen damals nicht recht wusste, was er werden solle, studirte die Rechte, um demaleinst als Staatsdiener eine zwar bescheidene, aber angesehene und mit Arbeit nicht überladene Stellung zu finden. Es ist wohl dem Einfluss seines Schwagers, des nachmaligen Professors der Physik, Heinr. Buff, zuzuschreiben, dass der junge Studio schon in den ersten Semestern auch mathematische und physikalische Vorlesungen hörte.

Nun war damals Liebig auf der Höhe seines Ruhmes angelangt und die Zahl seiner Schüler mehrte sich von Jahr zu Jahr, sodass das kleine Laboratorium sie nicht mehr zu fassen vermag. Liebig trachtet daher nach einer Vergrößerung seines Laboratoriums, deren Plan mit dem Baumeister, dem Vater unseres August Wilhelm, dem grossherzoglichen Kammerrath und Provinzialbaumeister Joh. Phil. Hofmann, wiederholt besprochen wird. Bei der fascinirenden Persönlichkeit Liebig's kann es nicht Wunder nehmen, dass sich etwas von dessen leidenschaftlicher Begeisterung für seine Wissenschaft auf den sehr intelligenten und hochgebildeten Baumeister, der täglich mit ihm verkehrte, übertrug; dieser hat dann wieder seinen Sohn, unseren August Wilhelm, inficirt. So wurde Hofmann veranlasst, von der vorherigen Richtung seiner Studien ablenkend, sich mit der damals neu aufgetauchten, merkwürdigen Wissenschaft bekannt zu machen und, einmal in den Zauberkreis der Liebig-Schule eingetreten, sich ganz der Chemie zu widmen.

Liebig citirt in der autobiographischen Skizze, die in den Berichten unserer Gesellschaft veröffentlicht ist, das Wort Lessing's, dass das Talent wesentlich Wille und Arbeit sei, und, fährt er fort, ich bin sehr geneigt, ihm beizustimmen.

Besser als auf Liebig, der schon als Knabe sein ganzes Dichten und Trachten der Chemie zugewendet hatte, also in einem Alter, wo Wille und Arbeit, wenn sie überhaupt in Betracht kommen, jedenfalls hinter der natürlichen Neigung und Begabung weit zurückstehen — besser als auf Liebig, passt Lessing's Wort auf unseren August Wilhelm: Energie des Willens, eiserner Fleiss bilden die wesentlichste Grundlage seiner immensen Leistungen.

Zur vollen Entfaltung dieser Eigenschaften trug nicht wenig ein gewaltiger, in früheren Jahren kaum zu sättigender Ehrgeiz bei, der in späterer Zeit allmählich zurücktritt, sodass das lebenswürdige Wesen Hofmann's mehr und mehr zum Vorwalten kommt.

Trotz dieses Ehrgeizes, trotz durchdringenden Scharfsinnes und allzeit schlagfertigen Witzes ist in Hofmann's Wesen eine gewisse Kindlichkeit unverkennbar. Sie ist es, die seinem ungetrübten Frohsinn, seinem frischen Wagemuth, seinem steten Vertrauen in die Zukunft zu Grunde liegt und auch für seine ungemaine Liebenswürdigkeit die wesentliche Unterlage bildet; sie tritt auch in seiner treuen Anhänglichkeit an Familie und Freunde hervor.

Die Briefe an seine Mutter sind voll inniger Zärtlichkeit; an dem älteren Bruder Fritz hängt er mit Liebe und Verehrung, und eine lange Reihe von Briefen zeigt, dass jede wichtige Lebensbegebenheit diesem in erster Linie gemeldet wird.

Mit vielen der talentvollen jungen Gelehrten, deren eine grosse Zahl anfangs der vierziger Jahre unter Liebig's Auspicien in Giessen studirte, hatte der jugendliche Hofmann innige Freundschaft geschlossen; diese Beziehungen der Freundschaft wurden von Hofmann bis zu seinem oder der Freunde Tod auf das Eifrigste cultivirt.

So manchem dieser Genossen der Jugend hat er eines der Gedenkblätter gewidmet, die ebenso durch die Wärme der freundschaftlichen Gesinnung und die klare, durchsichtige Darlegung der wissenschaftlichen Leistungen, wie durch bezaubernde Lebendigkeit und Anmuth des Vortrages unser Interesse fesseln.

Ich habe Hofmann zum letzten Male gesehen Anfang Mai 1892, zwei Tage vor seinem Tode. Er war am Vormittag von einer Ferienreise nach Italien zurückgekommen und, obwohl er die Reise von Rom bis Berlin in einer Tour zurückgelegt hatte, fand ich ihn munter und lebhaft wie immer, man merkte ihm nicht eine Spur von Ermüdung an. Erinnerungen aus der Londoner Zeit wurden aufgefrischt, und wir plauderten bis Mitternacht, wobei ich allerdings mehr den zuhörenden Theil bildete. Nach Hause zurückgekehrt, referirte ich: »Hofmann ist die Verkörperung ewiger Jugend«. Den Tag darauf brachte die Zeitung die Nachricht von seinem plötzlichen Ende.

Schon im zweiten Jahre seiner Thätigkeit in Berlin regt Hofmann die Gründung der chemischen Gesellschaft an, die unter seiner Leitung sich rasch zum grössten und angesehensten chemischen Verein der Welt entwickelt hat. Die Berichte dieser unserer Gesellschaft enthalten eine Fülle chemischer Literatur, wie keine andere Zeitschrift unseres Faches; man darf kühnlich sagen, dass die »Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft« jedem Fachgenossen unentbehrlich geworden sind. Die Deutsche chemische Gesellschaft hat jetzt in diesem, dem Andenken ihres Gründers geweihten Palaste eine bleibende Wohnstätte gefunden, und wir leben der frohen Zuversicht, dass sie sich hier weiter entwickeln wird im Sinne und Geiste ihres unvergesslichen Stifters.

**A. v. Baeyer:
Zur Geschichte der Indigo-Synthese.**

(Vortrag, gehalten in der Festsitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft
am 20. October 1900.)

Vom Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft bin ich aufgefordert worden, in der heutigen Festsitzung die Geschichte der Indigo-Synthese zu schildern.

Indem ich zu dieser Aufgabe übergehe, muss ich bemerken, dass ich schon vor 20 Jahren eine Geschichte meiner Indigoarbeiten veröffentlicht habe. Da diese aber nur drei Druckseiten umfasst und nach vielen Richtungen hin der Ergänzung bedarf, habe ich kein Bedenken getragen, dem mir gewordenen ehrenvollen Auftrag nachzukommen. Um indessen den Zeilen, die ich damals, mitten in der Arbeit stehend, geschrieben, und denen daher ein gewisser historischer Werth zukommt, ihr Recht angedeihen zu lassen, werde ich sie wörtlich wiederholen und an geeigneter Stelle in den Vortrag einflechten. Ich schrieb damals¹⁾ Folgendes:

«Nachdem durch die Entdeckung einer leicht auszuführenden Synthese des Indigoblaus (aus Isatinchlorid) in der Geschichte dieses Farbstoffes ein bedeutungsvoller Abschnitt eingetreten ist, sei es mir erlaubt, einen kurzen Rückblick auf den Gang meiner Untersuchungen, welche zu diesem Ziele geführt haben, zu werfen. Da das Resultat dieser Arbeiten in vielen, zerstreuten und oft scheinbar nicht zusammenhängenden Notizen niedergelegt ist, so darf ich hoffen, meinen Fachgenossen einen Dienst zu erweisen, wenn ich einerseits zeige, dass die Entdeckung des künstlichen Indigos die Frucht einer langen Reihe systematischer und innig mit einander verbundener Experimentaluntersuchungen ist, und andererseits das Gebiet etwas genauer bezeichne, auf welchem ich augenblicklich auf Grund der von mir und meinen Schülern aufgefundenen Thatsachen beschäftigt bin.»

Die merkwürdigen Eigenschaften des Indigos haben die Chemiker schon frühzeitig veranlasst, sich mit ihm zu beschäftigen, und es sind eine ganze Reihe wichtiger Benzol-Verbindungen zum ersten Mal aus

¹⁾ Diese Berichte 13, 2254.

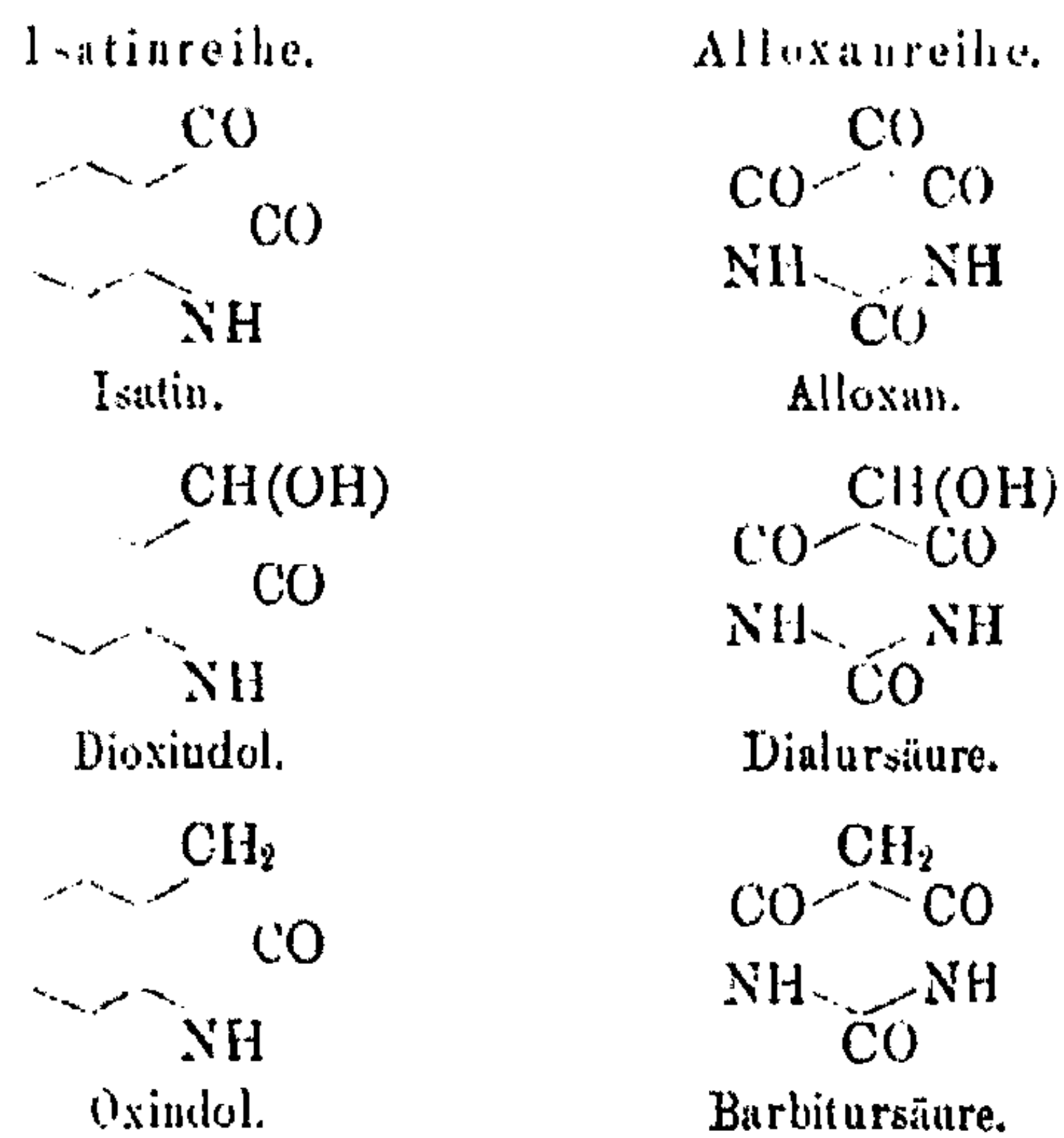
dem Indigo dargestellt worden. Das Anilin, welches der Apotheker Unverdorben im Jahre 1826 durch trockne Destillation des Indigos erhalten, verknüpft die Geschichte dieses Farbstoffes mit einer der schönsten und fruchtbarsten Arbeiten des Mannes, dessen Andenken wir heute feiern. Die im Jahre 1841 von Fritzsche entdeckte Anthranilsäure ist lange unbeachtet geblieben, bis sie ein halbes Jahrhundert später in Folge der Heumann'schen Indigosynthese die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in den Stand gesetzt hat, in erfolgreiche Concurrenz mit dem Naturproduct zu treten. Das zuerst aus dem Indigo dargestellte Indol hat durch seine Bildung im thierischen Organismus für die physiologische Chemie eine grosse Bedeutung gewonnen. Das von Erdmann und Laurent gleichzeitig aufgefundene Isatin gab Hofmann durch Schmelzen mit Kali Anilin und setzte ihn so in den Stand, die einfach und zweifach gechlorten und gebromten Aniline darzustellen. Es bildete schliesslich den Ausgangspunkt für meine Indigoarbeiten. In der angeführten Abhandlung heisst es nun weiter:

«Die erste Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, war die Eliminirung des Sauerstoffs im Isatin, und es ist bekannt, wie dieselbe in den Jahren 1865 und 1866 durch Ueberführung des Isatins in Dioxindol, Oxindol und Indol gelöst wurde. Der beinahe übergrosse Aufwand von Zeit und Arbeit, den die Auffindung der zu dem letzteren Zweck nothwendigen Zinkstaubmethode gekostet hatte, wurde übrigens schon 1868 durch die in meinem Laboratorium von meinem damaligen Assistenten Dr. Graebe und dem Practicanten Dr. Lieberman auf Grund derselben gemachten Entdeckung des künstlichen Alizarins belohnt.»

Meine Arbeiten über das Isatin sind ursprünglich von den Harnsäureuntersuchungen ausgegangen. Die Veranlassung zu den Letzteren hat Adolf Schlieper¹⁾ gegeben, welcher mich im Jahre 1860 aufforderte, seine 15 Jahre früher im Liebig'schen Laboratorium ausgeführten Arbeiten weiter fortzusetzen. Unter den Präparaten, welche er mir einhändigte, befand sich eine kleine Menge Hydurilsäure, die er zufällig erhalten hatte, als das syrupöse, Dialursäure enthaltende, Einwirkungsproduct von Salpetersäure auf Harnsäure längere Zeit auf dem heissen Sandbade gestanden hatte. Ich versuchte diese Bedingungen nachzuahmen, erhitzte Dialursäure mit Glycerin und erhielt in der That Hydurilsäure, eine alloxantinartige Verbindung von Dialursäure mit Barbitursäure, welche mich zur Entdeckung der Letzteren — des Malonylharnstoffes — führte. Als ich mich nun eines Tages mit den Eigenschaften des Isatins beschäftigte, fiel mir die grosse Aehnlichkeit desselben mit dem Alloxan auf. Die Reduction des-

¹⁾ Ann. d. Chem. 55, 251: 56, 1.

gelben, die um das Jahr 1840 von Laurent und Erdmann studirt wurde, war zwar gleich im ersten Stadium bei einem alloxantinartigen Derivat, dem Isathyd. stecken geblieben, da die anderen, von jenen Autoren entdeckten Verbindungen, wie Indin, Hydrindin u. s. w., nur complicirte Condensationsproducte sind; indessen stand zu hoffen, dass die leitenden Gedanken, welche mich durch das uferlose Meer complicirter Harnsäurederivate zu dem Malonylharnstoff geführt, auch bei dem Isatin gute Dienste leisten würden. Diese Erwartung wurde auch erfüllt, als ich 1865 mit meinem Schüler, dem früheren Apotheker C. A. Knop, die Untersuchung des Isatins in Angriff nahm¹⁾. Durch successive Behandlung des Isatins mit Natriumamalgam und mit Zinn und Salzsäure erhielten wir das der Dialursäure entsprechende Dioxindol und schliesslich das der Barbitursäure entsprechende Endglied der Reihe, das Oxindol.



Die in dieser Tabelle gegebenen Formeln der Alloxanderivate sind meiner Harnsäurearbeit entnommen und noch heute gültig; an der Erkenntniss, dass die Isatinderivate ganz analog zusammengesetzt sind, hinderte mich aber ein Gedanke, der mir während der Arbeit aufgestossen war. Das phenolartige Verhalten des Oxindols hatte mich nämlich darauf geführt, das Letztere als das Phenol eines naphthalinähnlichen Körpers zu betrachten, dem ich in hypothetischer Weise die Formel



zuschrieb und den Namen »Indol« beilegte.

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 1.

Gleich nach Beendigung der Arbeit mit Knop machte ich mich nun daran, dieses hypothetische Indol aufzusuchen, dessen Eigenschaften höchst wunderbar sein mussten, eben so wunderbar wie die des Indigos, der durch sein absonderliches Verhalten und seinen eigenthümlichen Geruch meine Phantasie schon im Knabenalter beschäftigt hatte. Nie werde ich vergessen, mit welchem Entzücken ich ein Stück Indigo in der Hand hielt, das ich mir für ein zum dreizehnten Geburtstag geschenktes Zweithalerstück kaufte, und mit welcher Andacht ich die Dülte des Orthonitrophenols einsog, als ich daraus nach einer Wöhler's Grundriss der organischen Chemie entnommenen Vorschrift das erste Isatin bereitete.

Um diese Muttersubstanz des Indigos aufzufinden, ging ich vom Oxindol aus, welches nur noch ein Sauerstoffatom enthält und sich phenolartig verhält. Es war damit das Problem der Indoldarstellung auf die Reduction des Phenols zu Benzol zurückgeführt, was praktisch aber keinen Nutzen brachte, da man diese theoretisch so einfache Aufgabe auch nur auf Umwegen lösen konnte, welche bei dem leicht verharzenden Oxindol nicht gangbar waren. Nach halbjähriger vergeblicher Bemühung klagte ich meinem Collegen Stahl Schmidt, der damals an der Gewerbe-Academie technische Chemie vortrug, mein Leid und erfuhr von ihm, dass man den früher nur als Anstrichfarbe verwendeten Zinkstaub seit einiger Zeit in der Technik als Reductionsmittel benutze¹⁾. Sofort wurde der Versuch angestellt, aber das Oxindol widerstand allen Bemühungen, bis ich es in meiner Verzweiflung mit dem Zinkstaub in einem Verbrennungsrohr beinahe bis zum Glühen erhitzte. Da hatte ich endlich²⁾ die Muttersubstanz des Indigos in Händen und empfand eine Freude, wie sie wohl auch Emil Fischer gehabt haben mag, als er nach 15-jähriger Arbeit das Purin, die Muttersubstanz der Harnsäure, auffand.

In der Uebersicht von 1880 heisst es nun weiter:

Meine Anstrengungen waren von nun an darauf gerichtet, eine leichtere Darstellungsmethode für das Indol aufzufinden, da dieser Körper damals von mir als die Muttersubstanz der Indigogruppe angesehen wurde. Im Jahre 1868³⁾ wurde eine directe Darstellung desselben aus dem Indigoblau mittels Zinkstaub aufgefunden, 1869⁴⁾ eine synthetische Bildung aus der Nitrozimmtsäure und deren Reductionsproducten⁵⁾. In der letzteren Abhandlung befindet

¹⁾ Zum Beispiel: A. Kremer, Reduction des Nitrobenzols mit Zinkstaub. *Dingl. polytechn. Journ.* 169, 377 (1863).

²⁾ *Berl. Acad.-Ber.* 1866, 527. *Ann. d. Chem.* 140, 225.

³⁾ *Diese Berichte* 1, 17. ⁴⁾ *Diese Berichte* 2, 679.

⁵⁾ 1872 bestätigten Beilstein und Kuhlberg diese Beobachtung unter Anwendung von reiner Orthonitrozimmtsäure. *Ann. d. Chem.* 163, 141.

sich folgende Stelle, welche ich wörtlich wiederholen will, weil sie das Programm meiner Indigoarbeiten bis auf den heutigen Tag enthält:

»Wenn man das Indol auf synthetischem Wege darstellen will, so muss man nach obiger Formel in das Benzol eine zweigliedrige Kohlenstoffkette und ein Stickstoffatom einführen und dann beide verbinden. Die hierzu nöthigen Bedingungen finden sich in der Nitrozimmtsäure verwirklicht, wenn man sich Kohlensäure und den Sauerstoff der Nitrogruppe wegdenkt. Und in der That liefert, wie wir gefunden haben, Nitrozimmtsäure beim Schmelzen mit Kali¹⁾ Indol.«

Die Darstellung von Indol direct aus Indigoblau war insofern von Wichtigkeit, als sie zeigte, dass das Indol seine Entstehung nicht dem Uebergang vom Indigo in Isatin verdankt, sondern schon in irgend einer noch unbekanntem Form dem Farbstoff zu Grunde liegt. Es war diese Abhandlung die erste, welche in unserer Gesellschaft zum Vortrag kam. Darauf folgten in den beiden nächsten Jahren noch die mit Kümmerling gemeinschaftlich veröffentlichten Mittheilungen über die Synthese des Indols aus Orthonitrozimmtsäure und die Ueberführung des Isatins in Indigo, worauf ich die Indigoarbeiten 8 Jahre ruhen liess. Der Grund für diese lange Unterbrechung war eine im Jahre 1869 erfolgte Publication Kekulé's, in der er Versuche zur synthetischen Darstellung des Isatins ankündigte. Als diese nach 8 Jahren zu keinem Ergebniss geführt hatten, nahm ich sie selber auf und veröffentlichte darauf von 1878 bis 1884 theils allein, theils mit meinen Schülern, eine grosse Reihe von Abhandlungen über dieses Gebiet.

Bei der Kürze der mir zu Gebot stehenden Zeit werde ich heute die Geschichte der Indigoarbeiten, namentlich in Bezug auf die Darstellung des Farbstoffes, nur bis zum Jahre 1880, das heisst bis zur Entdeckung der Indigodarstellung aus Zimmtsäure, führen.

Das immerhin noch recht umfangreiche Material habe ich der Uebersichtlichkeit halber nicht chronologisch, sondern nach den wichtigsten in Frage kommenden Substanzen: — Indol — Isatin — Indigo — geordnet.

Es empfiehlt sich diese Behandlung des Stoffes um so mehr, als sich die Gedanken, welche bei der Bearbeitung der Indigochemie auftauchten, bald auch auf anderen Gebieten fruchtbar erwiesen und nicht unwesentlich zu den Fortschritten der allgemeinen organischen Chemie beigetragen haben.

¹⁾ Unter Zusatz von Eisenfeile oder Zinkstaub.

So hat das Studium des Indols die Lehre von der Ringschliessung, das des Isatins die Lehre von der desmotropen Isomerie mitbegründen helfen; so sind aus den Arbeiten über Indigo eine ganze Reihe neuer Methoden hervorgegangen, welche später eine nützliche Anwendung gefunden haben.

Zur Geschichte des Indols.

Noch ehe das Indol entdeckt war, hatte ich demselben die Formel



in hypothetischer Weise gegeben¹⁾.

Als ich die Substanz in Händen hatte²⁾ fiel mir die Aehnlichkeit ihres Verhaltens mit dem des Pyrrols auf, das dieselbe Zusammensetzung wie der Nebenring im Indol besitzt, und ich versuchte daher mit meinem damaligen Schüler Lubawin die Constitution des Pyrrols zu ermitteln³⁾.

Wir entdeckten das Pyrrolkalium, und ich leitete daraus die noch heute gültigen Formeln für das Pyrrol, Indol und Furfuran ab⁴⁾. Meine im Jahre 1869 mit Emmerling ausgeführte Synthese des Indols wurde indessen von den Zeitgenossen anders gedeutet. Kekulé⁵⁾ hielt es für Amidophenylacetylen, Emmerling und Engler⁶⁾ für ein Hydrazoderivat mit der verdoppelten Formel, eine Meinung, der sich auch Nencki anschloss, bis er erst im Jahre 1875 durch die Bestimmung der Dampfdichte den experimentellen Beweis lieferte, dass die von mir aufgestellte Formel die richtige ist⁷⁾.

Bis zum Jahre 1879 konnte man das Indol nur durch Anwendung hoher Temperaturen — Zinkstaubmethode, Bildung von Indol beim Durchleiten von Aethylanilindämpfen durch glühende Röhren⁸⁾ — oder, nach den umfangreichen Untersuchungen von Nencki u. A., aus Eiweissstoffen darstellen. Da fand ich⁹⁾ eine Methode, welche gestattet, dasselbe auf nassem Wege zu erhalten, und die äusserst fruchtbar geworden ist.

Nachdem das Isatin durch Behandlung mit Fünffachchlorphosphor in Isatinchlorid und dieses durch Reduction in Indigblau übergeführt war, lag es nahe, denselben Versuch mit dem Oxindol anzustellen. Die erstere Reaction gelang leicht, wenn auch wegen der chlorirenden Eigenschaften des Chlorphosphors anstatt des erwarteten Monochlor-

¹⁾ Ann. d. Chem. 140, 6 (1866).

²⁾ Ann. d. Chem. 140, 295, Spl. 7, 56.

³⁾ Diese Berichte 2, 99.

⁴⁾ Diese Berichte 3, 517.

⁵⁾ Diese Berichte 2, 748.

⁶⁾ Diese Berichte 3, 891.

⁷⁾ Diese Berichte 8, 1517.

⁸⁾ Baeyer und Caro, diese Berichte 10, 692, 1262.

⁹⁾ Diese Berichte 12, 456.

ein Dichlor-Indol entstand. Der Ersatz des Chlors durch Wasserstoff machte indessen die grössten Schwierigkeiten, er gelang wegen Verharzung weder mit Zinkstaub noch mit Jodwasserstoff, während Natriumamalgam, sowie Natrium in ätherischer oder alkoholischer Flüssigkeit das Chlor nicht angriffen. Ich erhitzte nun die alkoholische oder besser noch die amylalkoholische Lösung zum Sieden, trug Natriumstücke ein und erzielte so die gewünschte Wirkung. Im Jahre darauf hat Wischnegradski, wie aus einem kurzen Referat über die 6. Versammlung russischer Naturforscher in Petersburg, von Georg Wagner¹⁾ hervorgeht, diese Methode benutzt, um Aethylpyridin zu hydriren.

Ladenburg²⁾ hat später diese Anwendung meiner Methode weiter ausgearbeitet und den Anspruch erhoben, als Autor derselben zu gelten, meiner Ansicht nach nicht mit Recht.

Die eben beschriebene Darstellung des Indols führte dann zu der Synthese des Chinolins aus der Zimmtsäure, und enthüllte somit völlig den Zusammenhang zwischen Indol und Chinolin. Zu gleicher Zeit wurden die Gesetze erkannt, welche den dabei stattfindenden Ringschliessungen zu Grunde liegen. Ich äusserte mich 1880 folgendermaassen über diesen Gegenstand:

»Die Versuche mit dem Oxindol, welches zwei Atome Sauerstoff in der Seitenkette enthält, führten in naturgemässer Weise zu einer gleichen Behandlung der entsprechenden Körper mit drei Atomen Kohlenstoff, des Carbostyrils und des Hydrocarbostyrils. Letzteres lieferte mit Leichtigkeit ein dem zweifach gechlorten Indol entsprechendes zweifach gechlortes Chinolin, welches in das gewöhnliche Chinolin übergeführt wurde³⁾. Bei einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Seitenkette gelang der Schluss des Ringes indessen nicht mehr, und es konnte daher der 1869 aufgestellte und oben citirte Satz in folgender Weise erweitert und vervollständigt werden⁴⁾:

»Durch die Synthese der Körper aus der Indigogruppe und durch die vorstehende Untersuchung ist der Nachweis geliefert, dass die Amidogruppe in der *o*-Stellung sich leicht mit dem zweiten und dem dritten Atom der Seitenkette verbindet, wie es scheint aber nicht mit entfernteren. Zu dem Schlusse dieser Ringe ist das Vorhandensein einer Carboxylgruppe nicht nothwendig; so bildet sich z. B. ein chinolinähnlicher Körper, wenn das dritte Kohlenstoffatom wie beim Phenyläthylmethylketon in der Ketonform vorhanden ist, und man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass in allen Fällen, wo das zweite oder dritte Kohlenstoff-

¹⁾ Diese Berichte 13, 2400. ²⁾ Diese Berichte 27, 78.

³⁾ Diese Berichte 12, 459, 1320. ⁴⁾ Diese Berichte 13, 115.

atom in Form eines Alkohols, eines Aldehydes oder einer Keton-
gruppe vorkommt, innere Anhydride gebildet werden, welche ent-
weder der Indol- oder der Chinolin-Gruppe angehören.«

Bei dieser Gelegenheit habe ich, wie ich glaube, zum ersten Mal
ausgesprochen, dass ein Ringschluss nur dann stattfindet, wenn sich
ein fünf- oder sechs-gliedriger Ring bilden kann. Erlenmeyer¹⁾
hat erst einen Monat später eine entsprechende Ansicht über die
Lactonbildung geäußert, indem er eine solche nur bei γ -Oxysäuren
annahm. Die weitere Ausbildung dieses Gedankens führte mich
dann 5 Jahre später²⁾ zur Aufstellung der Spannungstheorie, die also
auch eine Frucht der Indigoarbeiten ist.

In der Uebersicht von 1880 heisst es nun weiter:

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung
wurde dann in einer, ebenso wie die vorige, mit Hrn. Jackson
gemeinschaftlich veröffentlichten Abhandlung³⁾ gegeben, indem ge-
zeigt wurde, dass das Methylketon der *o*-Amidophenyllessigsäure
durch spontane Wasserabspaltung in das Methylketol übergeht,
eine Base von der Zusammensetzung eines methylylirten Indols.
Wenn nun das Keton diese Reaction zeigt, so musste angenommen
werden, dass der Aldehyd Indol oder einen damit isomeren Körper
liefern würde, und es wurden daher Versuche zur Darstellung des
o-Nitrophenylaldehydes eingeleitet. Zunächst gelangte ich zu der
Erkenntniss, dass das Oxystyrol Glaser's identisch ist mit dem
Aldehyd der Phenyllessigsäure⁴⁾, und dass man erwarten konnte, in
derselben Weise von der *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure zu dem
o-Nitrophenyllessigsäurealdehyd zu gelangen, wie dies bei den nicht
nitrirten Verbindungen möglich ist. Sodann gewann ich aber auch
die Ueberzeugung, dass zur synthetischen Darstellung von Indigo,
Isatin und Indol die Zimmtsäure trotz des Verlustes, den man durch
Abspaltung von Kohlensäure erleidet, ein besserer Ausgangspunkt
ist, als die Phenyllessigsäure, sodass die folgenden Versuche (Indigo-
bildung aus Zimmtsäure) eigentlich nichts anderes sind, als die Aus-
führung des 1869 aufgestellten und so lange merkwürdiger Weise
unbeachtet gebliebenen Programmes.

Meine Bemühungen, auf dem angegebenen Wege zum *o*-Nitro-
phenylacetaldehyd zu gelangen, blieben zwar vergeblich, und es ist
bis auf den heutigen Tag noch nicht gelungen, diesen Körper dar-
zustellen, dagegen waren dieselben die unmittelbare Veranlassung zur
Aufindung der Darstellung des künstlichen Indigos aus der *o*-Nitro-
zimmtsäure.

¹⁾ Diese Berichte 13, 305.

²⁾ Diese Berichte 18, 2277.

³⁾ Diese Berichte 13, 187.

⁴⁾ Diese Berichte 13, 306.

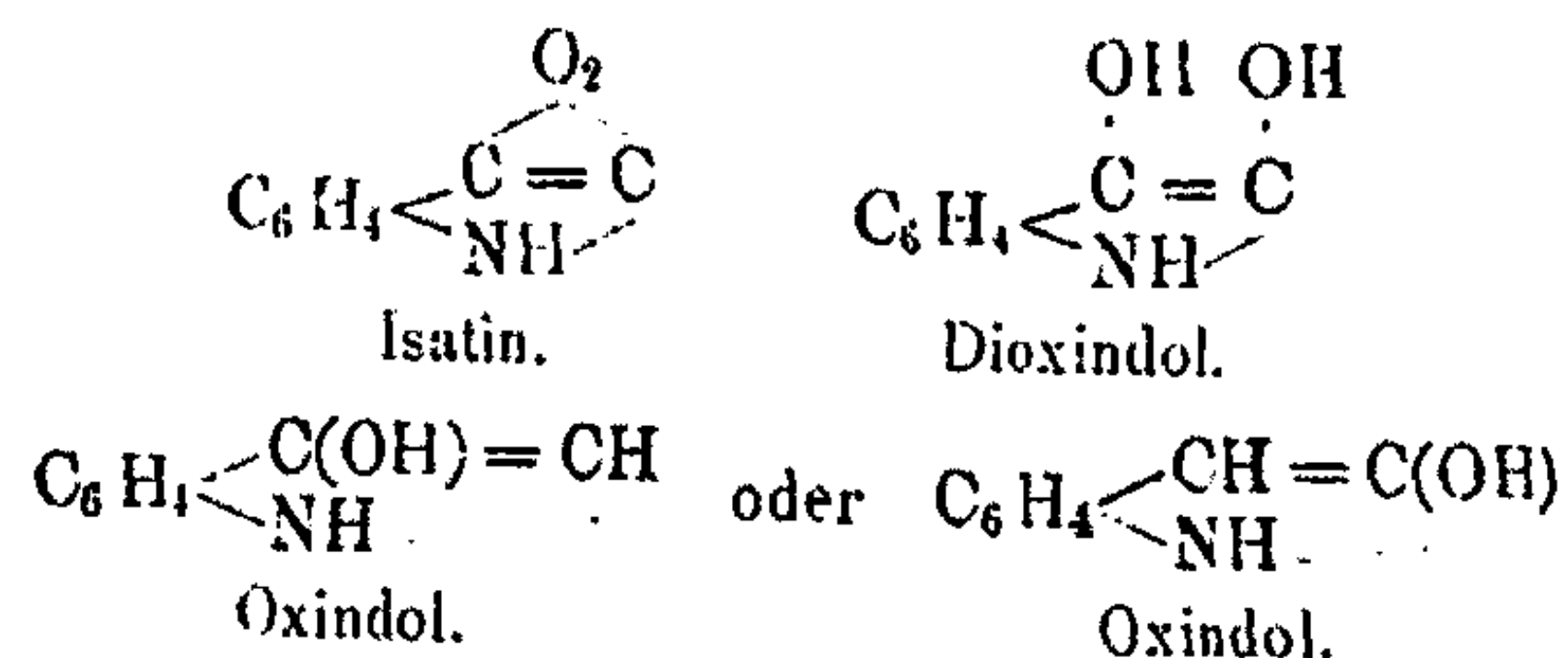
Zur Geschichte des Isatins.

Bis zum Jahre 1869 war ich der einzige Chemiker, der sich nach Laurent und Erdmann mit der Gruppe des Isatins beschäftigt hat. Am Schlusse dieses Jahres betrat Kekulé dieses Gebiet mit einer kurzen Notiz, in der er auf Grund einer neuen Formel des Isatins Versuche zur Synthese desselben ankündigte.

Obgleich sich seine Auffassung des Indols und der Isatingruppe später als unrichtig erwies, hatte er doch in Bezug auf das Isatin und die Isatinsäure das Richtige getroffen und den Weg bezeichnet, auf dem mir später die Synthese dieser Körper gelang.

Um die Grösse der Schwierigkeit zu ermessen, welche damals mit der Aufstellung von Formeln für diese Körperklasse verbunden war, muss man bedenken, dass gerade die zum Verständniss derselben notwendigen Theorien von der Ringschliessung und der Umlagerung erst durch das weitere Studium des Isatins sich entwickelt haben. Das Carbostyryl und das Hydrocarbostyryl galten als isolirt dastehende Verbindungen, und selbst ein so ausgezeichnetem Theoretiker wie Kekulé konnte der Vermuthung Raum geben, dass das durch Reduction des Isatins entstehende Dioxindol ein Aldehyd sei.

Durch die Reduction des Isatins zu Indol war ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass diese Körperklasse aus Oxydationsproducten des Indols besteht. Das Isatin bezeichnete ich wegen seiner chinoiden Eigenschaften als ein *o*-Chinon, obgleich damals noch kein solches bekannt war, und formulirte das Dioxindol und das Oxindol als das dazu gehörige Brenzcatechin und Phenol:

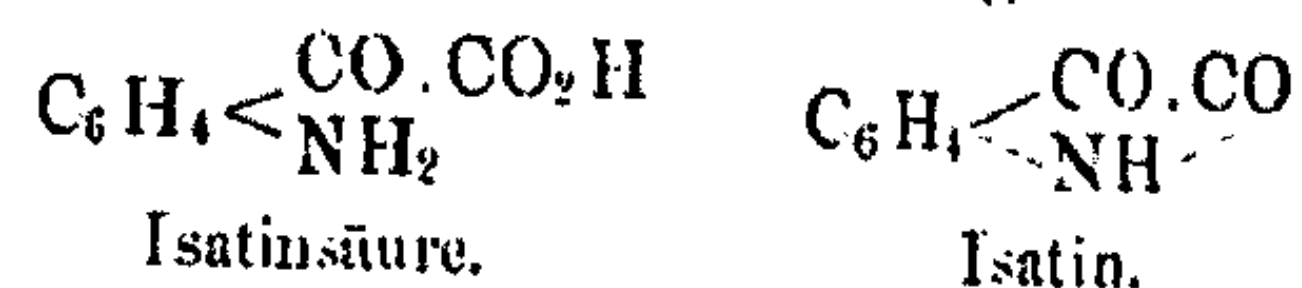


Soweit hatte ich, wie man sieht, vollständig das Richtige getroffen, dagegen war meine Annahme, dass bei dem Uebergange des Isatins in Isatinsäure der Indolring nicht gesprengt wird, unzutreffend.

Kekulé¹⁾ unterwarf unmittelbar darauf meine Ansichten einer Kritik und stellte die Vermuthung auf, das Indol sei ein *o*-Aminophenylacetylen, das Dioxindol ein Aldehyd, die Isatinsäure ein Aminoderivat der noch unbekanntem Benzoylameisensäure und das Isatin das innere Anhydrid dieser Säure.

¹⁾ Diese Berichte 2, 748.

Es gab für diese beiden Substanzen folgende Formeln:



Die Kekulé'sche Isatinformel steht zu der meinigen in demselben Verhältniss wie die erst 1873 von Fittig¹⁾ aufgestellte Diketoneformel der Chinone zu der älteren Superoxydformel Graebe's. Sie ist daher als nahezu identisch damit zu betrachten; ganz neu dagegen war seine Auffassung der Isatinsäure und der Beziehung, in welcher sie zum Isatin steht. Es war hierdurch ein Weg zur Synthese des Isatins angedeutet, worüber sich Kekulé mit folgenden Worten äusserte:

»Ich bin im Begriff Phenyllessigsäure zunächst in Brom- und dann in Nitrobrom-Phenyllessigsäure umzuwandeln. Durch Reduction dieser wird voraussichtlich Orthoamidophenyllessigsäure und gleichzeitig ein dem Carbostyryl entsprechender Körper entstehen. Gelingt es dann, diese so zu oxydiren, dass der Wasserstoff der Seitenkette durch Sauerstoff ersetzt wird, so sollten Isatinsäure und Isatin gebildet werden.«

Kekulé wollte durch die Einführung des Broms die Nitrogruppe in die Orthostellung dirigiren, aber sein Schüler Bedson²⁾ kam mit der Ausführung dieses Programmes nicht zu Stande. Ebenso gelang es Wachendorf³⁾ nicht, die gesuchte Orthonitrophenyllessigsäure zu erhalten. Letzterer sagt über diese, im Bonner Laboratorium angestellten Versuche:

»Aus diesem Grunde war meine Aufmerksamkeit in erster Linie auf die synthetische Darstellung der Orthonitrophenyllessigsäure gerichtet. Nach Radziszewski⁴⁾ entsteht diese Säure als Nebenproduct beim Nitriren der Phenyllessigsäure, aber in so geringer Menge, dass sich seine Methode praktisch kaum verwerthen lassen dürfte. Andererseits hat Kekulé Versuche zur Synthese der Orthonitrophenyllessigsäure gemacht, deren Gedankengang früher schon veröffentlicht ist. Auch diese Versuche haben die erheblichen Schwierigkeiten, die Nitrogruppe in die Orthostellung einzuführen, noch nicht überwunden.«

Nachdem so 8 Jahre nach der ersten Publication Kekulé's verstrichen waren, ohne dass es ihm und seinen Schülern gelungen war, ein Resultat zu erzielen, hielt ich mich für berechtigt, selbst die Richtigkeit seines Gedankenganges zu prüfen. Ich sagte mir, dass, wenn das Isatin wirklich das Anhydrid der Isatinsäure ist, möglicher Weise auch die Reductionsproducte des Isatins in derselben Beziehung

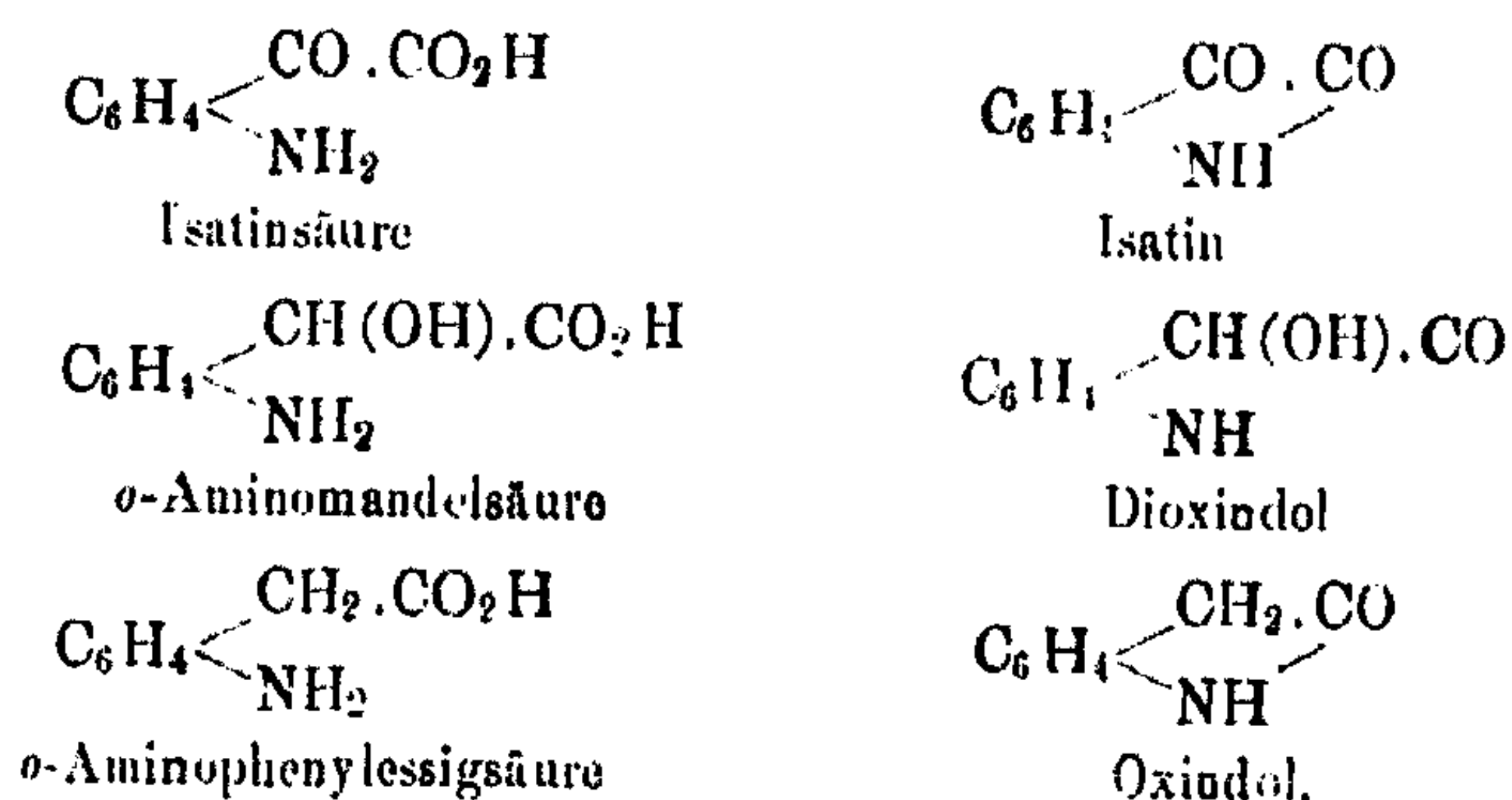
¹⁾ Ann. d. Chem. 166, 381.

²⁾ Diese Berichte 10, 530, 1657.

³⁾ Ann. d. Chem. 185, 259 (1877).

⁴⁾ Diese Berichte 2, 207; 3, 648.

zu den Reductionsproducten der Isatinsäure stehen könnten, wie folgende Formeln zeigen:



Die experimentelle Prüfung dieser Frage wurde in Gemeinschaft mit Suida¹⁾ in Angriff genommen.

Da die Isatinsäure nur in alkalischer Lösung beständig ist und in dieser nicht reducirt werden konnte, wurde der Kunstgriff gebraucht, das Isatin zuerst zu acetyliren, und dann die daraus gewonnene, auch in saurer Lösung beständige Acetylisatinsäure in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam zu reduciren. Da so Acetylhydrindinsäure²⁾ und daraus durch weitere Reduction Oxindol gewonnen wurde, war die Richtigkeit der erweiterten Kekulé'schen Auffassung bewiesen, und es konnte nun zur Ausführung des von Kekulé aufgestellten Programmes für die Synthese des Isatins geschritten werden. Es fehlte nur noch die Orthonitrophenyllessigsäure. Einem von Kekulé nicht beachteten Winke Radziszewski's, der angegeben, dass die Orthonitrosäure bei höherer Temperatur in reichlicherer Menge entsteht, folgend, nitrirte ich bei Wasserbadtemperatur und erhielt die so lange vergeblich gesuchte Substanz in befriedigender Ausbeute. Die Reduction lieferte, wie nach den Vorarbeiten zu erwarten stand, synthetisches Oxindol³⁾, welches durch Oxydation des daraus bereiteten Amido-oxindols leicht in Isatin übergeführt werden konnte. So wurde am 6. Juni 1878 von mir das erste synthetische Isatin dargestellt, und damit die 1870 aufgefundene Ueberführung des Isatins in Indigo zu einer vollständigen Synthese des Farbstoffes erweitert⁴⁾.

Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Kekulé'schen Isatinsäureformel brachten 1879 Claisen und Shadwell durch Synthese der Säure aus dem Cyanid der Orthonitrobenzoësäure⁵⁾. Claisen⁶⁾ hatte diese Versuche schon zwei Jahre früher mit den Worten in Aussicht gestellt:

¹⁾ Diese Berichte 11, 584; 12, 1326. ²⁾ Acetylorthoaminomandelsäure.

³⁾ Diese Berichte 11, 582.

⁴⁾ Diese Berichte 11, 1228.

⁵⁾ Diese Berichte 12, 350.

⁶⁾ Diese Berichte 10, 431.

»Von weiterem Interesse dürfte dann auch der Versuch sein, von der Orthonitrobenzoesäure ausgehend, vermittelst des Orthonitrobenzoylcyanids zu jener orthoamidirten Phenylglyoxalsäure zu gelangen, als deren inneres Amid Kekulé bekanntlich das Isatin auffasst.»

Meine eigenen Arbeiten wurden in demselben Jahre weiter fortgesetzt und führten¹⁾ zunächst zu einem neuen Reductionsproduct des Isatins, dem Hydroisatin. Die Lösung des Isatins und auch die des Acetylisatins in Eisessig wird durch Zinkstaub entfärbt, Wasser fällt daraus eine weisse Substanz, die an der Luft wieder schnell in Isatin übergeht. Kocht man dagegen eine mit wenig Salzsäure versetzte wässrige Lösung des Isatins mit Zinkstaub, so tritt nach kurzer Zeit dauernde Entfärbung unter Bildung von Dioxindol ein. Das Hydroisatin ist daher als das erste Reductionsproduct des Isatins zu betrachten.

Ueber die Constitution desselben äusserte ich mich damals folgendermaassen:

»Sucht man die Entstehung des Hydroisatins nach der Kekulé'schen Formel zu erklären, so stösst man auf bedeutende Schwierigkeiten. Sehr leicht ist dieselbe aber nach meiner Isatinformel zu deuten, da sie dem Uebergange des Chinons in das Hydrochinon entsprechen würde.«



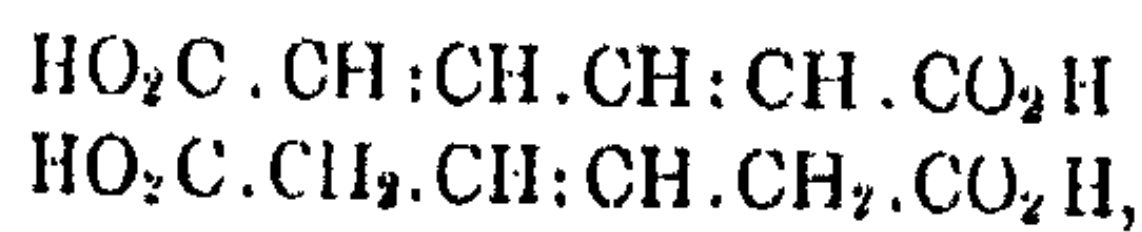
Diese Schwierigkeit fällt allerdings fort, wenn man unter Beibehaltung der Ansicht, dass das Isatin sich wie ein Orthochinon verhält, die schon 1875 von Fittig²⁾ ausgesprochen Theorie adoptirt, dass diese Substanzen Orthodiketone sind, und dass also der Uebergang des Kekulé'schen Isatins in mein Hydroisatin ganz der Reduction des Phenanthrenchinons zu Dioxypheanthren entspricht. Die Diketonformel der Chinone war aber damals, wie man hieraus sieht, noch nicht allgemein angenommen, was seinen Grund darin hat, dass die Reduction der Orthodiketone zu Brenzcatechin-ähnlichen Phenolen viel besser durch die ältere Graebe'sche Auffassung der Chinone erklärt werden konnte. Bei Annahme der Diketonformel war nämlich nicht verständlich, dass beide Sauerstoffatome gleichzeitig unter Bildung einer doppelten Bindung, die vorher nicht existirt hatte, reducirt werden; man musste eine Specialhypothese zu Hülfe nehmen, nach welcher die beiden Ketonsauerstoffe in der Ortho- und in der Para-Stellung sich in der bezeichneten Weise beeinflussen.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1309.

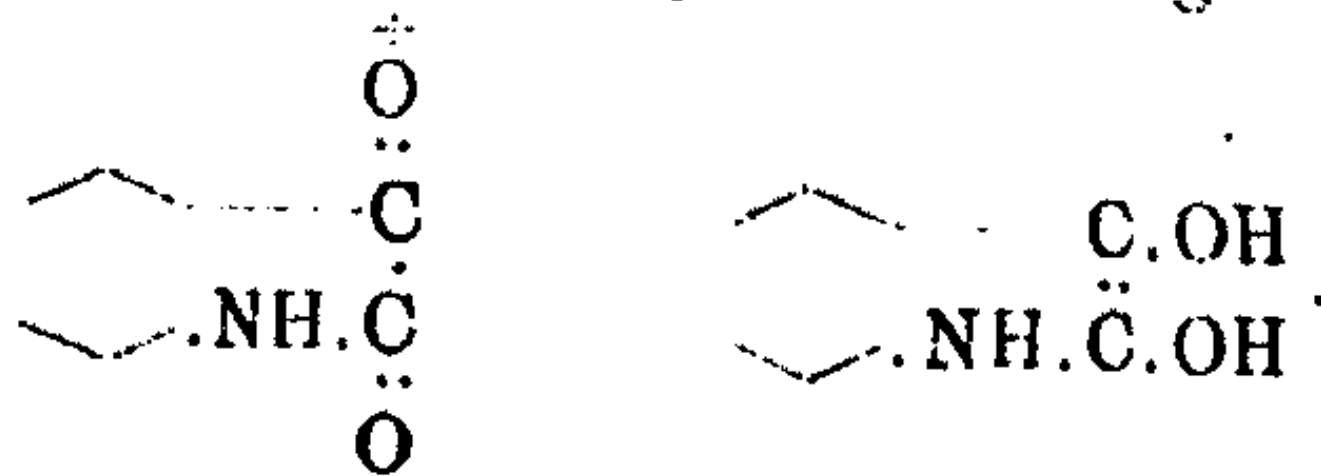
²⁾ Ann. d. Chem. 180, 23.

Das Verdienst, diese Specialhypothese auf ein allgemeines Gesetz zurückgeführt zu haben, gebührt Johannes Thiele. Da seine erst im vorigen Jahre veröffentlichte Theorie der ungesättigten Verbindungen¹⁾ noch so neu ist, sei es mir gestattet, die Grundzüge derselben, sowie ihre Anwendung auf die Erklärung der Natur des Isatins hier vorzuführen.

Ich hatte im Verein mit Rupe die Beobachtung gemacht, dass bei der Reduction der Muconsäure die beiden addirten Wasserstoffatome sich an die äusseren Enden der inneren Kohlenwasserstoffkette anlagern, während in der Mitte eine neue doppelte Bindung gebildet wird:



und hierfür die Erklärung gegeben, dass dieser sonderbare Umstand durch die Anziehung der Carboxyle auf die Wasserstoffatome herbeigeführt wird. Thiele zeigte darauf, dass die Anwesenheit der Carboxyle für das Eintreten solcher Additionen in der 1.4-Stellung nicht maassgebend ist, und die Addition von Wasserstoff oder Brom auch bei Abwesenheit der Carboxyle in der 1.4-Stellung erfolgt. Er stellte die Hypothese auf, dass zwei unmittelbar mit einander verbundene doppelte Bindungen nicht mehr ihren gewöhnlichen Charakter behalten, sondern ein eigenthümliches Gebilde vorstellen, welches eigentlich durch ein neues Symbol bezeichnet werden müsse. Ein Paar doppelter Bindungen sei einem Magneten vergleichbar, der nur an den Enden wirksam ist; schneidet man ihn durch, so entstehen zwei neue, gleichartige Magnete; schliesst man ihn zu einem Ring, so verliert er jede Wirkung nach aussen, die sich aber beim Oeffnen in ursprünglicher Stärke wieder einstellt. Dieses Bild erklärt die Natur des Benzols auf das Vollkommenste und scheint mir den Abschluss des mehr als dreissigjährigen wissenschaftlichen Krieges um die Constitution des Benzols zu bezeichnen, zugleich wird aber auch dadurch die eigenthümliche Reduction der Chinone und damit auch die des Isatins auf ein allgemeines Gesetz zurückgeführt. Die beiden Sauerstoffatome des Isatins bilden die Endpunkte des Magneten, an sie lagert sich der Wasserstoff an, während die dadurch nothwendig gewordene Verschiebung die Entstehung einer doppelten Bindung verursacht.



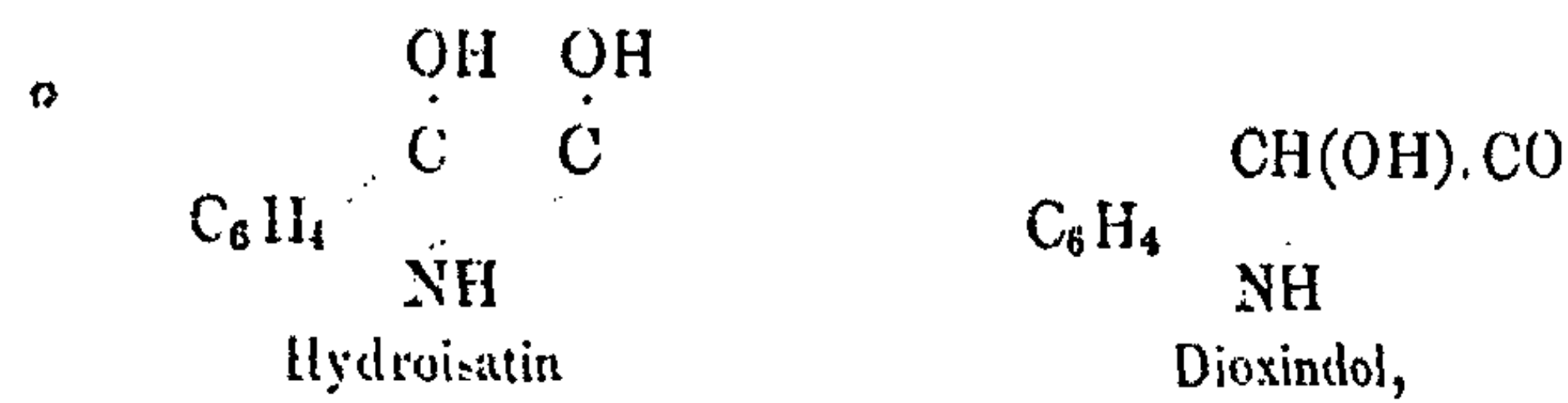
Die alte Superoxydformel der Chinone von Graebe gewinnt zugleich, wie mir scheint, hierdurch eine neue Bedeutung. Die beiden

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 87.

activen Pole, die in der Isatinformel mit + und - bezeichnet sind, üben wahrscheinlich auch auf einander eine anziehende Wirkung aus, welche aber nicht hinreicht, um, wie Graebe es annahm, die Verbindung der beiden Sauerstoffatome unter Bildung einer doppelten Kohlenstoffbindung herbeizuführen.

Die Richtigkeit der obigen Formel, welche von Thiele augenblicklich geprüft wird, vorausgesetzt, ist also das Hydroisatin ein Isomeres des Dioxindols, und zwar das wahre, dem Brenzcatechin entsprechende Dioxindol.

Die zuerst Dioxindol genannte Substanz entsteht daraus durch eine Umlagerung nach der Erlenmeyer'schen Regel:



und dieser Umlagerung, welche nicht vorauszusehen war, ist es zuzuschreiben, dass ich die Natur dieser Körperklasse so lange nicht richtig erkannt habe.

Die weitere, mit Oekonomides¹⁾ im Jahr 1882 fortgesetzte Untersuchung führte zu einem mich selbst überraschenden Resultate, indem es sich zeigte, dass die aus dem Silbersalz dargestellten Aether des Isatins das Alkyl an Sauerstoff gebunden enthalten, während das Acetylisatin wegen seiner Ueberführbarkeit in Acetylisatinsäure das Acyl an Stickstoff gebunden enthalten muss. Eine Bestätigung dieses Resultates wurde dann später noch durch die Darstellung des isomeren, am Stickstoff alkylirten Aethylisatins beigebracht. Das Isatin reagirt daher in zwei verschiedenen Richtungen, eine Erscheinung, die Laar später Tautomerie genannt hat. Ich nannte die eine Form Lactam, die andere Lactim und nahm an, dass bei der Bildung des Alkali-, des Silber-Salzes und des Lactimäthers keine Umlagerung stattfindet, woraus folgt, dass das Isatin selbst die Lactimformel besitzt, während bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid eine Umlagerung vor sich gehen muss. Michael²⁾ hat später darauf aufmerksam gemacht, dass es mit vielen anderen Erscheinungen besser übereinstimmt, wenn man gerade umgekehrt annimmt, dass die Umlagerung bei der Salzbildung stattfindet, sodass dem Isatin selbst die Lactamformel zukommen müsse, und Goldschmidt und Meister³⁾ sowie Hartley und Dobbie⁴⁾ in allerneuester Zeit haben sich aus anderen Gründen dieser Meinung angeschlossen. Ich selbst halte es

¹⁾ Diese Berichte 15, 2093.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 512 (1888).

³⁾ Diese Berichte 23, 253.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. 1899, 640.

nach den Erfahrungen, welche man seit meiner Arbeit auf diesem Gebiete gemacht hat, auch für wahrscheinlicher, dass das Isatin in fester Form ein Lactam ist, während es mir mit Marchlewski¹⁾ nicht ausgeschlossen erscheint, dass die Lösung daneben auch die Lactimform enthält.

Im Jahr 1883 verallgemeinerte ich diese Theorie durch Hinzuziehung des Indoxyls und drückte sie folgendermaassen aus:

»Die Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, im freien Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben durch andere Gruppen Stabilität hervorruft.«

Der erste Vorläufer dieser Theorie der Pseudoformen ist wohl die Erlenmeyer'sche Regel gewesen, die Theorie selber gilt noch heut zu Tage, sie ist nur dahin erweitert worden, dass man gelernt hat, in einigen Fällen beide Formen zu isoliren, welche in flüssigem Zustand oder in Lösungen in einem der Dissociation ähnlichen Zustande neben einander vorkommen können.

Was dagegen meine auf Grund dieser Theorie aufgestellte Nomenclatur betrifft, so bedarf diese einer Aenderung. Ich nannte die Lactamform Pseudoisatin, ein Name, der unzulässig ist, wenn man das Isatin selbst als ein Lactam auffasst. Um nun die durch eine Umkehrung der Bezeichnung nothwendiger Weise eintretende Verwirrung zu beseitigen, schlage ich vor, das Wort »Pseudo« ganz fallen zu lassen. Da das in Betracht kommende Carboxyl nicht in der Ketonform vorkommt, und man daher nicht wie bei den Ketonen von »Keton«- und »Enol«-Form reden kann, wäre es wohl am einfachsten, die ursprünglich von mir gebrauchten Bezeichnungen »Lactam« und »Lactim« wieder aufzunehmen und die beiden Formen als Lactamisatin und Lactimisatin zu bezeichnen. Beim Indoxyl würde dagegen die Bezeichnung Enol- und Keto-Indoxyl am Platze sein.

Zur Geschichte der künstlichen Darstellung des Indigos.

Der künstliche Indigo hat im Jahre 1870 das Licht der Welt erblickt, als ich im Verein mit meinem damaligen Schüler Emmerting das Isatin durch phosphorhaltigen Dreifachchlorphosphor in den Farbstoff überführte²⁾. Da man zu dieser Zeit das Isatin nur aus dem Indigo darstellen konnte, wurde diese Synthese erst zu einer vollständigen, als ich am 6. Juni 1878 das Isatin aus der Phenyllessigsäure künstlich darstellte³⁾.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 60, 407.

²⁾ Diese Berichte 3, 514. ³⁾ Diese Berichte 11, 1228.

Kurze Zeit nach der ersten Veröffentlichung haben Emmerling und Engler¹⁾ die Bildung von Spuren von Indigo aus einem nicht von dem Farbstoff abstammenden Material beobachtet, als sie nach einer von mir zur Ueberführung der Nitrozimmtsäure in Indol benutzten Methode das bei der Nitrirung des Acetophenons abfallende syrupöse Product mit Zinkstaub und Natronkalk erhitzen.

Sie erhielten indessen auch bei der 300-maligen Wiederholung des Versuches nur soviel, um einen Kùpeversuch im kleinsten Maassstabe anzustellen.

Ogleich Emmerling und Engler von der Ansicht ausgingen, der Indigo sei ein Azofarbstoff, war ihr Gedankengang in experimenteller Beziehung doch ein durchaus richtiger. Ich hatte den Indigo für ein sauerstoffhaltiges Derivat des Indols erklärt; wenn nun Orthonitrozimmtsäure bei der Behandlung mit Zinkstaub oder Eisenfeile Indol liefert, so stand zu erwarten, dass man bei Anwendung einer Orthonitrossubstanz, welche den für die Indigobildung nothwendigen Sauerstoff an der richtigen Stelle enthält, Indigo erhalten würde. Als sie nun wirklich, wenn auch mit grosser Mühe, eine Spur von Indigo bekamen, schien ein Weg zur Synthese desselben aus Acetophenon eröffnet zu sein.

Um so grösser war ihre Enttäuschung, als sie später den Versuch nicht wiederholen konnten. In einer 6 Jahre darauf erfolgten Publication²⁾ sagen sie:

»Wir gestehen hier offen, dass es dem Einen von uns, der die betreffenden Nitrirungsversuche fast unzählige Male mit den verschiedensten Sorten von rauchender Salpetersäure und unter den verschiedensten Bedingungen wiederholte, nicht mehr gelungen ist, ein syrupartiges Nitroproduct herzustellen, welches ebenso wie das früher bereitete noch nach Wochen seine syrupartige Consistenz beibehielt, und doch ist gerade dieses Nitroproduct die Substanz, von welcher ausgegangen werden muss.

..... Der von Hrn. Wichelhaus³⁾ geführten Widerlegung unserer Synthese des Indigoblau gegenüber sind wir insofern machtlos, als es uns trotz vielfach wiederholter Versuche leider nicht gelungen ist, die Bedingungen genau festzustellen, durch deren Vorhandensein wir das Indigoblau erhalten haben, und jene Methode daher auch nicht das zur endgültigen Beweisführung, d. h. zur Analyse erforderliche Material herzustellen gestattet.«

Nach diesen Aeusserungen von Emmerling und Engler kann man, wie ich glaube, die von ihnen beobachtete Bildung von Indigo nicht als eine Synthese desselben bezeichnen, da man unter

¹⁾ Diese Berichte 3, 885.

²⁾ Diese Berichte 9, 1422.

³⁾ Diese Berichte 9, 1106.

»Synthese« einen Weg zu verstehen pflegt, der von einem bestimmten Ausgangsmaterial bei Einhaltung bestimmter Bedingungen jeder Zeit zum erstrebten Ziele führt. Einen solchen Weg haben sie damals nicht gefunden, und erst 25 Jahre später gelang es Engler¹⁾, aus reinem Orthonitroacetophenon nach der Zinkstaubmethode mit Sicherheit geringe Mengen von Indigo darzustellen. Wenn daher Emmerling und Engler im Jahre 1870 auch nicht eine Synthese des Indigos in dem oben angegebenen Sinne des Wortes ausgeführt haben, so bleibt ihnen doch das Verdienst, zuerst die Bildung von Spuren des Farbstoffes aus einem nicht vom Indigo abgeleiteten Material beobachtet zu haben.

Mehr Anrecht auf die Entdeckung einer Synthese des Indigos scheint mir Nencki²⁾ zu haben, der im Jahre 1875 fand, dass Ozon mit in Wasser suspendirtem Indol geringe Spuren von Indigo liefert, eine Beobachtung, die von Engler und Jancke³⁾ im folgenden Jahr bestätigt wurde. Da der Indigo aber in diesem Falle nur als geringfügiger Nebenproduct bei einem verwickelten und nicht definirbaren Oxydationsprocess gebildet wird, so dürfte auch hier wohl die Bezeichnung »Indigobildung« besser am Platze sein als »Indigosynthese«.

Die Betrachtungen, welche mich vor 30 Jahren⁴⁾ zur künstlichen Darstellung von Indigo aus Isatin geführt haben, waren folgende:

»Eins der wichtigsten Probleme in der Chemie des Indigos ist unstreitig die Herstellung desselben aus dem Isatin. So lange man das Isatin nur bis zum Isathyd reduciren konnte, lag die Vermuthung nahe, dass man durch eine weitergehende Reduction diese Aufgabe würde lösen können. Als aber durch die Arbeiten von Knop und dem Einen von uns eine ganze Reihe weiterer Reductionsproducte bekannt geworden, und es gelungen war, sogar den ganzen Sauerstoffgehalt zu entfernen, ohne dass auf diesem langen Wege eine Reaction beobachtet worden, die zum Indigblau geführt hätte, da wurde die Hoffnung auf die künstliche Darstellung des Farbstoffes in immer weitere Fernen gerückt. Betrachtet man nun die Natur der Reagentien, welche man bisher zur Reduction des Isatins angewendet hat, so ergibt sich, dass alle wasserstoffzuführende sind, und dass man keinen Körper dazu benutzt hat, der im Stande ist, Sauerstoff zu entziehen, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme darzubieten. Ein solches Mittel konnte daher noch Aussicht auf Erfolg bieten, und in der That hat das Experiment gezeigt, dass zur Reduction des Isatins zu Indigblau es nöthig ist, den Wasserstoff ganz auszuschliessen, da

¹⁾ Diese Berichte 28, 309.

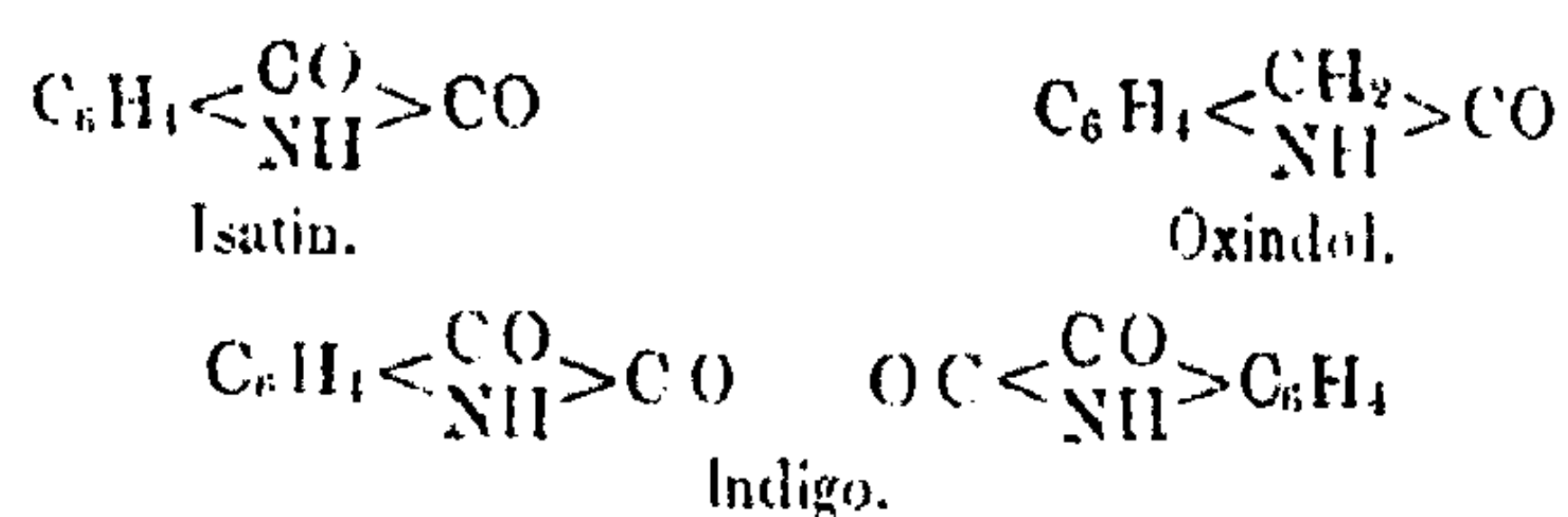
²⁾ Diese Berichte 8, 727.

³⁾ Diese Berichte 9, 1414.

⁴⁾ Diese Berichte 3, 514.

man bei Gegenwart dieses Elementes in eine andere Reihe hinein-
geräth, welche nicht mehr zum Indigo führt. Ein Reagens, welches
diese Bedingungen erfüllt, ist phosphorhaltiger Dreifachchlorphosphor.¹

Diese Anschauungen wurden durch die später gemachten Erfah-
rungen vollständig bestätigt. Bei der Reduction des Isatins zu Oxindol
wird gerade das Sauerstoffatom, welches zur Bildung von Indigo er-
halten bleiben muss, durch Wasserstoff ersetzt. Der Chlorphosphor
löst dagegen dieses Sauerstoffatom unberührt und führt durch Elimini-
rung des anderen direct zum Indigo, wie folgende Formeln zeigen:



In den Jahren 1878 und 1879 beschäftigte ich mich darauf mit der
weiteren Ausarbeitung der Indigosynthese aus Isatin und fand, dass
dieselbe auf der Reduction des vorher gebildeten Isatinchlorids beruht.
Die Methode gestattete auch Substitutionsproducte wie Dibrom-, Te-
trabrom-, Dinitro- und Diamido-Indigo darzustellen und gestaltete sich
namentlich beim Tetrabromindigo zu einer fast quantitativen. Sie
wurde dann später von mir auch noch auf andere, dem Isatinchlorid
entsprechende α -Derivate des Isatins, das Aethylisatin und das α -Oxim
des Isatins, ausgedehnt¹⁾, und setzte T. Sandmeyer im vorigen
Jahre in den Stand, bei seinem höchst merkwürdigem Verfahren zur
Darstellung von Indigo das α -Anilid des Isatins in den Farbstoff
überzuführen²⁾. Die Reduction des Isatinchlorids beruht aller Wahr-
scheinlichkeit nach auf der Addition von zwei Wasserstoffatomen, indem
ein gechlortes Indoxyl entsteht, welches durch Abspaltung von Chlor-
wasserstoff direct in Indigo übergehen kann.



Dieses dem Oxindol isomere Indoxyl ist gleichzeitig im Jahre
1879 von Baumann und Tiemann³⁾ entdeckt worden. Das Indoxyl
ist noch mehr als das Indol, als die eigentliche Muttersubstanz des
Indigos zu betrachten, dessen Bildung bei fast allen Synthesen der
des Indigos vorgeht. Es sei mir deshalb gestattet, etwas ausführ-
licher auf diese wichtige Arbeit meiner leider zu früh aus dem Leben
geschiedenen Freunde einzugehen.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2203.

²⁾ Franz. Patent 291416.

³⁾ Diese Berichte 12, 1098.

Baumann¹⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass das Harnindican verschieden von dem Indican ist, welches Schunck in der Waidpflanze gefunden hatte. Er zeigte dann später mit Brieger²⁾, dass es eine, Indoxylschwefelsäure genannte, Säure enthält, zu deren chemischer Untersuchung er sich mit Tiemann verband.

Beide Chemiker fanden dann, dass das indoxylschwefelsaure Kalium genau wie das phenolschwefelsaure durch Säuren in Schwefelsäure und einen phenolähnlichen Körper, das Indoxyl, gespalten wird. Hierbei schied sich das Indoxyl, welches, wie sie sagen, wegen seiner Isomerie mit dem Oxindol so bezeichnet wird, in Form von öligen Streifen und Tröpfchen ab, die einen fäcalartigen Geruch besitzen und wegen ihrer ausserordentlichen Unbeständigkeit nicht zur Analyse gebracht werden konnten. Mit Oxydationsmitteln behandelt, lieferte es dagegen in fast glatter Weise Indigo. Ganz dieselben Eigenschaften fand ich später bei dem synthetischen Indoxyl. Die Formel dieses Körpers wurde von ihnen in der noch heute gültigen Weise aufgestellt, auch verglichen sie mit richtigem Gefühl die Bildung des Indigos aus dem Indoxyl mit der des Cedirets aus dem Dimethylpyrogallussäureäther, welche A. W. von Hofmann studirt hat. Dagegen verlegten sie die bei der Bildung des Farbstoffes stattfindende Kohlenstoffcondensation anstatt in den Pyrrol-, in den Benzol-Ring und gelangten so zu einer Formel des Indigos, welche dem Verhalten dieses Körpers nicht Rechnung trägt.

Baumann und Tiemann gebührt daher das Verdienst, das Indoxyl entdeckt und seine leichte Ueberführbarkeit in Indigo festgestellt zu haben. Ich habe dagegen ihre Arbeiten zuerst bekämpft, und die Richtigkeit ihrer Beobachtungen erst dann anerkannt³⁾, als ich zwei Jahre später das Indoxyl auf synthetischem Wege dargestellt und seine Identität mit dem aus Hundeharn gewonnenen nachgewiesen hatte.

Der Gedanke, die künstliche Darstellung des Indigos in's Grosse zu übertragen, tauchte erst zu Beginn des Jahres 1880 auf, als ich, durch die schon früher erwähnte Ueberlegung geleitet, daran ging, anstatt der Phenyllessigsäure die Zimmsäure anzuwenden.

Gelegentlich der Versuche, den Orthonitrophenyllessigsäurealdehyd darzustellen, kochte ich das Bromid der Orthonitrozimmsäure mit Alkalien, und beobachtete dabei die Bildung von etwas Indigo. Die weitere Verfolgung dieser Reaction führte darauf zur Entdeckung der Orthonitrophenylpropionsäure und zur Darstellung von Indigo aus derselben. Das erste Patent auf diese Erfindung wurde am 19. März

¹⁾ Pflüger's Archiv 13, 291.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, Heft 4.

³⁾ Diese Berichte 17, 1745.

1880 genommen, die erste wissenschaftliche Veröffentlichung erfolgte im December desselben Jahres¹⁾.

Hr. Brunck wird Ihnen nun zeigen, was unter den Händen der Industrie durch beinahe zwanzigjährige unablässige Arbeit aus dieser rein wissenschaftlichen Untersuchung geworden ist, und welche Fülle von wissenschaftlichen und technischen Entdeckungen nothwendig gewesen ist, um den Indigo aus dem Steinkohlentheer mit dem Naturproduct concurrenzfähig zu machen.

Wesentlich erleichtert wurden diese Untersuchungen durch zahlreiche Arbeiten über die Zimmtsäure, welche in den sechziger und siebziger Jahren veröffentlicht sind, und von denen mir namentlich die umfassenden Arbeiten von Glaser²⁾, sowie die von Beilstein und Kuhlberg³⁾ über die Orthonitrozimmtsäure zu statten kamen.

Ferner sei es mir erlaubt, auch an dieser Stelle in Dankbarkeit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu gedenken, welche mich seit dem Jahre 1880 bei der Ausführung der Indigoarbeiten in jeder Weise auf das Liberalste unterstützt hat.

¹⁾ Diese Berichte 13, 2254.

²⁾ Ann. d. Chem. 143, 325; 147, 78; 154, 137.

³⁾ Ann. d. Chem. 163, 121.

H. Brunck: Die Entwicklungsgeschichte der Indigo-Fabrication.

(Vortrag, gehalten in der Festsitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft
am 20. October 1900.)

Von dem Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft wurde ich aufgefordert, über die Fabrication des Indigos zu sprechen. Ich komme dieser Aufforderung nach, kann mich aber der Befürchtung nicht erwehren, dass ich nach den glänzenden Ausführungen des Hrn. Vorredners Ihre Geduld und Nachsicht sehr werde in Anspruch nehmen müssen.

Sie haben gehört, mit welchem Aufwand an Mühen und geistiger Arbeit die Wissenschaft den schönsten und werthvollsten aller natürlichen Farbstoffe enträthelt, und welchen Anstrengungen sie sich unterzogen hat, Methoden zu schaffen, um aus den Producten des Steinkohlentheers synthetisch Indigo darzustellen.

Gestatten Sie mir, Ihnen jetzt ein Bild zu geben von den Leistungen der Industrie, durch welche auf diesem Gebiete die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung ihrer praktischen Verwerthung zugeführt wurden.

Die Industrie der Theerfarbstoffe verdankt ihre Entstehung den Resultaten der wissenschaftlichen Forschung, und ihre weitere Entwicklung bleibt auf's Engste mit den Fortschritten der Wissenschaft verknüpft.

Die Chemie der Theerfarbstoffe hatte sich immer einer besonderen Pflege seitens der Laboratorien der Hochschulen zu erfreuen, und die Industrie, welche mit Begeisterung die ersten Gaben entgegennahm, die ihr von der Wissenschaft geboten wurden, verfolgte von da ab mit gespanntem Interesse die Arbeiten unserer grossen Forscher, in der Zuversicht, dass ihr auch künftighin aus der reichen Ernte wissenschaftlicher Arbeiten glänzende Früchte zufallen würden.

Mit dankbarer Bewunderung und Ehrfurcht erinnern wir uns der unvergesslichen Meister Kekulé und A. W. von Hofmann, deren geniale Leistungen unserer Industrie die Grundlagen geschaffen haben. Wenn wir die Reihe der bis heute erzielten technischen Errungen-

schaften überblicken. so gedenken wir ebenso mit Dankbarkeit der fruchtbringenden Entdeckungen von Graebe und Liebermann und von Peter Griess, der schönen Arbeiten von Emil und Otto Fischer, von O. N. Witt, und so mancher Untersuchungen aus den Laboratorien unserer Hochschulen, die für die Technik Anregung und Grundlage zu neuen Fortschritten geworden.

Vor Allem aber drängt sich uns der mächtige Einfluss der Arbeiten A. von Baeyer's auf, dem die Theerfarben-Industrie eine grosse Zahl wichtiger Errungenschaften verdankt, und der uns heute das Bild einer grossartig wissenschaftlichen Schöpfung entrollte, aus welcher sich für die Industrie einer ihrer schönsten Erfolge entwickeln konnte.

Aber die junge Industrie begnügte sich nicht mehr, von den Gaben zu zehren, die ihr von den wissenschaftlichen Centren bescheert wurden. Namhafte Forscher stellten sich in ihren ausschliesslichen Dienst; junge Kräfte widmeten sich ihr in grosser Zahl und wuchsen mit ihr heran in eifriger und zielbewusster Thätigkeit. Männer wie Caro, Glaser, Martius, und später Laubenheimer, Duisberg Bernthsen und viele Andere trugen den Geist wissenschaftlicher Forschung in die technische Praxis. An der Spitze von Mitarbeitern und Schülern schufen sie Laboratorien, welche der Technik dienten, indem sie die Wissenschaft pflegten. Nicht mehr wie früher war die Industrie die ausschliesslich Empfangende, sie vermochte nun auch zu geben, die wissenschaftliche Forschung zu fördern und zu bereichern.

Die in den Laboratorien der Farbenfabriken ausgeführten Arbeiten haben zum Ziel die Erreichung technisch verwertbarer Resultate. Sie richten sich wohl auf die Aufklärung und Ermittlung des Verlaufes einer Reaction, auf die Erkenntniss der dabei etwa entstehenden Zwischenproducte, sie suchen auch durch Auffindung neuer Reactionen die Grundlagen und Hilfsmittel zur Eröffnung neuer Forschungsgebiete zu gewinnen und schliessen sich damit den der Pflege reiner Wissenschaft gewidmeten Arbeiten an.

Allein sie müssen weiter gehen als Letztere; sie dürfen sich nicht wie diese mit der Constatirung einer Thatsache, einer Beziehung oder Gesetzmässigkeit, mit der Auffindung eines neuen Körpers und der Untersuchung desselben begnügen. Für die Technik reichen Methoden nicht aus, sie braucht Verfahren und zwar technisch ausführbare. Sie hat mit einem Factor zu rechnen, der für die Wissenschaft gänzlich ausser Betracht bleibt, nämlich mit einem seiner oberen Grenze nach gegebenen Herstellungspreis des darzustellenden Endproductes.

Die Ausarbeitung eines Verfahrens zu dem Zweck, dasselbe für die technische Verwerthung brauchbar zu machen, wobei in allererster Linie die Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse in

Betracht kommt, erweitert nicht nur, sie erschwert auch im Laboratorium die Aufgaben der Technik gegenüber denjenigen der Hochschulen.

Wenn die erzielten Resultate einer solchen Arbeit den Bedingungen, welche die Technik stellen muss, nicht entsprechen, so müssen sie, ungeachtet ihres etwaigen wissenschaftlichen Werthes, bei Seite gelegt werden, und die sie betreffenden Aufzeichnungen werden meistens in den Archiven der Fabriken begraben, wo sie, wenn auch mit der Erwartung auf spätere Neubearbeitung, ruhen, häufig ohne gesicherte Aussicht, je eine Auferstehung zur allgemeinen Kenntniss feiern zu können.

Nur diejenigen Fortschritte und Erfolge technischer Arbeiten, welchen praktische Bedeutung zuerkannt wird, und für welche man wirksame Patente zu erhalten hofft, werden der Oeffentlichkeit übergeben.

Die Patentschriften bilden daher heut zu Tage nahezu die einzige Quelle für diejenigen Resultate, welche die auf praktisch verwerthbare Ziele gerichteten chemischen Untersuchungen ergeben haben; sie sind zu einer umfangreichen Litteratur angewachsen und enthalten eine Fülle werthvollen Materials für die Wissenschaft. Leider müssen sie sich naturgemäss meist auf die trockne Bekanntgabe des Resultates einer Arbeit, des fertigen Verfahrens, beschränken und bekunden, im Gegensatz zu rein wissenschaftlichen Publicationen, häufig nicht, welche Summe von Arbeit aufzuwenden, welche Menge von Erfahrungen auf dem langen Wege bis zum Ziele zu sammeln waren, wie viel vergeblich eingeschlagene Richtungen wieder verlassen, wie viel Umwege zur Erreichung eines anscheinend nahen Zieles gemacht werden mussten — Alles dies bleibt meistens unbekannt.

An einem Beispiel das Werden, die Entwicklungsgeschichte einer Fabrication — derjenigen des Indigos — zu schildern, ist mir heute als Aufgabe gestellt.

Im Jahre 1868 wurde die erste vollständige Synthese eines anderen Pflanzenfarbstoffes ausgeführt. Graebe und Liebermann hatten den Weg vom Anthracen zum Alizarin gewiesen, und die Technik beeilte sich, denselben zu gehen. Ein grossartiger Erfolg war das Resultat dieses Unternehmens. Die Theerfarben Industrie hatte einen Sieg errungen, der ihr die Berechtigung und den Muth verlieh, ihr Streben auf ein noch höheres Ziel zu richten, auf die Bezwingung des ältesten und wichtigsten aller Farbstoffe, des Indigos.

Die vom Hrn. Vorredner besprochene Beobachtung einer Indigo-bildung aus *o*-Nitroacetophenon durch Emmerling und Engler bot der Technik keine Handhabe. Nachdem dann aber Ad. Baeyer zu seiner bereits früher ausgeführten Synthese des Indigos aus Isatin diejenige des Letzteren selbst hinzugefügt hatte, fand er im Jahre 1880

seine schöne Indigosynthese aus Orthonitrophenylpropionsäure. Damit hatte die Indigofrage für die Technik concrete Gestalt angenommen.

Die Orthonitrophenylpropionsäure war ein Derivat der Zimmtsäure; diese konnte nach der Perkin'schen Reaction aus Benzaldehyd gewonnen werden, und Letzterer war bereits seit der Einführung des Bittermandelölgrüns ein in der Theerfarben-Industrie viel benutztes Product das sich mit Leichtigkeit aus Toluol herstellen liess.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik und die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. Main erwarben die Patente Baeyer's und begannen nun im Verein mit dem Erfinder die technische Bearbeitung des Gegenstandes, welche einen Zeitraum von fast 20 Jahren beanspruchen sollte.

Mit Begeisterung wurde die Arbeit aufgenommen, systematisch wurden die Phasen der einzelnen Synthesen bearbeitet. Mit welcher Umsicht und Gründlichkeit der Gegenstand von allen Seiten studirt wurde, davon geben die weiter genommenen Patente nur einen schwachen Begriff.

Aus einer mir vorliegenden Tabelle über die bisher genommenen Patente ist ersichtlich, dass allein in Deutschland heute 152 patentirte Erfindungen vorliegen.

Zunächst gelang es, die Perkin'sche Zimmtsäure-Darstellung durch diejenige aus Benzalchlorid und Natriumacetat zu ersetzen. Die Zimmtsäure war dadurch aus einem theueren Laboratoriumspräparat zu einem billigen Fabricationsproduct geworden. Um so kostspieliger aber stellte sich anfangs die Orthonitrozimmtsäure.

Bei der Nitrirung der Zimmtsäure nach den üblichen Methoden wird nur der kleinere Theil der Zimmtsäure in die Orthonitroverbindung verwandelt, während der grössere Theil in das Paranitro-Derivat übergeht, einen Körper, der für die Indigodarstellung nicht verwendbar ist.

Dieses ungünstige Resultat musste geändert werden, und es gelang durch Anwendung von Zimmtsäureester statt der freien Säure die Nitrirung so zu leiten, dass 70 pCt. der Säure in die Orthonitroverbindung übergeführt werden konnten.

Die nachfolgende Bromirung der Orthonitrozimmtsäure, wie die Umwandlung des Säuredibromids in Orthonitrophenylpropionsäure boten der technischen Ausführung noch mancherlei Schwierigkeiten. Aber die mit Lust und Energie weitergeführten Arbeiten hatten bereits im Frühjahr 1881 den Erfolg, dass die Darstellung der Propionsäure in continuirlichem Betrieb aufgenommen werden konnte.

Zur directen Fabrication von Indigo vermochte das Verfahren nicht zu dienen, denn der Herstellungspreis überstieg trotz glatter

Durchführbarkeit und erreichter guter Ausbeuten denjenigen des Naturproductes.

Indessen versuchte man, die Propiolsäure in anderer Weise nutzbar zu machen.

Der Indigo-Aufdruck war zu damaliger Zeit ein Geheimniss weniger Firmen und eine bedeutende Erfahrung erheischende Operation. Das führte zu dem Gedanken, die Umwandlung der Propiolsäure in Indigo auf der Faser vorzunehmen, und dies konnte mit Erfolg geschehen, nachdem Caro im xanthogensauren Natrium ein geeignetes Reductionsmittel für diesen Zweck gefunden hatte.

Die Propiolsäure fand Eingang in die Kattundruckereien und wurde namentlich zur Erzeugung von Mustern mit feiner Zeichnung, welche mittels Indigo nach dem bisher gebräuchlichen Druckverfahren nur schwierig hergestellt werden konnten, verwendet. Es war leider mehr ein theoretischer als ein praktischer Erfolg: die Propiolsäure vermochte sich nicht allgemein einzubürgern.

Entsprach somit das Resultat der mühevollen Arbeit nicht den anfänglich gehegten Erwartungen, so vermochte dies doch nicht die Thatkraft zu lähmen und die Zuversicht zu erschüttern, welche in den bisher gewonnenen Resultaten und Erfahrungen eine Grundlage erblickte, auf der weitergebaut werden konnte.

Das Jahr 1882 brachte die Indigosynthese aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton von Baeyer und Drewsen.

Auch dieses Verfahren, ebenfalls in den Besitz der Höchster Farbwerke und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gelangt, wurde nun der technischen Bearbeitung unterworfen. Hier vollzog sich zwar die Indigobildung glatter, als von der Zimmtsäure aus; aber die rationelle Beschaffung des Orthonitrobenzaldehyds bot anscheinend unüberwindliche Schwierigkeiten.

Nachdem durch die directe Nitrierung des Benzaldehyds trotz mannigfachster Abänderungen neben dem für die Indigo-Darstellung unbrauchbaren Metanitrobenzaldehyd nur ungenügende Mengen Orthonitro-Derivat erhalten werden konnten, kam als directes Ausgangsmaterial für die Herstellung des Letzteren zunächst das Orthonitrobenzylchlorid in Frage, ein Körper, der beim Nitriren von Benzylchlorid neben dem Paramitroderivat, aber wieder nur in untergeordneter Menge, gewonnen werden kann. Alle Versuche, zu einem besseren Resultat zu kommen, scheiterten.

Nun bestand weiter die Möglichkeit, Orthonitrotoluol durch Chloriren und nachherige Oxydation in Orthonitrobenzaldehyd überzuführen. Die Versuche wurden Jahre hindurch fortgeführt; aber die Schwierigkeiten, Orthonitrotoluol durchgreifend zu chloriren und das gechlorte Product weiter zu verarbeiten, konnten vorerst nicht gehoben werden.

Noch einmal, als im Jahre 1886 in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik das neuerdings auch von der Société des Usines du Rhône anct. Gilliard, Monnet und Cartier patentirte Verfahren aufgefunden worden war, Methyl-derivate des Benzols direct ohne Ueberführung in chlorirte Producte zu entsprechenden Aldehyden zu oxydiren, schöpfte man neue Hoffnung und versuchte auf diesem Wege durch Oxydation des Orthonitrotoluols zum Orthonitrobenzaldehyd zu gelangen. Allein auch diese Versuche verliefen unbefriedigend und schienen praktisch aussichtslos. Die Hoffnung, dass sich auf der Synthese aus Orthonitrobenzaldehyd eine Indigofabrication gründen lassen werde, wurde immer geringer. Die Höhe des Herstellungspreises von künstlichem Indigo war nicht nur abhängig von dem Preis des nur in beschränkter Menge vorhandenen Toluols, sondern auch von der Verwerthbarkeit der Paranitro-Abfallproducte.

Eine Verwerthung, ähnlich der aus dem Propiolsäure-Verfahren hervorgegangenen, erfuhr die Indigosynthese aus Orthonitrobenzaldehyd im Jahre 1893 durch die Firma Kalle & Co., welcher es gelang, das bei der Bildung des Indigos aus dem Aldehyd mit Aceton entstehende Zwischenproduct, das Orthonitrophenylmilchsäureketon, in Form einer leicht löslichen Bisulfidverbindung für die Zwecke der Druckerei nutzbar zu machen. Das unter dem Namen »Indigosalz« von Kalle & Co. in den Handel gebrachte Product findet zur Erzeugung von Indigodrucken auf Kattun Verwendung und übertrifft die Propiolsäure durch seine leichte Anwendungsweise.

Es schien fast, als ob damit die Bearbeitung des Gegenstandes ihren Abschluss gefunden haben sollte. Mehrere Jahre vergingen, ohne dass eine damit in Zusammenhang stehende neue Beobachtung oder Thatsache bekannt geworden wäre. Erst, als bereits die Lösung des Problems der technischen Indigosynthese auf dem von uns später eingeschlagenen Wege in naher Aussicht stand, im Jahre 1896, wurde aus veröffentlichten Patenten ersichtlich, dass auf dem anscheinend verlassenem Gebiet unverdrossen weiter gearbeitet worden war. Die Farbwerke Höchst waren zu einem technisch ausführbaren Verfahren der Ueberführung von Orthonitrotoluol in Orthonitrobenzaldehyd gelangt, indem sie das bei der Chlorirung des Orthonitrotoluols erhaltene Chlorirungsgemisch mit Anilin oder Anilinsulfosäure behandelten, wobei Orthonitrobenzylchlorid in leicht zu isolirendes Orthonitrobenzylanilin, resp. in eine Sulfosäure desselben, übergeführt wird. Das so erhaltene Product wird durch Oxydation in die Benzylidenverbindung verwandelt, die bei der Einwirkung von Säuren in Orthonitrobenzaldehyd und Anilin, bezw. Anilinsulfosäure zerfällt.

Die Methode der Darstellung des Orthonitrobenzaldehyds durch directe Oxydation des Orthonitrotoluols zum Aldehyd ist seitdem von der Société des Usines du Rhône, sowie von uns, der Badischen

Anilin- und Soda-Fabrik, bearbeitet worden und liefert nunmehr bessere Resultate.

Wenn somit die Möglichkeit gegeben ist, Orthonitrobenzaldehyd herzustellen, so liegen zwar für eine Fabrication von Indigo aus diesem Product die Verhältnisse zur gegenwärtigen Zeit insofern günstig, als in Folge gesteigerten Bedarfs an Paranitrotoluol während der letzten Jahre eine Ueberproduction an abfallendem Orthonitrotoluol eingetreten ist. Die Menge des daraus zu fabricirenden Indigos müsste sich aber in engen Grenzen halten und könnte nur einen kleinen Theil des Consums decken.

Wenn indess diese Fabrication auch in der Lage wäre, auf die Verwerthung des abfallenden Paranitrotoluols verzichten zu können, so bleibt doch ihre Ausdehnungsfähigkeit eine beschränkte, und ihre Grundlage eine unsichere, so lange als ihr Rohmaterial, das Toluol, nur in begrenzter Menge zu haben ist.

Gestatten Sie mir, zur Erläuterung des Gesagten Ihre Aufmerksamkeit auf einige Zahlenangaben zu lenken.

Die Production an den hauptsächlich von der Industrie der Theerfarbstoffe und ihrer Zwischenproducte consumirten Kohlenwasserstoffen Benzol und Toluol beträgt gegenwärtig 25--30000 Tonnen im Jahr. Das durchschnittliche Mengenverhältniss dieser Kohlenwasserstoffe ist derart, dass auf 4 Theile Benzol etwa 1 Theil Toluol kommt. Es sind also im Jahr 5--6000 Tonnen Toluol zur Verfügung, welche nur annähernd hinreichen, den gegenwärtigen Bedarf zu decken. Die Bewerthung des Toluols auf dem Markte ist im Gegensatz zu früheren Jahren eine beträchtlich höhere, als die des Benzols, und sie muss mit steigendem Bedarf an Toluol ebenfalls steigen, so lange das durch den Benzolbedarf bestimmte Quantum Toluol nicht grösser wird.

Da das heute auf den Markt kommende Toluol nicht für die Indigofabrication disponibel ist, so wäre Letztere auf die Beschaffung von neuem Toluol angewiesen, wobei für die gleichzeitig zu gewinnende vierfache Menge Benzol Consum geschaffen werden müsste.

Nach einer bekannt gewordenen Angabe über die Indigo-Ausbeute aus Toluol nach den neuesten technischen Fortschritten bedürfte 1 kg Indigo ca. 4 kg Toluol zu seiner Darstellung. Es würde daher das gesammte, jetzt producirte Toluol höchstens zur Herstellung von einem Viertel des Weltconsums an Indigo, der auf etwa 5 Millionen Kilogramm (100-proc.) geschätzt werden kann, ausreichen, oder es müsste noch das Vierfache der jetzigen Production mehr an Theerkohlenwasserstoffen erzeugt werden, um die Ersetzung des Pflanzenindigo zu ermöglichen.

Bei dieser Sachlage war für uns längst schon wenig Hoffnung, dass die bisher besprochenen Indigosynthesen zur Herstellung des

Massen-Indigos, d. h. zum vollkommenen Ersatz des Pflanzenindigos führen konnten. So musste unser Bestreben darauf gerichtet sein, eine Indigosynthese zu gewinnen, welche von einem leicht zugänglichen und vor Allem in ausreichender Menge vorhandenen Rohmaterial ausging.

Da wurde im Jahre 1890 die chemische Welt durch die Aufsehen erregende Entdeckung Heumann's überrascht, dass man durch Schmelzen von Phenylglykocoll mit Aetzkali zum Indigo gelangen könne.

Damit war die Frage der technischen Indigodarstellung in ein neues Stadium gelangt; die darauf gerichteten Bestrebungen der Industrie waren in neue aussichtsvolle Bahnen gelenkt. Aussichtsvoll, weil die neue Synthese der ersten Voraussetzung einer Fabrication im Grossen entsprach, der billigen und leichten Beschaffbarkeit der erforderlichen Rohmaterialien, die lediglich aus Anilin, Essigsäure, Chlor und Alkalien bestanden.

Auch diese Erfindung wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik und den Farbwerken Höchst erworben, welche sofort die Bearbeitung des Gegenstandes aufnahmen, anfänglich mit dem Erfinder, welcher leider durch seinen 1894 erfolgten Tod die auf seine späteren Arbeiten sich gründende Vollendung des Gebäudes nicht mehr erleben sollte.

Erfüllte die Heumann'sche Synthese auch die erste Bedingung für ihre technische Verwerthung, die leichte Beschaffung des Ausgangsmaterials, so befriedigte sie doch nicht bezüglich der Ausbeute an Farbstoff. Zahllose Versuche konnten dieselbe zwar etwas verbessern, aber nicht so weit erhöhen, dass dadurch die Fabrication ermöglicht worden wäre.

Die Versuche, um mittels Ersatz der Alkalischemelze durch ein anderes condensirend wirkendes Mittel zu einem befriedigenderen Verlauf der Indigobildung zu gelangen, führten uns und später auch die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zu der Beobachtung, dass sich aus Phenylglykocoll durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure eine Indigosulfosäure gewinnen lässt. Dieselbe besitzt indessen nicht die guten Färbereigenschaften der durch Sulfiren von Indigo dargestellten, und auch dieses Verfahren blieb daher ohne technische Bedeutung.

Die auf die Indigosynthese aus Phenylglykocoll gesetzten Hoffnungen hatten sich somit als trügerisch erwiesen.

Aehnlich wie das Phenylglycin verhielten sich auch die anderen Glycine, Toly-, Xylyl-Glycin etc., und die Glycine der Naphtylamine ergaben fast gar keinen Farbstoff oder so geringe Mengen, dass sie praktisch überhaupt nicht in Frage kommen konnten. Zudem hatte

sich ergeben, dass die Derivate des Indigos dem eigentlichen Indigo an Schönheit des Farbtones meist nachstehen und dem Färber nicht genügen.

Heumann hatte aber auch gefunden, dass das Glykocoll der Anthranilsäure, die Phenylglykocollorthocarbonsäure, auf gleiche Weise behandelt, zum Indigo führt. Hier verlief die Indigobildung weit glatter, und die angestellten Versuche liessen alsbald erkennen, dass dieses Verfahren der Weiterbildung und Vervollkommnung fähig war. Aber der technischen Verwirklichung dieser Synthese, für welche die Beschaffung des Ausgangsmaterials, der Anthranilsäure, weniger günstig lag als beim Phenylglykocoll, stellten sich ungewöhnliche Schwierigkeiten in den Weg, die zeitweise unüberwindlich schienen und nur von Kräften weggeräumt werden konnten, die neben gründlichem chemischem Wissen auch über ein grosses technisches Können verfügten, die gewohnt waren, grosse technische Aufgaben, sowohl auf dem Gebiet der organischen, als auch der unorganischen Chemie, mit Zähigkeit und Scharfsinn zu verfolgen und schliesslich ihrer Lösung entgegenzuführen. Solche Kräfte standen uns glücklicherweise zur Seite, und es gelang nach nahezu siebenjähriger Arbeit, das Problem zu lösen.

Damit komme ich zur Besprechung der Entwicklung der heute von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ausgeführten Indigo-Fabrication.

Die Phenylglykocollorthocarbonsäure wird aus Anthranilsäure und Monochloressigsäure dargestellt. Für die Beschaffung der Ersteren war man zunächst auf das Orthonitrotoluol angewiesen; man konnte Orthonitrotoluol zur Nitrobenzoesäure oxydiren und diese reduciren, oder man konnte umgekehrt das Reductionsproduct des Orthonitrotoluols, das Orthotoluidin, auf geeignete Weise — z. B. durch Vermittelung der Acetylverbindung — zur Anthranilsäure oxydiren. Dieser Weg barg dieselben Klippen, wie die Fabrication von Indigo aus Orthonitrobenzaldehyd. Aber die Sache sollte daran nicht scheitern; es bot sich in einem von Hoogewerff und van Dorp 1890 gefundenen Verfahren ein Weg, der von der Phtalsäure zur Anthranilsäure führt.

A. W. von Hofmann war es, welcher durch seine genialen Untersuchungen über die eigenartige Wirkung alkalischer Bromlösung auf Amide den Grund zu den Arbeiten der genannten Forscher gelegt hatte. Diesen gelang es, Phtalsäureimid mittels alkalischer Bromlösung in Anthranilsäure überzuführen.

Mit der Phtalsäure als Ausgangsmaterial für die Anthranilsäure war als Rohstoff der Indigosynthese nunmehr das Naphtalin, und damit erst die sichere Grundlage für die grosse Indigo-Fabrication gewonnen. Von diesem Zeitpunkt ab hatte ich die feste Zuversicht,

dass auf dem eingeschlagenen Wege das grosse Ziel erreicht werden müsse: der Ersatz des natürlichen Indigos durch den synthetischen.

In Naphtalin ist in der That ein Rohmaterial vorhanden, welches der Indigo-Fabrication in geradezu beliebiger Menge zur Verfügung steht. Der jährlich auf Kohlenwasserstoffe verarbeitete Steinkohlentheer, welchen ich mit zwei Drittel der Gesamt-Theerproduction annehme, enthält nach meiner, auf zuverlässiger Information beruhenden Schätzung 40–50000 Tonnen Naphtalin, wovon aber nur etwa 15000 Tonnen, dem bisherigen Bedarf entsprechend, isolirt werden. Für die Zwecke der Indigo-Fabrication bleiben demnach mindestens 25000 Tonnen Naphtalin übrig, die bisher Mangels geeigneter Verwendung zu Russ verbrannt wurden oder in den Schwerölen gelöst blieben, aber in gleicher Weise und mit denselben Kosten, wie die genannten 15000 Tonnen, isolirt werden können.

Das so zur Verfügung stehende Naphtalin ist aber mehr als ausreichend, um den zur Fabrication des Weltconsums von Indigo erforderlichen Bedarf zu decken.

Die Auspicien für die Lösung der grossen Aufgabe waren also günstig, und darum galt es nun, alle Kraft und Energie an die Arbeit zu setzen, alle Hilfsmittel, welche die heutige Technik bietet, aufzuwenden, alle Erfahrungen, welche im Grossbetrieb im Laufe langer Jahre gesammelt waren, heranzuziehen, keine Opfer an Mühe und Kosten zu scheuen, um Alles, was zum Erfolg beitragen konnte, dem Unternehmen dienstbar zu machen.

Und es war in der That noch eine grosse Arbeit zu leisten; die systematische Durcharbeitung der einzelnen Phasen des Verfahrens nahm die Thätigkeit unserer tüchtigsten Kräfte Jahre hindurch in Anspruch.

Wohl besaßen wir das zu seiner Zeit beste Phtalsäure-Verfahren, welches, in der Oxydation des Naphtalins mit Chromsäure bestehend, von uns zuerst ausgearbeitet und seit 20 Jahren betrieben worden ist. Da jedoch die so hergestellte Phtalsäure immer noch sehr hoch einstand, und da nicht anzunehmen war, dass diese so lange bearbeitete Fabrication noch wesentlicher Verbesserungen fähig sei, so war die Aufgabe gestellt, die Oxydation des Naphtalins auf billigerem Wege zu erreichen.

Es gelang unserem Chemiker E. Sapper, ein ganz neues Verfahren zur Phtalsäure-Gewinnung aufzufinden, das im Erhitzen von Naphtalin mit hochconcentrirter Schwefelsäure bestand.

Die umfangreichsten Versuche wurden angestellt, um dieses Verfahren bis zur praktischen Verwendbarkeit auszubilden. Zusätze der mannigfachsten Art zu der Reaction wurden versucht, und in der That in dem Quecksilber ein Mittel gefunden, welches die Ausbeute auf befriedigende Höhe brachte. Wenn dabei ein Zufall, das Durch-

fressen einer Quecksilber enthaltenden Hülse, mitwirkte, so hat dieser Umstand allerdings früher zum Ziel geführt. Aber auch ohne ihn würde das Ziel sicher erreicht worden sein.

Der Erfolg war im Kleinen ein vollkommener. Aber die Uebertragung in's Grosse erforderte noch erhebliche Anstrengungen, viel Zeit und Geduld. Besonders die Apparatenfrage bedurfte vieler, sehr kostspieliger Versuche.

Vor Allem aber wurden für die Oxydation sehr grosse Mengen starker Schwefelsäure verbraucht, deren möglichst weit getriebene und vortheilhafteste Wiedergewinnung Bedingung für den Erfolg war. Hätte diese Schwefelsäure-Regeneration im Bleikammerprocess ausgeführt werden müssen, so würde sich bei dem neuen Verfahren wohl kein Vortheil gegenüber demjenigen mit Chromsäure ergeben haben.

Nun kam uns aber unser neues, von R. Knietsch ausgearbeitetes Schwefelsäure-Fabricationsverfahren zu statten. Wie inzwischen durch die Literatur und unsere Patente bekannt wurde, ist das durch die Vorschläge Cl. Winkler's (1875) für die technische Darstellung rauchender Schwefelsäure brauchbar gewordene Contact-Verfahren bei uns so weit ausgebildet, dass die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid durch directe Vereinigung der Kiesofengase, resp. von schwefliger Säure und Sauerstoff der Luft nunmehr zur Schwefelsäuregewinnung vortheilhafter geworden ist, als der Bleikammerprocess.

Unsere neue Phtalsäure-Herstellung war somit geradezu auf die besagte Schwefelsäure-Fabrication angewiesen, denn die Letztere gestattete, die bei der Oxydation des Naphtalins entstandene schweflige Säure direct und auf billigste Weise wieder als coucentrirte Schwefelsäure zu regeneriren.

Welche Rolle die Schwefelsäure-Fabrication bei unserem Verfahren spielt, mögen Sie daraus entnehmen, dass bei unserer jetzigen Phtalsäure-Production jährlich 35--40000 Tonnen schweflige Säure resultiren, welche wir in Schwefelsäureanhydrid zurückverwandeln müssen (wozu ungefähr dieselben Anlagen, wie für die gleiche Menge Schwefelkies, erforderlich sind).

Nun erst war der Kreislauf des Processes geschlossen. Der Sauerstoff der Luft konnte auf billigste Weise in das Naphtalin eintreten, und unser neues Schwefelsäure-Verfahren wurde eine der Grundlagen der Indigo-Fabrication. Das, meine Herren, ist ein festes Fundament! —

Während dieser Arbeiten, die sich von 1891—1897 hinzogen, wurde mit gleichem Eifer an der Vervollkommnung der Fabrication der anderen Ausgangsmaterialien gearbeitet.

Da sowohl die Darstellung der erforderlichen Mengen Chloressigsäure, als auch die Oxydation des Phthalimids zu Anthranilsäure grosse Mengen Chlor erforderten, so musste hierfür eine billige Quelle geschaffen werden. Sind doch schon jetzt gegen 2 Millionen Kilogramm Eisessig — die Essigsäuremenge, welche aus über 100000 cbm Holz gewonnen wird — jährlich zu chloriren! Weder das Weldon'sche, noch das Deacon'sche Verfahren konnte hier genügen; das erstere, weil darnach das Chlor zu theuer blieb, das letztere, weil es ein zu verdünntes Chlor lieferte.

Inzwischen waren aber die Arbeiten zur elektrolytischen Darstellung von Chlor aus Chloralkalien ziemlich weit gediehen; es waren eine Reihe elektrolytischer Verfahren wohl dem Namen nach, nicht aber ihrem inneren Werthe nach bekannt geworden, und es galt, aus den vorhandenen Verfahren das beste für den Indigo herauszufinden. Bei den hohen Kosten, welche diese Anlagen erheischen, war bei der Wahl besondere Vorsicht geboten.

Wir glauben annehmen zu dürfen, dass wir nach Erwerbung des von der Chemischen Fabrik Elektron in Griesheim a. Main ausgearbeiteten Verfahrens wohl auch das beste zur Zeit bestehende besitzen.

Nur im Punkte der Reinheit genügte das nach diesem Verfahren gewonnene Chlor noch nicht unseren hohen Anforderungen. Da kam uns zu Gute, dass wir in unserem Chlorverflüssigungs-Verfahren ein Mittel hatten, das Chlor in reinster Form herzustellen.

Auch die Herstellung der Chloressigsäure bedingte schwierige Arbeit; indess hat sich diese, anfangs sehr unangenehme Fabrication untermehr zu einer verhältnissmässig einfachen gestaltet.

Die Darstellung des Phthalimids, der Anthranilsäure und der Phenylglycinorthocarbonsäure selbst, der eigentlichen Muttersubstanz des Indigos, war umständlicher, als es anfangs schien. Ganze Reihen systematischer Versuche mussten angestellt werden zur Erforschung der günstigsten Bedingungen, bei welchen das Maximum an reiner Säure erhalten werden kann.

Eine der schwierigsten Aufgaben war die richtige Leitung des Schmelzprocesses im Grossen, die Ueberführung der Phenylglykocollorthocarbonsäure durch Erhitzen mit Alkali in die bei nachheriger Oxydation mit Luft Indigo liefernde Leukoverbindung.

Die Versuche, an denen R. Knietsch, der verdiente derzeitige Leiter unserer Indigo-Abtheilung, und P. Seidel thätigsten Antheil hatten, mussten Jahre lang fortgesetzt, neue Apparate mussten erfunden und construirt werden, bis das Verfahren zur Ausführung in continuirlichem Betrieb reif war.

Nebenbei sei erwähnt, dass die Ermittlung der zur Erzielung eines befriedigenden Verlaufes der Reaction geeigneten Bedingungen

auch zur Darstellung der freien Indoxylsäure führte, welche unter dem Namen »Indophor«, ähnlich der Propiolsäure und dem Indigosalz, im Kattandruck zur Erzeugung von Indigo auf der Faser Verwendung gefunden hat.

Der aus der Schmelze in wässriger Lösung mit Luft abgeschiedene Indigo ist krystallinisch. Wo besonders feine Vertheilung erwünscht ist, wie in der Gährungsküpe, wird der gewonnene Indigo mit Schwefelsäure in ein Sulfat übergeführt, dies mit Wasser zersetzt und so in ein zartes, in der Küpe äusserst leicht lösliches Pulver verwandelt, welches unter dem Namen »Indigo S« in den Handel gebracht wird. —

In kurzen Zügen habe ich versucht, Ihnen die Entstehungsgeschichte einer neuen Fabrication zu schildern, und es erübrigt mir nur, einige Momente hervorzuheben, welche geeignet sein dürften, den Einfluss dieser Fabrication auf die Förderung bedeutender Industriezweige wie auf weitere wirthschaftliche Gestaltungen wenigstens anzudeuten.

Die Vortheile, welche der synthetische Indigo gegenüber dem Naturproduct bietet, sind schon so häufig an anderer Stelle geschildert worden, dass ich mich in dieser Beziehung kurz fassen kann.

Die Gleichmässigkeit, der stets gleiche Gehalt des gelieferten Productes an reinem Indigo, das absolute Freisein dieses Productes von andersartigen Beimischungen, die leichte Reducirbarkeit in dem äusserst fein vertheilten Zustand, in welchem das Product erhalten wird, und die dadurch bedingte Bequemlichkeit in der Anwendung für den Färber sind als solche Hauptvorzüge zu nennen, im Gegensatz zu dem stets schwankenden Gehalt und der schweren Reducirbarkeit der Handelsmarken von Pflanzenindigo. Sie befreien den Färber, der mangels exacter Untersuchungsmethoden seine Waare nicht nach dem inneren Werth, sondern nach leicht trügerischen, äusseren Merkmalen kaufen musste, aus der drückenden Abhängigkeit vom Händler und gewähren ihm die volle Sicherheit einer gleichförmigen, tadellosen Qualität.

Trotz dieser Vorzüge hatte die Einführung des synthetischen Indigos anfänglich mit manchen Schwierigkeiten zu kämpfen. Es konnte nicht ausbleiben, dass von interessirter Seite versucht wurde, seine Qualität zu discreditiren; dies geschah z. B. durch die Behauptung, dass die im Pflanzenindigo enthaltenen Verunreinigungen, die dem synthetischen Product fehlen, zum Färbeprocess erforderlich seien. Andererseits behauptete man wieder, dass der von uns in den Handel gebrachte Indigo nichts anderes als raffinirter Pflanzenindigo sei!

Besonders erschwerend für die Einführung wirkte aber der Umstand, dass der Begriff des »chemischen Individuums« dem Nichtchemiker zumeist unbekannt ist. Die Thatsache, dass zwei Körper verschiedenen Ursprungs, wie Pflanzenindigo und synthetischer Indigo, identisch sein können, wurde nicht begriffen; man bezeichnete den synthetischen Indigo als ein Surrogat des natürlichen Indigos und suchte ihn auf gleiche Stufe mit ähnlich färbenden Anilinfarbstoffen zu stellen.

Solche Bemängelungen und Irreführungen konnten aber den Thatsachen gegenüber nicht all zu lange ihren Einfluss behaupten.

Der synthetische Indigo liefert, seiner sehr grossen Reinheit entsprechend, reinere Färbungen. Auch dieser Umstand wirkte merkwürdiger Weise, freilich nur an einzelnen Stellen, erschwerend für seine Einführung; so z. B. nahmen einzelne deutsche Militärbehörden Anstand daran, dass die mit unserem reinen Indigo gefärbten Tuche eine etwas lebhaftere Nuance zeigten, als die damit verglichene, nach alter Art mit unreinem Indigo gefärbte, als Type dienende Tuchvorlage.

In Folge der leichten Kuppbarkeit und Gleichmässigkeit ist das Färben mit neuem Indigo eine ebenso leichte und einfache Operation geworden, wie das Färben mit irgend einem sonstigen gewöhnlichen Farbstoff, während es früher nur bei einer durch langjährige Uebung erworbenen Erfahrung möglich war, mittels des bekanntlich nur in ganz verschiedenen Reinheitsgraden zu Gebot stehenden Pflanzenindigos stets dieselben Färbungen zu erzielen. Diese Kunst, oft das Erbe ganzer Generationen, hat durch den synthetischen Indigo an Werth verloren, wodurch das neue Product bei manchem Indigofärber, der sich seiner besonderen Geschicklichkeit bewusst war, einen unfreundlichen Empfang hinnehmen musste.

Nachdem es uns, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, im Juli 1897 gelungen war, den Herstellungspreis des synthetischen Indigos so weit zu ermässigen, dass wir bei dem niedrigsten Preis, den Pflanzenindigo je erzielte, concurrenzfähig auftreten konnten, entschlossen wir uns, zunächst Anlagen zu erstellen, welche gestatteten, den deutschen Consum dieses Farbstoffes zu liefern, wobei die Dispositionen so getroffen wurden, dass die Production bei gutem Erfolg nach Wunsch ausgedehnt werden konnte.

Da wir nicht wussten, wie billig die Pflanze in dem bevorstehenden Concurrenzkampf Indigo liefern können, und auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass ein einfacheres und billigeres Verfahren zur Herstellung von Indigo gefunden werde, so war unser Vorgehen, zu dessen Ausführung aussergewöhnliche

finanzielle Mittel erforderlich waren — schon heute sind ca. 18 Millionen Mark in den Ludwigshafener Anlagen für diesen Zweck investirt —, mit einem sehr grossen Risiko verbunden.

Bis jetzt entsprechen jedoch unsere Resultate den gehegten Erwartungen, und wir hoffen den Kampf, welcher ein lange dauernder und schwieriger sein wird, siegreich zu bestehen.

Früher schätzte man den Werth der Indigoproduction auf 80—100 Millionen Mark; auch bei heutigem, wesentlich niedrigerem Preise dürfte derselbe noch 50—60 Millionen Mark betragen.

Wenn es uns bis heute auch nur gelungen ist, einen Theil dieses Werthes der deutschen Industrie zu sichern, dabei den deutschen Consum vom Auslande unabhängig zu machen und die für den Indigo bisher an das Ausland gezahlten Summen Deutschland zu erhalten, so ist es doch wohl nur eine Frage der Zeit, dass der gesammte Bedarf an Indigo auf synthetischem Wege gedeckt werden wird, und umgekehrt erhebliche Beträge vom Auslande nach Deutschland wandern werden.

Unsere heute schon erreichte Production von Indigo entspricht derjenigen, für welche im Mutterland des Pflanzenindigos eine Fläche von mehr als 100000 Hektaren in Anspruch genommen wird. Der erste Eindruck, welchen die Feststellung dieser Thatsache hervorbringen geeignet ist, mag wohl der sein, dass die Fabrication des Indigos über jenes Land eine schwere Katastrophe heraufbeschwören werde; vielleicht aber doch nicht. Wenn man sich erinnert, wie Indien periodisch von Hunger-noth heimgesucht wird, so darf man nicht ohne Weiteres die Hoffnung ablehnen, es könnte auch zum Glück für jenes Land sich wenden, wenn immense Flächen, auf welchen ein Product gewonnen wird, das zudem dem schroffsten Wechsel der Conjunctionen unterworfen ist, zur Gewinnung von Brodfrüchten und sonstigen Stoffen der Ernährung Verwendung finden. Ich nehme für mich nicht in Anspruch, in dieser Frage als ein unparteiischer Rathgeber zu gelten, wage es aber dennoch, meine Ueberzeugung auszusprechen, dass die Regierung Indiens sich ein grosses Verdienst erwerben könnte, würde sie den doch unaufhaltbaren Process der erwähnten Umwandlung in den Culturen des Landes fördern und einer methodischen, rationellen Durchführung desselben Anleitung und Unterstützung gewähren. --

Ich bin am Ende meiner Ausführungen. Sie haben gesehen, dass die neue Industrie nicht ein uns vom Himmel zugefallenes, unverhofftes Geschenk ist, dass vielmehr die Geistesarbeit und der Fleiss vieler Kräfte während einer langen Reihe von Jahren und schon zu einer Zeit, wo der Erfolg noch keineswegs als sicher gelten konnte, zielbewusst zusammenwirken mussten, das Werk zur

Vollendung zu bringen. Die Vorbedingungen zur praktischen Indigo-synthese waren durch die Resultate langjähriger wissenschaftlicher Arbeit gegeben. Alle Hilfsmittel einer fortgeschrittenen Technik standen zur Verfügung, und den Kenntnissen, dem Fleiss, der Energie und der Pflichttreue, welche unseren deutschen Chemiker auszeichnen, ist die schliessliche Vollendung des Werkes zu danken, eines Werkes, von dem wir wünschen, dass es einen Culturfortschritt bedeute, und von dem wir hoffen, dass es der deutschen chemischen Industrie zur Ehre, dem Vaterlande zum Segen gereichen wird.

Verzeichniss
der eingegangenen Beiträge zur Begründung
eines
Hofmann-Hauses.

Name	Betrag	Name	Betrag
<i>Abbes, Heinr.</i> , Heidelberg	5	<i>Arndt, Ad.</i> , Barmen	100
<i>Abegg, Richard</i> , Leipzig	10	<i>Anović, A.</i> , Belgrad	10
<i>Abejanz, H.</i> , Zürich	12	<i>Askenasy, P.</i> , Heidelberg	3
<i>Adon, E. H.</i> , Cambridge	20	<i>Associazione Chimico-Farmacut.</i>	
<i>Act. Ges. f. Anilinfabr.</i> , Berlin	3000	Mailand	25
<i>Adlerskron, B. v.</i> , Höchst	5	<i>Athanasow, Chr.</i> , Sofia	1,60
<i>Adamskiewicz, Berlin</i>	5	<i>Aulich, Bern</i>	4
<i>Adr. Emile</i> , Genf	32	<i>Authenrieth, W.</i> , Freiburg	3
<i>Agrestini, A.</i> , Urbino	8	<i>Auwers, K.</i> , Heidelberg	10
<i>Ahrens, Breslau</i>	20	<i>Badische Anilin- und Sodafabr.</i>	
<i>Albert, H.</i> , Biebrich	100	Aufsichtsrath, Ludwigshafen	20020
<i>Albertucci, G.</i> , Urbino	5	<i>Badstübner, Heidelberg</i>	3
<i>Albitzky, Kasan</i>	2	<i>Balbiano, Rom</i>	20
<i>Albrecht, K.</i> , Biebrich	10	<i>Bally, Dr. O.</i> , Ludwigshafen	20
<i>d'Albuquerque, Barbados</i>	5	<i>Banji, C.</i> , Mailand	5
<i>Alessi, A.</i> , Reggio Emilia	5	<i>Bankowski, Mülhausen</i>	3
<i>Alexander, Berlin</i>	3	<i>Bannan, J. B.</i> , N. Andover	5
<i>Alessandri, P. E.</i> , Pavia	3	<i>Bansa, Berlin</i>	5
<i>Alexandroff, N.</i> , Moskau	1	<i>Baroni, G.</i> , Bologna	3
<i>Alexandroff, P.</i> , Kasan	6	<i>Bartel, A.</i> , Tharandt	5
<i>Alvosi, Rom</i>	2	<i>Bartolotti, P.</i> , Rom	5
<i>Althoff, Berlin</i>	20	<i>Bartolotti, P.</i> , Melfi	5
<i>Annelburg, Heidelberg</i>	2	<i>Baruch, Berlin</i>	5
<i>Ampola, Rom</i>	5	<i>Bassolini, Gebr.</i> , Mailand	50
<i>Andrae, J.</i> , Frankfurt	100	<i>Battoli, L.</i> , Mailand	1
<i>Andreocci, A.</i> , Rom	5	<i>Bauer, A.</i> , Wien	20
<i>Angeli, A.</i> , Bologna	5	<i>Bauer, Alb.</i> , Gernrode	100
<i>Angeli, E. de.</i> , Milano	50	<i>Baum, Bern</i>	2,40
<i>Anschütz, P.</i> , Ludwigshafen	10	<i>Baum, Jos.</i> , Ludwigshafen	20
<i>Anschütz, R.</i> , Bonn	50	<i>Baumann, E.</i> , Freiburg	200
<i>Antonoff, K.</i> , Sofia	1,60	<i>Baumann, L.</i> , Mülhausen	3
<i>Antrick, O.</i> , Berlin	100	<i>Baumann, Th.</i> , Dornach	5
<i>Apotheker-Gremium, Budapest</i>	25	<i>Baumeister, Bern</i>	4
<i>Appenzeller, H.</i> , Ludwigshafen	100	<i>Baumert, G.</i> , Halle	10
<i>Appiani, G.</i> , Mailand	10	<i>Baeyer, v.</i> , München	100
<i>Arendt, R.</i> , Leipzig	100	<i>Bayer, F.</i> , Elberfeld	2000
<i>Arleitt, R.</i> , Ludwigshafen	20	<i>Beck, Riga</i>	2

Name	Betrag	Name	Betrag
<i>Beck, Georg</i> , Heidelberg	5	<i>Blank, Paul</i> , Hankels Ablage	5
<i>Becker, A.</i> , Leipzig	30	<i>Blauberg, M.</i> , Moskau	3
<i>Becker, F.</i> , Mühlhausen	3	<i>Bleneck</i> , Zürich	4
<i>Beckh</i> , Würzburg	5	<i>Blomstrand, C. W.</i> , Lund	50
<i>Beckmann, E.</i> , Erlangen	50	<i>Blumc</i> , Posen	2
<i>Beer, A.</i> , Berlin	30	<i>Boeck</i> , Riga	2
<i>Begun</i> , Riga	2	<i>Böhm, Otto</i> , Berlin	10
<i>Behrend, Rob.</i> , Leipzig	10	<i>Boeris, G.</i> , Bologna	3
<i>Behrle, A.</i> , Ludwigshafen	10	<i>Bohn, R.</i> , Ludwigshafen	50
<i>Beil, A.</i> , Leipzig	3	<i>Bökai, A.</i> , Budapest	5
<i>Beilstein, F.</i> , St. Petersburg	220	<i>Boldi, G.</i> , Arezzo	5
<i>Beluchowsky</i> , Riga	2	<i>Bollettino Chimico - Farmaceut</i> , Mailand	10
<i>Belloni, C.</i> , Mailand	5	<i>Bonavin, G. & Cie.</i> , Bologna	10
<i>Belloni, F.</i> , Mailand	1	<i>Bonda, K.</i> , Erlangen	5
<i>Bemmelen, van</i> , Leiden	10	<i>Boner, H.</i> , Ludwigshafen	50
<i>Bensinati, P.</i> , Bologna	5	<i>Bookman, S.</i> , Berlin	14
<i>Bennel</i> , Bukarest	81	<i>Bopp, Aug.</i> , Wien	100
<i>Bentivoglio, T.</i> , Modena	1	<i>Borgmann, G.</i> , Halle	10
<i>Berend</i> , Kiel	5	<i>Börnstein, E.</i> , Berlin	25
<i>Beresnicowicz</i> , Riga	2	<i>Börnstein</i> , Berlin	10
<i>Berguzzi, C.</i> , Mailand	5	<i>Böttcher, W.</i> , Grabow	20
<i>Bergmann, Marburg</i>	5	<i>Bottelli, G.</i> , Mailand	50
<i>Berliner Handels-Ges.</i>	50	<i>Böttinger, H. T.</i> , Elberfeld	5
<i>Berufsgenossensch. d. chem. In-</i> <i>dustrie</i>	10	<i>Bourgeois, E.</i> , Lüttich	4
<i>Berliner, L.</i> , Charlottenburg	3	<i>Bourry, H.</i> , Mühlhausen	3
<i>Bernaroli, F.</i> , Bologna	40	<i>Bouman, Walker</i> , Athens	10
<i>Bernthsen, A.</i> , Ludwigshafen	100	<i>Brambilla, G.</i> , Mailand	1
<i>Berruti</i> , Rom	2	<i>Braun, Julius</i> , Leipzig	3
<i>Bertarelli, G.</i> , Mailand	20	<i>Bredig, Georg</i> , Leipzig	15
<i>Bertolani, R.</i> , Modena	2	<i>Bredt, J.</i> , Bonn	25
<i>Bertoni, G.</i> , Livorno	10,50	<i>Bridolini</i> , Piacenza	10
<i>Bertram, Aug.</i> , Ludwigshafen	10	<i>Bril</i> , Charlottenburg	3
<i>Besann, C.</i> , Lodi	5	<i>Brioschi, F.</i> , Mailand	25
<i>Besta, G.</i> , Sondrio	5	<i>Bromberg, Otto</i> , Berlin	60
<i>Battero, H.</i> , Mühlhausen	2	<i>Brümme, Gebr.</i> , St. Petersburg	20
<i>Beval</i> , Berlin	5	<i>Brown, A. C.</i> , Edinburg	50,75
<i>Beyazoff, V.</i> , Sofia	1,60	<i>Brown, G. E.</i> , Wolverhampton	5
<i>Beyer, Bruno</i> , Ludwigshafen	20	<i>Brown, W. G.</i> , Lexington	20
<i>Bianchi</i> , Rom	1	<i>Bruck</i> , Berlin	5
<i>Bianco, A. Del.</i> , Mailand	10	<i>Bruck</i> , Riga	2
<i>Bieber, Joh. Diehr.</i> , Hamburg	100	<i>Brühl, J. W.</i> , Heidelberg	20
<i>Biedermann, A.</i> , Lodz	100	<i>Brunck, H.</i> , Ludwigshafen	2000
<i>Biedermann, R.</i> , Berlin	75	<i>Brüning, Frau A. v.</i> , Frank- furt a.M.	200
<i>Biffi, A.</i> , Mailand	100	<i>Brüning, A. v.</i> , St. Petersburg	100
<i>Biltz, H.</i> , Greifswald	5	<i>Brüning, von</i> , Höchst	500
<i>Binder, F.</i> , Mühlhausen	10	<i>Brüning, G. von</i> , Berlin	200
<i>Biscari, G.</i> , Mailand	5	<i>Brüning, H. von</i> , Berlin	50
<i>Bischoff, C. A.</i> , Riga	42,75	<i>Brüning, W. von</i> , Frankfurt a.M.	100
<i>Bischler, A.</i> , Zürich	4	<i>Brunnengräber</i> , Rostock	100
<i>Bistrzycki</i> , Charlottenburg	10	<i>Brunner</i> , Lausanne	16
<i>Bittó, B. v.</i> , Budapest	1	<i>Bruyn, C. A. Lobry de</i> , Amsterdam	10
<i>Bizoff, N.</i> , Sofia	1,60	<i>Budny</i> , Riga	2
<i>Blacher</i> , Riga	2	<i>Buecher</i> , Heidelberg	3
<i>Blank</i> , Berlin	3		

Name	Betrag	Name	Betrag
Bucherer, H., Leipzig	3	Chem. Fabr. Akt.-Ges. Hamburg	500
Buchlock, G., Budapest	1	Chem. Fabr. Goldenberg, Geron- mont & Co., Winkol	100
Buchka, v., Göttingen	63	Chem. Fabr. Griesheim	5500
Buchner, Ed., Berlin	100	Chem. Fabr. Heinrichshall	500
Bürking, R., Crefeld	30	Chem. Fabr. Rhenania, Aachen	1000
Buff, H., Crefeld	400	Chem. Fabr. Silesia, Saarau	500
Bagarszky, St., Budapest	1	Chem. Fabr. vorm. Hofmann & Schötensack, Gernsheim	100
Bähler, K., Zürich	4	Chem. Fabr. vorm. Schering, Auf- sichtsrath	1500
Bullock, John L., London	50	Chem. Fabr. Vorster & Grüne- berg, Stassfurt	300
Bülow, C., Ludwigshafen	5	Chem. Gesellsch. Frankfurt a M.	100
Bunsen, Heidelberg	50	Chem. Gesellsch. Göttingen	44
Bunte, H., Karlsruhe	20	Chem. Gesellsch. Leipzig	100
Buntrock, Charlottenburg	5	Chem. Gesellsch. Zürich	100
Bürger, J., Manchester	5	Chem. Industr., Verein zur Wäh- rung d. Interess. der, Berlin	5000
Burghard, Aug., Ludwigshafen	50	Chem. Laborat. Landwirthschaftl. Instit. Mailand	4,50
Burghardt, F., Bern	2,30	Chem. Lab. Techn. Inst. Mailand	73,50
Burkhardt, J. B., Ludwigshafen	50	Chem. Lab. Pharmaceut. Inst. Kiel	40
Burkart, E., Brunn	10	Chem. Lab. Polytechn. Inst. Dresden	50
Barrough, Horace, Baltimore	5	Chem. Lab. Techn. Hochsch. Ber- lin, S.-S. 1892	6
Basch, Max, Erlangen	20	Chem. Lab. Techn. Hochsch. Han- nover	24
Bäising, Westend	5	Chem. Lab. Techn. Hochsch. Mün- chen	100
Cacci, F., Mailand	5	Chem. Lab. Univ. Basel	51,20
Cahn, Emil, Bebrich	3	Chem. Lab. Univ. Jena	18,50
Campanella, L., Genua	2	Chem. Prod.-Fabr. Pommerens- dorf-Stettin	1300
Campani, G., Brescia	10	Chininfabr. Zimmer & Co., Frank- furt a/M.	200
Canuzzi, C., Mailand	1	Christoff, A., Sofia	1,60
Cantiani, G., Mailand	100	Ciamician, G., Bologna	50
Cannizzaro, S., Rom	100	Cianni, G., Spoleto	1
Capelli, P., Parma	5	Cieszpowsky, Graf, Posen	10
Capilupi, A., Mantua	5	Ciotti, P., Mailand	1
Carbonit, Sprengstoff-Akt.-Ges., Schlebusch	100	Claparède, A., Genf	50
Carcano, L., Lodi	5	Classen, A., Aachen	50
Carda, E., Bologna	2	Cleef, G. Doyervan, Amsterdam	8
Carl, Charlottenburg	5	Clemm, A., Ludwigshafen	2000
Carnelutti, G., Mailand	25	Cohen, Greifswald	10
Caro, Posen	2	Cohn, Georg, Berlin	6
Caro, H., Ludwigshafen	500	Collischonn, F., Mombach	5
Carpenè, A., Conegliano	25	Comboni, E., Conegliano	25
Casali, A., Bologna	10	Conen, J., Buenos Aires	5
Caspary, Richard, Chemnitz	5	Corbetta, C., Mailand	10
Cassella & Co., Leopold, Frankfurt	6000	Cossa, A., Turin	10
Castellucci, R., Genua	2	Costa, T., Ferrara	10
Castelli, A., Mailand	10	Cramer, Berlin	8
Castoro, Rom	2	Crecchi, A., Livorno	2,50
Cattaneo, R., Mailand	1		
Cattorelli, A., Mailand	50		
Carazzi, A., Bologna	10		
Cav-naghi, C., Mailand	50		
Ceccherelli, O., Arezzo	2		
Cersole, M., Neuville	20		
Cerrutti, J., Bergamo	50		
Cesabianchi, P., Mailand	10		
Cesaroni, C., Genua	1		
Chambon, E., Ludwigshafen	20		

Name	Betrag	Name	Betrag
<i>Fäger, H.</i> , Giessen	5	<i>Gallinek, A.</i> , Berlin	2
<i>Fink, Edward</i> , Milwaukee	20	<i>Gambarara, F.</i> , Borello	5
<i>Fink, R.</i> , Ludwigshafen	5	<i>Gans, J.</i> , Frankfurt a M.	200
<i>Finkenbeiner</i> , Berlin	5	<i>Gans, L.</i> , Frankfurt a M.	1500
<i>Fino, V.</i> , Turin	10	<i>Garelli, F.</i> , Bologna	5
<i>Fischer, Emil</i> , Berlin	2000	<i>Gariboldi, G.</i> , Mailand	1
<i>Fischer, F.</i> , Göttingen	20	<i>Gasparini, J.</i> , Mercatello	3
<i>Fischer, O.</i> , Erlangen	40	<i>Gassmann, Ch.</i> , Mülhausen	3
<i>Fittica, F.</i> , Marburg	10	<i>Gaethgens, C.</i> , Giessen	20
<i>Fittig, R.</i> , Strassburg	50	<i>Gattermann</i> , Heidelberg	10
<i>Fleischer</i> , Berlin	30	<i>Gehe & Co.</i> , Dresden	250
<i>Fleissmann, Th.</i> , Iserlohn	1000	<i>Geigy-Merian, R.</i> , Basel	200
<i>Flickiger, F. A.</i> , Bern	20	<i>Geigy, Rud.</i> , Basel	200
<i>Fohr</i> , Berlin	10	<i>Genala, F.</i> , Rom	25
<i>Fölsch, W.</i> , Budapest	1	<i>Genesius</i> , Zürich	4
<i>Foote, Frank B.</i> , Somerville	5	<i>Genth, F. A. jr.</i> , Philadelphia	20,10
<i>Foote, S.</i> , Mülhausen	4	<i>Genz, B.</i> , Berlin	50
<i>Focetti, A.</i> , Mailand	5	<i>Georgescu, M.</i> , Bukarest	8
<i>Formaggia, G.</i> , Mailand	5	<i>Gerard, Eric</i> , Lüttich	8
<i>Fors, C.</i> , Mailand	20	<i>Gerchjakianz</i> , Zürich	4
<i>Förster, F.</i> , Charlottenburg	60	<i>Gerhard</i> , Berlin	50
<i>Försterling, H.</i> , Kiel	3	<i>Gerilowski, D.</i> , Sofia	17
<i>Franceschi, G.</i> , Bologna	5	<i>Gerling, H. J.</i> , Leiden	5
<i>Francesconi, L.</i> , Rom	5	<i>Gianoli, G.</i> , Mailand	10
<i>Franchimont</i> , Leiden	10	<i>Gibbs, Wolcott</i> , Newport	41,20
<i>Frank, Bern</i>	2,40	<i>Gibertini, D.</i> , Parma	20
<i>Fränkel, Riga</i>	7	<i>Giedtich, A.</i> , Lüttich	8
<i>Fränkel, J.</i> , Heidelberg	3	<i>Giesern, Frh. v.</i> , Leipzig	3
<i>Franklin, E. C.</i> , Lawrance	5	<i>Giesler, H.</i> , Stuttgart	5
<i>Frapolli, A.</i> , Mailand	10	<i>Gigli, T.</i> , Pavia	3
<i>Fresenius, H.</i> , Wiesbaden	10	<i>Gillet, C.</i> , Lüttich	4
<i>Fresenius, R.</i> , Wiesbaden	100	<i>Ginsburg</i> , Riga	2
<i>Fresenius, Th.</i> , Wiesbaden	10	<i>Giorgis, G.</i> , Rom	5
<i>Freund, M.</i> , Berlin	20	<i>Girard, A.</i> , Mailand	10
<i>Frey, Hg.</i> , Leipzig	30	<i>Gladstone, J. H.</i> , London	20
<i>Freyss, G.</i> , Mülhausen	5	<i>Glajcy, Gottlob</i> , Nürnberg	100
<i>Fröder, Leipzig</i>	3	<i>Glaserapp, M.</i> , Riga	2
<i>Frödlinaer & Sohn</i> , Berlin	402	<i>Glaser, Carl</i> , Ludwigshafen	10,10
<i>Fries, H. H.</i> , New York	5	<i>Glassner, H.</i> , Heidelberg	5
<i>Fritsch, L.</i> , Lucca	2,50	<i>Gocht, C. H.</i> , Ebersbach	5
<i>Fritz, Würzburg</i>	3	<i>Goeckel, Ludwig</i> , Frankfurt	100
<i>Fröhlich, E.</i> , Palianico	50	<i>Goedicke, R. von</i> , St. Petersburg	5
<i>Froam, E.</i> , Freiburg	3	<i>Goldbaum, J.</i> , Bern	2,40
<i>Fuchs, O.</i> , Marburg	5	<i>Goldberg, Abrin</i> , Chemnitz	5
<i>Fuchs, U.</i> , Ludwigshafen	20	<i>Goldberg, B.</i> , Wilna	10
<i>Fuess, Ernst</i> , Hanau	20	<i>Goldberger, L. v.</i> , Budapest	15
<i>Full, C.</i> , Würzburg	3	<i>Goldschmidt, Th.</i> , Essen	250
<i>Fumagalli, A.</i> , Mailand	5	<i>Goldschmidt, V.</i> , Heidelberg	20
<i>Funaro, A.</i> , Livorno	2,50	<i>Goldschmidt, G.</i> , Prag	50
<i>Funk, Berlin</i>	3	<i>Goll, Otto</i> , Mainkur	5
<i>Fynn</i> , Charlottenburg	5	<i>Gonzales, E.</i> , Mailand	5
<i>Gabba, L.</i> , Mailand	50	<i>Gotscheff, W.</i> , Sofia	1,60
<i>Gabriel, S.</i> , Berlin	100	<i>Gout, L.</i> , Lüttich	8
<i>Galaboff, J.</i> , Sofia	1,60	<i>Graebe, C.</i> , Genf	40
<i>Galli, G.</i> , Mailand	1	<i>Granat</i> , Riga	2

Name	Betrag	Name	Betrag
Grancini, C., Mailand	0,50	Hasenclever, Aachen	1500
Grandmougin, E., Lörrach	5	Hüssermann, C., Stuttgart	20
Granuzzi, A., Mailand	2	Haussmann, Leipzig	3
Grassi, Cristaldi, Rom	5	Haussmann, W., Litzldorf	5
Gravis, A., Lüttich	8	Hoyduck, M., Pankow	20
Greene, Arthur G., London	20	Heberlein, G., Wattwyl	5
Greiff, Berlin	20	Hecht, O., Würzburg	20
Greshoff, M., Haag	10	Hefter, Charlottenburg	5
Gresly, J., Neuville	20	Hehner, A., Ludwigshafen	50
Griepentrog, H., Fürstenberg	5	Heidemann, Cöln	1500
Griesbach, Mühlhausen	5	Heidrich, Hugo, Wien	20
Griffin, T. L., Berlin	1	Heilmann, E., Berlin	10
Grübler, A., Budapest	1	Heim, Charlottenburg	10
Grohe, Heidelberg	3	Heinecke, Charlottenburg	100
Grünberg, Th., Riga	11	Heinichen, O., Ludwigshafen	5
Gross, Karl, Heidelberg	3	Heinstein, J., Heidelberg	5
Grübler, Riga	2	Helbig, D., Rom	5
Grünberg, Riga	2	Helle, J., Greifswald	5
Gruew, E., Charlottenburg	5	Heller, Berlin	5
Grüschberg, H., Cöln	800	Helmuth, v., Charlottenburg	3
Guasti, Rom	3	Hempel, Berlin	3
Gucci, P., Rom	5	Hempel, W., Dresden	45
Guetta, G., Genua	5	Henke, F., Halle	3
Gürber, Würzburg	3	Henry, L., Löwen	16
Guthzeit, M., Leipzig	5	Hensch, R., Mühlhausen	5
Gutmann, Berlin	50	Heraeus, W. C., Hannover	100
Güttler, Herm., Reichenstein	1000	Herber, C., Heidelberg	3
Györy, St., Budapest	2	Hertlein, v., Würzburg	10
Haarmann, W., Höxter	3000	Herwig, F., Leipzig	5
Haarmann & Reimer, Holzwinden	1000	Herzberg, W., Mühlhausen	3
Haefely, O., Mühlhausen	5	Herzfeld, Berlin	10
Haefely, J., Mühlhausen	5	Herzog, Berlin	30
Hagelberg, L., Berlin	10	Hess, A., Leipzig	5
Hagemann, C., Leipzig	5	Heyden, v., Radebeul	1500
Halberstadt, Charlottenburg	5	Hilger, A., München	25
Halle, Zweigverein für Rüben- zucker-Industrie	100	Hills, Walter, London	42
Halle, L., Berlin	3	Hintz, E., Wiesbaden	10
Hallgarten, Fritz, Mühlheim	300	Hinsberg, O., Capri	7,50
Halpern, Riga	2	Hirsch, Berlin	3
Hambach, Bern	2,50	Hirsch, Ph., Pankow	20
Hammerich, H., Berlin	10	Hirsch, R., Berlin	20
Hampel, Emil, Berlin	10	Hittorf, W., Münster	10
Hankel, Leipzig	2	Hochbaum, Bern	2,40
Hannau, C., Genua	2	Hof, Hans, Leipzig	3
Hansen, Heinrich, Pirna	50	Hoff, J. A. van't, Charlottenburg	150
Hanser, Aug., Ludwigshafen	500	Höfer, H., München	5
Hantzsch, A., Zürich	50	Hoffmann, Riga	2
Harries, Berlin	10	Hoffmann, Ed., Heidelberg	3
Hart, W. B., Fairfield	5	Hoffmann, M., Mainkur	500
Hartmann, Berlin	50	Hoffmann, P. W., Ludwigshafen	500
Hartmann, Amöneburg	3	Holde, D., Berlin	10
Hartmann & Hauers, Hannover	200	Holländer, Berlin	50
Hartogensis, S., Ludwigshafen	500	Hohn, Riga	2
Hartzel, F., Berlin	30	Holtz, J. F., Berlin	5000
		Hoojwerff, S., Delft	25

Name	Betrag	Name	Betrag
Hoppe-Seyler, T., Strassburg	60	Kaltwasser, O., Halle	5
Horn, von, Heidelberg	15	Kanonnikoff, Kasan	6
Hoster, Franz, Dielkirchen	50	Kaplan, J., Charlottenburg	3
Howard, Bern	2,40	Kappeler, C., Edgewater	10
Howell, T. J., Zürich	4	Karlovsky, G. v., Budapest	1
Hoyer, H., Würzburg	2	Kisemacher, Stettin	200
Hüber, Enrico, Triest	5	Kassner, Münster	5
Hummel, J. J., Leeds	5	Kast, Berlin	5
Hunsatz, Berlin	2	Katzenstein, H., Berlin	2
Hurawitsch, Riga	11	Käuffer, R., Mülhausen	2
Hutchinson, A., Cambridge	20	Kauffmann, O., Niedersedlitz	50
Hüstener Gewerkschaft Bruch- hausen.	1000	Kaysar, C., Mailand	100
Hütz, Berlin	5	Kees, Alfred, Höchst	5
Hensperger, Mülhausen	2	Keferstein, C., Berlin	900
Hilff, J., Sofia	1,60	Kempf, Th., Berlin	10
Hosay, L. v., Budapest	5	Ketteler, B., Münster	5
Immerheiser, C., Ludwigshafen	10	Kieseritzky, Riga	2
Instituto tecnico, Brescia	9,50	Kilian, H., München	10
Iker, M. J., Ludwigshafen	10	Kingsford, T. P., Oswego	5
Ischütz, Hugo, Klausenburg	5,10	Kircher, G., Ludwigshafen	20
Itrati, C., Bukarest	40	Kiss, K. v., Budapest	1
Iwig, F., Würzburg	3	Kitzing, Leipzig	3
Jackson, C. Loring, Cambridge	200	Kjeldahl, J., Kopenhagen	20
Jacob, Emil, Kreuznach	50	Knecht, W., Neuville	50
Jacobi, Ad., Berlin	10	Knesch, F., Charlottenburg	5
Jacobi, S., Berlin	3	Knierim, v., Riga	2
Jacobsen, G., Ludwigshafen	10	Knietsch, R., Ludwigshafen	30
Jacobsen, P., Heidelberg	10	Knöster, O. & Co., Berlin	200
Jacobi, Br., Dorpat	2	Knöll, Hans, Ludwigshafen	100
Jacoby, Otto, Magdeburg	10	Knoll & Co., Ludwigshafen	300
Jackowski, Bern	2,30	Knorr, L., Jena	1000
Jaffé, Benno, Charlottenburg	300	Knosp, R. v., Ludwigshafen	5000
Jaffé, M., Posen	10	Knoevenagel, Heidelberg	20
Jaffé, M., Berlin	10	Kny, S., Berlin	20
Jägermann, Riga	2	Koch, Riga	2
Jahn, Hans, Berlin	100	Koch, Zürich	4
Jahn, Frau Sophie, Berlin	100	Koch, Rud., Berlin	200
Jakowki, Moskau	1	Köhler, Berlin	100
Jannasch, P., Heidelberg	20	Kohan, Riga	7
Janson, v., Gerdauen	5	Kohlendestillation, A. G., Bulmke	100
Japp, F. R., Aberdeen	100	Kolbe, August, Zauow	1000
Järmay, J., Budapest	5	Kolbe, C., Radebeul	300
Jaubert, G., Ludwigshafen	5	Komarowsky, Bern	1,60
Johst, von, Stuttgart	100	König, Bern	4
Johnson, E. L., Charlottenburg	5	König, J., Münster	20
Julius, P., Ludwigshafen	20	Königs, E., Crefeld	20
Jungbluth, Berlin	5	Königs, W., München	100
Just, R., Ludwigshafen	5	Königsberg, Mülhausen	2
Kachel, F., Ludwigshafen	50	Königswarder, Baron v.	500
Kachlbrandt, F., Leipzig	3	Königswarder & Ebell, Linden	100
Kalk-Köln, Chem. Fabr. Fritz Vorster	800	Koninck, L. L. de, Lüttich	20
Kalkhoff, F., Berlin	10	Konolatsch, M., Moskau	1
Kalle & Co., Biebrich	1000	Koppe, Max, Höchst	25
		Körner, G., Mailand	50
		Körner, G., Ludwigshafen	10

Name	Betrag	Name	Betrag
<i>Kossel</i> , A., Berlin	50	<i>Lengyel</i> , B. v., Budapest	5
<i>Kostanecki</i> , St. v., Bern	80	<i>Leonardi</i> , A., Parma	5
<i>Koester</i> , G., Heidelberg	3	<i>Leubardt</i> , Johs., Berlin	100
<i>Kotter</i> , Riga	2	<i>Leonardt</i> , M., Charlottenburg	5
<i>Kowarsky</i> , Riga	2	<i>Leupoldshall</i> , Vereinigte Chem. Fabriken	300
<i>Kraemer</i> , G., Berlin	1001,85	<i>Lepetit</i> , R., Susa	20
<i>Krause</i> , A., Berlin	3	<i>Lepetit</i> , Cav. R., Susa	50
<i>Kraussfeldt</i> , Carl, Iserlohn	50	<i>Lepetit</i> , Dollfus & Gansser, Mairland	50
<i>Kraut</i> , K., Hannover	300	<i>Leppert</i> , W., Warschau	20
<i>Krell</i> , Georg, Bruchhausen	600	<i>Lepsius</i> , B., Griesheim	400
<i>Kreuter</i> , O., Leipzig	3	<i>Leroux</i> , A., Lüttich	4
<i>Kroll</i> , M., Charlottenburg	5	<i>Leube</i> , G., Ulm	10
<i>Kronthal</i> , Kiel	3	<i>Leverkus & Söhne</i> , C., Leverkusen	100
<i>Krug</i> , A., Berlin	1	<i>Levi</i> , E., Bologna	5
<i>Krutwig</i> , Jean, Lüttich	10	<i>Ley</i> , Magnus, Freiburg	3
<i>Küchler</i> , Louis, Crefeld	100	<i>Lewenberg</i> , H., Mülhausen	3
<i>Kuhtor</i> , Halle	100	<i>Lewisson</i> , Julius, Berlin	1000
<i>Kühling</i> , Berlin	10	<i>Lieber</i> , A., Wien	50
<i>Kuhrein</i> , A., Charlottenburg	50	<i>Liebermann</i> , C., Berlin	500
<i>Kühn</i> , B., Berlin	15	<i>Liebreich</i> , O., Berlin	100
<i>Kunheim</i> , H., Berlin	1500	<i>Liferten</i> , E., Mülhausen	3
<i>Kunz-Krause</i> , Lausanne	8	<i>Lilienfeld</i> , M., Itrowica	5
<i>Künne</i> , Berlin	10	<i>Limpach</i> , Berlin	3
<i>Küster</i> , F., Marburg	5	<i>Limpricht</i> , Greifswald	20
<i>Küster</i> , Wm., Tübingen	10	<i>Linde</i> , Carl v. der, Leipzig	200
<i>Laar</i> , C., Bonn	5	<i>Lindgen & Söhne</i> , Mülheim	50
<i>Laatsch</i> , H., Ludwigshafen	5	<i>Lindner</i> , Rud., Leipzig	3
<i>Ladenburg</i> , A., Breslau	100	<i>Lintner</i> , C. J., München	10
<i>Ladenburg</i> , C., Ludwigshafen	500	<i>Lisseako</i> , K., St. Petersburg	25
<i>Laiblin</i> , R., Ludwigshafen	30	<i>Lithauer</i> , Berlin	5
<i>Laire</i> , Ed. de, Paris	500	<i>Lizzi</i> , A., Reggio Emilia	5
<i>Laire</i> , Georges de, Paris	2418,65	<i>Löh</i> , Berlin	5
<i>Lamoitié</i> , M., Mailand	1	<i>Loetzka</i> , J., Budapest	1
<i>Landou</i> , Nathan, St. Petersburg	25	<i>Loeben</i> , von, Leipzig	3
<i>Landesou</i> , G., Dorpat	6	<i>Lohse</i> , Gustav, Berlin	2000
<i>Landolt</i> , Berlin	1000	<i>Lombardi</i> , G., Rom	2
<i>Landolt</i> , L., Mailand	5	<i>Lougu</i> , E., Rom	2
<i>Landsberger</i> , Posen	3	<i>Lorber</i> , L., Mülhausen	3
<i>Landschaff</i> , L., Grünau	100	<i>Lorini</i> , E., Mailand	5
<i>Lang</i> , E., Mülhausen	10	<i>Losanitsch</i> , S. M., Belgrad	20
<i>Lang</i> , H., Ludwigshafen	10	<i>Lossen</i> , W., Königsberg	100
<i>Langhein</i> , H., Leipzig	10	<i>Lotti</i> , Rom	2
<i>Lange</i> , M., Amersfoort	50	<i>Louguinine</i> , W., Moskau	10
<i>Lange</i> , Berlin	3	<i>Louis</i> , C., Riga	7
<i>Langer</i> , Carl, Glauc	5	<i>Löwenherz</i> , Berlin	5
<i>Lassar-Cohn</i> , Königsberg	5	<i>Luboldt</i> , R., Dresden	1000
<i>Laurini</i> , Rom	2	<i>Lucas</i> , Würzburg	5
<i>Lazeff</i> , G., Sofia	1,60	<i>Lucius</i> , Eugen, Frankfurt	300
<i>Le Blanc</i> , M., Leipzig	10	<i>Lüdgens</i> , Adolph jr., Mülheim a Rh.	100
<i>Lecco</i> , M. T., Belgrad	20	<i>Ludwig</i> , Ernst, Wien	40
<i>Lehmann</i> , L., Ludwigshafen	50	<i>Lunge</i> , G., Zürich	50
<i>Lehmann</i> , Berlin	3		
<i>Leichner</i> , L., Berlin	2200		
<i>Lehmann</i> , F., Giessen	15		
<i>Lendecke</i> , N., Ludwigshafen	15		

Name	Betrag	Name	Betrag
Luraschi, Mailand	50	Merz, V., Zürich	40
Lussy, K., Lörrach	20	Messing, Mülhausen	3
Lucardo, O., Bergamo	5	Metz, Richard, Dresden	3
Mac Callum, W., Mülhausen	3	Meyer, Leipzig	3
Maceratini, A., Faou	5	Meyer, Curt, Ludwigshafen	50
Mc Gill, J. T., Nashville	10	Meyer, Christ., Ludwigshafen	20
Muckay, E., Halifax	5	Meyer, Emil, Traun	7,50
Madajew, S., Mülhausen	3	Meyer, Ernst von, Leipzig	100
Magnani, F., Bologna	2	Meyer, R. J., Berlin	25
Magnanini, G., Modena	10	Meyer, Lothar, Tübingen	50
Magnetti, G., Mailand	5	Meyer, Paul, Grünau	250
Mahla, F., Berlin	1000	Meyer, Th., Amöneburg	3
Mahla, Frau, Berlin	500	Meyer, Victor, Heidelberg	50
Mai, Würzburg	3	Meyers, J., Hoorn	2
Moissen, P., Modena	3	Michaetis, Berlin	5
Molagnini, G., Bologna	3	Michaetis, A., Rostock	50
Malerba, O., Mailand	20	Michaelis, H., Berlin	20
Mallet, J. W., Charlottesville	50	Michailenko, J., Kiew	4
Malotey, N. v., Budapest	1	Michailoff, D., Sofia	1,60
Mandt, M., Ludwigshafen	25	Michel, O., Mülhausen	3
Mannelli, G., Reggio Emilia	2	Micheli, de, Mailand	1
Marchetti, Rom	5	Michels, W., Berlin	10
Merckwald, W., Berlin	120	Miersch, Walther, Dresden	5
Marcuse, P., Berlin	1	Milani, C., Mailand	5
Margary, L., Arpino	10	Milch, L., Posen	5
Margulies, J., Mülhausen	3	Milanesi, A., Mailand	3
Marijnac, C. de, Genf	40	Müller, W. von, München	500
Marino, Rom	1	Minder, P., Mülhausen	3
Markownikow, W., Moskau	5	Ministerium geistl. Angeleg., Berlin	500
Mason, A. T., Zürich	4	Mir, G. F., Urbino	10
Martelli, G., Mailand	40	Missaghi, G., Cagliari	50
Martius, C. A., Berlin	5000	Mjösen, J. A., Leipzig	5
Motthes & Weber, E., Duisburg	200	Möbius, K., Berlin	20
Motys, A., Leutschau	2	Möhlau, R., Dresden	50
Muz, A., Paris	200	Mola, P., Bologna	2
Mac, Frères, Paris	300	Moldovanyi, St. von, Budapest	2
Mayer, Fr., Charlottenburg	5	Molinari, E., Mailand	1
Mayer, M., Wageringen	5	Molitor, B., Leutschau	3
Mazzara, G., Parma	10	Moll, Riga	2
Maticus, Würzburg	10	Müller, G., Charlottenburg	5
Meikoff, P. J., Odessa	20	Molnár, F., Budapest	2
Mendelsohn, B., Posen	10	Mommsen, Th., Charlottenburg	30
Mendelsohn, Franz v., Berlin	200	Monselise, G., Mailand	15
Mendelsohn, Rob. v., Berlin	200	Montanari, C., Bologna	2
Mendelsohn-Bartholdy, E., Berlin	500	Monti, E., Mailand	0,50
Mendelejew, D., St. Petersburg,		Monti, N., Mailand	0,50
Ertrag einer Sammlung,	54,75	Morgan, G. G., London	5
Mesdini, A., Mailand	5	Morgenstern, Th.,	100
Mengarini, Rom	2	Morley, H. F., London	20
Menozzi, A., Mailand	15	Morrell, Berlin	3
Mentha, E., Ludwigshafen	15	Mosel, S., Posen	2
Meck, Louis, Darmstadt	50	Mozdzynski, Zürich	4
Meck, W., Darmstadt	600	Mucciarini, G., Urbino	5
Melato, Adr., Triest	5	Muir, M. M. Pattison, Cambridge	15
Merli, M., Mailand	10	Müller, Berlin	5

Name	Betrag	Name	Betrag	
Müller, Carl, Ludwigshafen	50	Oppenheimer, Berlin	1	I
Müller, E., Höchst	5	Oppermann, Jul., Biebrich	5	I
Müller, F. W., Darmstadt	20	Oriani, G., Mailand	0,50	I
Müller, Friedr., Ludwigshafen	50	Orth, A., Berlin	30	F
Müller, Hugo, London	1017,80	Oser, W., Zürich	4	F
Müller, J., Mülhausen	3	O-t, H., Hannover	25	F
Müller, W. H. Max, Altdamm	20	Osermann, C., Prag	5	F
Müller, Baron von, Melbourne	50	O'Sullivan, C. P., Burton	400	P
Mantendam, Zürich	4	Oswald, A., Zürich	4	P
Münzing, Althert, sen., Heilbronn	300	Otto, Aler, Höchst	5	P
Mura, A., Mailand	1	Otto, R., Ludwigshafen	10	P
Murakszy, K., Budapest	1	Owsjnikow, Riga	2	P
Mylius, A., Basel	100	Palladino, L., Genua	2	P
Mylius, F., Charlottenburg	100	Pantoli, A., Mailand	5	P
N. N., Posen	2	Panzarasa, A., Mailand	10	P
N. N., Heidelberg	3	Pape, Carl, Ziegelhausen	3	P
N. N., Frankfurt	100	Parenti, C., Gergenti	2	Pr
Namias, R., Mailand	5	Parfenow, St. Petersburg	10	Pr
Nassauer, Würzburg	3	Pasquali, A., Bologna	2	Pr
Nathanson, Berlin	3	Pasqualini, A., Forli	5	Pr
Natschoeff, N., Moskau	1	Paternò, E., Palermo	50	Pa
Nauck, Max, Dorpat	2	Paulsen, O., Dorpat	2	Pa
Nauck, W., Ludwigshafen	5	Pavesi, A., Mailand	10	Qu
Naumann, Berlin	20	Pekrun, H., Ludwigshafen	15	Qu
Naumann, A., Giessen	20	Pellizzari, C., Genua	10	Qu
Nernst, W., Göttingen	165	Pergami, Rom	2	Ra
Neumann, S., Budapest	1	Perhans, Joh., Triest	5	Ra
Neville, F. H., Cambridge	25	Perroni, L., Genua	1	Ra
Nicoli, Rom	2	Pesci, L., Parma	20	Ra
Niederstadt, B., Hamburg	20	Pessina, G., Mailand	5	Ra
Nietzki, R., Basel	20	Pessina, L., Mailand	1	Ra
Nikolitsch, M., Belgrad	10	Peters, Theodor, Chemnitz	300	Ra
Noelling, E., Mülhausen	100	Petricu, J., Bukarest	8	Ra
Noordt, Haber, Leiden	5	Petronella, F., Bologna	2	Ra
Nordby, Charlottenburg	3	Petsch, L., Ludwigshafen	10	Ra
Norton, A. S., Columbus	5	Pettenkofer, v., München	60	Ra
Nützel, Leipzig	3	Peters, Otto, Heidelberg	5	Rat
Nuricsin, J., Budapest	1	Pezzolato, Rom	5	Rat
Oberbeck, Greifswald	10	Pfeiffer, Ig., Budapest	1	Ree
Obermeyer, Jos., New York	5	Pfeiffer, Darmstadt	10	Rej
Obremskij, M. v., Hongkong	5	Pfeiffer, Th., Jena	20	Rei
Ockel, Friedenau	3	Pjehl, Berlin	50	Rei
Oehler, Ed., Offenbach	2500	Piccard, J., Basel	20	Rei
Oehler, K., Offenbach	5000	Piccini, A., Mailand	20	Rei
Oehlert, Berlin	5	Piccinini, A., Parma	5	Reu
Ohlendorff, Alb. Freiherr v., Hamburg	100	Pick, S., Szcakowa	10	Reu
Ohlendorff, H. Freiherr v., Hamburg	100	Piepenbrink, Elberfeld	15	Reu
Ohlendorff, W. v., Hamburg	100	Piloty, Berlin	10	Rey
Olyati, L., Zürich	4	Pincus, Berlin	3	Rho
Omeis, Th., Würzburg	5	Pinkus, Berlin	5	Ricc
Ongania, G., Lecce	2	Pinner, A., Berlin	100	Ricc
Oppenheim, Franz, Berlin	500	Pintsch, Berlin	1000	Rich
Oppenheim, Hugo, Berlin	100	Piotrowski, Mülhausen	2	Rich
		Pirola, E., Mailand	1	Rich
		Pisanka, M. v., Mülhausen	3	Rich

Name	Betrag	Name	Betrag
Plucher, G., Parma	5	Riedel, C., Ludwigshafen	30
Plank, Berlin	10	Riegler, C., Wessering	5
Platt, H., Mülhausen	3	Riess, Joh., Heidelberg	50
Plescosoff, B., Kiew	4	Rietschoten, van, Rotterdam	5
Pöchl, J., München	10	Rikoff, Bern	4
Poleck, Th., Breslau	30	Rimatori, Rom	2
Pollacci, E., Pavia	4	Ritthausen, H., Königsberg	10
Poltzer, A., Bukarest	16	Rizzo, Rom	2
Ponci, L., Como	10	Robiati, F., Mailand	1
Popovici, Berlin	5	Robinson, Berlin	5
Poschkowezky, Zürich	1	Rodrian, A., Heidelberg	10
Posner, Th., Berlin	3	Roeder, Fr., Ludwigshafen	5
Pospieckow, W., Kiew	6,50	Rohde, S., München	10
Postl, Ad., Triest	5	Romagnoli, Mailand	10
Pozzi, L., Mailand	0,50	Römcke, J. C., Niederau	20
Prati, U., Bologna	2	Roemer, A., Ludwigshafen	15
Prinzhorn, A., Hannover	50	Romig, E., Ludwigshafen	5
Proppe, Würzburg	3	Rondoni, M., Modena	5
Proppe, H., Mannheim	20	Rose, Berlin	5
Pukall, W., Berlin	5	Rose, Herm., Berlin	30
Pulermacher, Berlin	10	Rosen, F. Baron, Kasan	11
Quadri, A., Mailand	1	Rosenbach, J., Göttingen	20
Quincke, Heidelberg	20	Rosenberg, Berlin	1
Quincke, F., Stolberg	10	Rosenheim, A., Berlin	20
Raab, A., Frankfurt	5	Rosenheim, Würzburg	3
Rabe, St. Petersburg	10	Rosenthal, E., Basel	25
Rabinowitsch, Riga	2	Rosenzweig, J., Charlottenburg	3
Radeff, D., Sofia	1,60	Roser, W., Marburg	20
Rademacher, Paul, Carolinenthal	50	Rossini, A., Mailand	1
Rahnhausen, Kiel	3	Rostock, Sammlung im Chem. Univ.-Lab.	35,50
Rahulcsu, P., Bukarest	8	Rothenburg, v., Kiel	5
Radziwanowski, v., Czernichow	5	Rothschild, H., Ludwigshafen	500
Raikow, Sofia	4,45	Rottenburg, Paul, Glasgow	1000
Rakusin, Riga	2	Roussaer, H., Leiden	5
Rasow, Leipzig	3	Rubinowitsch, D., Charlottenburg	3
Ratin, Charlottenburg	3	Rückenburg, Frau A., Westend	10
Rathenau, Bitterfeld	100	Rudolph, Fr., Berlin	20
Reelz, Riga	2	Ruff, G., Berlin	30
Rejormatsky, S., Kiew	6,50	Ruggeri, Rom	2
Reiss, C., Ludwigshafen	500	Rügheimer, Kiel	10
Reissert, A., Berlin	600	Ruhemann, S., Cambridge	30
Reissig, Th., Ludwigshafen	10	Rumpf, G., Frankfurt a M.	200
Reitzenstein, Dr., Würzburg	5	Ruspajari, G., Parma	5
Reuland, C., Heidelberg	3	Rütgers, Julius, Berlin	5500
Reuscher, M., Leipzig	5	S., L., Berlin	17
Reuteln, C., Dorpat	2	Sabanejeff, A., Moskau	10
Reverdin, Fred., Genf	16	Sachau, Berlin	20
Reymann, Paul, Wheeling	100	Sachs, J., Berlin	5
Rhodus, Gustav, Burgbrohl	500	Saligny, Bukarest	64,80
Ricci, A., Mostara	1	Salkowski, H., Münster	30
Ricciarelli, G., Urbino	2	Salomon, Berlin	3
Richard, B., München	5	Salzmann, M., Amsterdam	20
Richardz, F., Bonn	50	Samietz, Greifswald	3
Richter, E., Berlin	20	Sani, G., Mailand	5
Richter R., Charlottenburg	5		

Name	Betrag	Name	Betrag
<i>Saunow, G.</i> , Graudenz	20	<i>Schrader</i> , Kiel	5
<i>Sipper, E.</i> , Ludwigshafen	20	<i>Schrader, G.</i> , Berlin	1
<i>Sirasin, Ed.</i> , Genf	8	<i>Schraube, C.</i> , Ludwigshafen	20
<i>Straub, Zürich</i>	5	<i>Schreiber, R.</i> , Charlottenburg	5
<i>Strauss, C.</i> , Stargard	55	<i>Schubart, Albrecht</i> , Berlin	300
<i>Süss, G.</i> , Fossombrone	5	<i>Schüchler, G.</i> , Amöneburg	3
<i>Sauer, A.</i> , Warschau	20	<i>Schulhöfer, S.</i> , Würzburg	3
<i>Saytzeff, Alex.</i> , Kasan	13	<i>Schultz, G.</i> , Berlin	100
<i>Saytzeff, C.</i> , Kasan	6	<i>Schulze, E.</i> , Zürich	15
<i>Saytzeff, M.</i> , Kasan	6	<i>Schunck, H.</i> , Ludwigshafen	10
<i>Schaab, F.</i> , Mülhausen	3	<i>Schuncke, J.</i> , Ludwigshafen	50
<i>Schad, L.</i> , Berlin	100	<i>Schwalbe, B.</i> , Berlin	20
<i>Schäfer, L.</i> , Charlottenburg	50	<i>Schwann</i> , Kiel	3
<i>Schäffner, M.</i> , Aussig	75	<i>Schwannert, H.</i> , Greifswald	15
<i>Schall, C.</i> , Zürich	16	<i>Schwartz, Carl</i> , Berlin	30
<i>Scharff</i> , Berlin	5	<i>Schwärzle, Fr.</i> , Aachen	5
<i>Scharff, Alex.</i> , Frankfurt	100	<i>Schwebel, Paul</i> , Berlin	200
<i>Scheibler, C.</i> , Berlin	1000	<i>Schwendener</i> , Berlin	20
<i>Scheibler, C. i. F. F. C. Scheibler & Co.</i> , Cöln	100	<i>Schoritzer, E.</i> , Mülhausen	2
<i>Schneck, St.</i> , Budapest	5	<i>Schoritzer, W.</i> , Ludwigshafen	20
<i>Schenk</i> , Würzburg	3	<i>Scotti, G.</i> , Mortara	1
<i>Schering, R.</i> , Berlin	2000	<i>Seelig, Ed.</i> , Berlin	50
<i>Scherler, O.</i> , Berlin	3	<i>Seezen</i> , Riga	2
<i>Schewkow</i> , Riga	2	<i>Seidel, P.</i> , Ludwigshafen	5
<i>Schidrowitz</i> , Bern	4	<i>Seiler, F.</i> , Lausanne	8
<i>Schilling, A.</i> , Ludwigshafen	30	<i>Seitz, Fr.</i> , Ludwigshafen	10
<i>Schimansky</i> , Riga	2	<i>Sell, E.</i> , Berlin	50
<i>Schimweil & Co.</i> , Leipzig	500	<i>Sella, Famiglia di Quintine</i> , Biella	50
<i>Schindler</i> , Riga	2	<i>Seuter</i> , Würzburg	5
<i>Schleicher, E.</i> , Ludwigshafen	15	<i>Senepalla, M.</i> , Mailand	0.50
<i>Schmalzgang, H.</i> , Ludwigshafen	20	<i>Seuer, Alrod</i> , Galway	101
<i>Schmid, E.</i> , Ludwigshafen	5	<i>Serebnjakow, S. D.</i> , Moskau	5
<i>Schmidt, A.</i> , Heidelberg	3	<i>Serwini, G.</i> , Rom	2
<i>Schmidt, A.</i> , Moskau	5	<i>Seyditz, Robert</i> , Wiesbaden	10
<i>Schmidt, Alfred</i> , Ludwigshafen	20	<i>Seydel, Paul</i> , Liesing	50
<i>Schmidt, Carl</i> , Ludwigshafen	5	<i>Sicker, Frau N.</i> , St. Petersburg	5
<i>Schmidt, Ed.</i> , Montreux	8	<i>Sichert, August</i> , Frankfurt	100
<i>Schmidt, F.</i> , Höchst	5	<i>Sieg, Paul</i> , Berlin	200
<i>Schmidt, M.</i> , Marburg	5	<i>Sigirich, M.</i> , Leipzig	10
<i>Schmidtman</i> , Berlin	5	<i>Sigle, G.</i> , Stuttgart	10005
<i>Schmies, G.</i> , Zürich	4	<i>Simaszko</i> , Riga	2
<i>Schmitt</i> , Dresden	25	<i>Siemens, G.</i> , Berlin	50
<i>Schmitt, Georg</i> , Zürich	4	<i>Siemens, W. von</i> , Charlottenburg	1000
<i>Schmitz</i> , Leipzig	3	<i>Siermann, E.</i> , Buekau	10
<i>Schneider</i> , Posen	2	<i>Silber, P.</i> , Bologna	35
<i>Schneider, v.</i> , München	50	<i>Silbernick, B.</i> , Charlottenburg	3
<i>Schöffel, R.</i> , Leoben	5	<i>Simon, W.</i> , Baltimore	5
<i>Scholl, Robert</i> , Zürich	4	<i>Siucci, G.</i> , Urbino	5
<i>Schoeller, Casar</i> , Zürich	100	<i>Società Adriatica di Scienze natur.</i> , Triest	50
<i>Schön, L.</i> , Giessen	5	<i>Società d. M. S. fra i Farmacisti d'Italia</i> , Mailand	25
<i>Schönebeck, Germania Act.-Ges.</i>	500	<i>Società d. sc. medic. chimica</i> , Bu- karest	81
<i>Schöpf, M.</i> , Berlin	10	<i>Solger</i> , Berlin	5
<i>Schoetensack</i> , Heidelberg	3		
<i>Schlatten, C.</i> , Berlin	250		

Name	Betrag	Name	Betrag
<i>Schulowski, Riga</i>	2	<i>Tiemann, Ferd., Berlin</i>	6000
<i>Schulin, Klas., Stockholm</i>	5	<i>Tigerstedt, A., Mülhausen</i>	3
<i>Sental, C. J., Budapest</i>	16	<i>Tilden, Wm. A., Birmingham</i>	60
<i>Serokin, B., Kasau</i>	2	<i>Tivoli, D., Bergamo</i>	2
<i>Spady, Joh., Gawrilow</i>	61	<i>Tollens, B., Göttingen</i>	20
<i>Spallanzani, P., Reggio Emilia</i>	5	<i>Toporski, Posen</i>	3
<i>Spannagel, H., Ludwigshafen</i>	5	<i>Tosana, G., Brescia</i>	2
<i>Spar, Berlin</i>	3	<i>Török, Jos., Budapest</i>	5
<i>Spiranski, A., Moskau</i>	1	<i>Tóth, I. con. Budapest</i>	2
<i>Spiegel, Leopold, Berlin</i>	5	<i>Trabattani, C., Bergamo</i>	1
<i>Spiemann, A., Zürich</i>	4	<i>Traczewsky, de, Bern</i>	8
<i>Spindler, Carl, Berlin</i>	1000	<i>Trapeson-janz, Riga</i>	4
<i>Spridonoff, N., Sofia</i>	1,60	<i>Traverso, L., Mailand</i>	1
<i>Sprengel, H., London</i>	101,60	<i>Traube, J., Berlin</i>	10
<i>Sprenger, H., Schw. Gmünd</i>	5	<i>Traube, M., Berlin</i>	100
<i>Spring, W., Lüttich</i>	45	<i>Traube, W., Berlin</i>	10
<i>Squire, W. S., London</i>	5	<i>Traun, Heinrich, Hamburg</i>	300
<i>Stockmann, W., Lehrte</i>	60	<i>Trautmann, E., Kingersheim</i>	10
<i>Stohlschmidt, C., Aachen</i>	20	<i>Trey, Riga</i>	2
<i>Steiner, A., Leutschau</i>	30	<i>Triebach, Leipzig</i>	3
<i>Steiner, K., Ludwigshafen</i>	500	<i>Trommsdorff, H., Heidelberg</i>	40
<i>Stephan, Charlottenburg</i>	5	<i>Trop, Riga</i>	2
<i>Stewart, Würzburg</i>	3	<i>Trunkin, Riga</i>	7
<i>Stemann, F., Leipzig</i>	50	<i>Tryller, H., Leipzig</i>	2
<i>Stöckel, C., München</i>	30	<i>Tschürsch, A., Bern</i>	20
<i>Stensburger, J., Moskau</i>	25	<i>Typke, Paul, Geo. Wm., London</i>	100,80
<i>Stenuss, Robert, Bielefeld</i>	5	<i>Ueberschuss beim Essen</i>	170
<i>Stricker, Th., Pfastatt</i>	10	<i>Ugolini, U., Urbino</i>	1
<i>Strohbach, Schnitz</i>	3	<i>Ullner, Berlin</i>	5
<i>Strokkirk, C. G., Hernösand</i>	5	<i>Ungeannt</i>	500
<i>Stroof, J., Griesheim</i>	1100	<i>Universität Urbino,</i>	60
<i>Stroppa, C., Bologna</i>	6	<i>Urech, F., Tübingen</i>	5
<i>Stroze Kiel</i>	3	<i>Urplitz, Joh., Triest</i>	5
<i>Surbow, Ad., Ludwigshafen</i>	5	<i>Usigli, Arnoldo, Mailand</i>	25
<i>Sybow, Berlin</i>	50	<i>Vascoff, J., Sofia</i>	1,60
<i>Szicsi, J., Budapest</i>	1	<i>Veit, Eduard, Berlin</i>	500
<i>Sziga, K. von, Budapest</i>	5	<i>Veltscheff, S., Sofia</i>	1,60
<i>Tajel, Würzburg</i>	5	<i>Venturi, A., Bologna</i>	2
<i>Tadani, G., Mailand</i>	1	<i>Venturini, Mailand</i>	5
<i>Tafoni, E., Susa</i>	5	<i>Venturoli, G., Bologna</i>	5
<i>Takaha, K., Tokyo</i>	5	<i>Vicari, Ed., Mailand</i>	5
<i>Tambor, Bern</i>	4	<i>Viefhaus, A., Leipzig</i>	3
<i>Tanmann, G., Dorpat</i>	24	<i>Vierthaler, Aug., Triest</i>	25
<i>Tassinari, G., Mantua</i>	3	<i>Vila, J., Mülhausen</i>	3
<i>Täuber, Berlin</i>	10	<i>Villard, H., New York</i>	500
<i>Tazzini, L., Mailand</i>	10	<i>Vilavecchia, Rom</i>	10
<i>Tetoni, E., Mailand</i>	2	<i>Vischer, S., Ludwigshafen</i>	100
<i>Thau, Carl von, Budapest</i>	20	<i>Vitali, D., Bologna</i>	20
<i>Thaus, A., Berlin</i>	2	<i>Vivarelli, A., Livorno</i>	2,50
<i>Thiel, G. B., Darmstadt</i>	15	<i>Vogel, L., Mailand</i>	20
<i>Thiele, J., Halle</i>	5	<i>Voit, Carl, München</i>	10
<i>Thomas, Kiel</i>	3	<i>Volpi, Rom</i>	2
<i>Thompson, C. M., Cardiff</i>	42	<i>Volhard, J., Halle</i>	50
<i>Thoms, Riga</i>	7	<i>Vongerichten, Strassburg</i>	100
<i>Thoms, H., Berlin</i>	50	<i>Vossen, Leo, Aachen</i>	230

Name	Betrag	Name	Betrag
Voswinkel, H., Berlin	5	Winkler, L., Budapest	2
Vorländer, D., Halle	10	Winter, Posen	3
Vorster, Fritz, Cöln	1800	Winter, A., Heidelberg	20
Vulpus, G., Heidelberg	3	Winternitz, Bern	2,50
Wacker, L., Ludwigshafen	10	Winther, A., Giessen	100
Wagner, Zürich	4	Wirsing, F., Kiel	3
Walden, P. P., New Haven	12,50	Wirsing, G., Schweinfurt	5
Walden, P., Riga	22	Wischin, G., St. Peter-burg	5
Waldmann, Riga	2	Wislicenus, Würzburg	10
Wallach, O., Göttingen	100	Wislicenus, Hans, Leipzig	5
Walter, G., Freiburg	3	Wislicenus, J., Leipzig	200
Walter, G., Pfullendorf	5	Witt, Otto N., Berlin	238,40
Walther, W., Kiel	5	Wodzinski, v., Riga	2
Walz, G., Heidelberg	10	Wohl, Alfred, Berlin	20
Warschauer, Robert, Berlin	200	Wolff, Bern	4
Wartha, V., Budapest	5	Wolff, L., Jena	30
Weber, Würzburg	2	Wolff, Walther, Göttingen	500
Weber, Carl, St. Petersburg	7	Wolffhügel, Elberfeld	30
Weber, Julius, Duisburg	600	Wolk, S., Charlottenburg	2
Weber, Robert, Budapest	1	Wollner, Robert, Mügeln	50
Weckstein, Riga	2	Wood, Riga	7
Wedekind & Co., R., Uerdingen	300	Wülfing, A., Elberfeld	100
Wegelin, E., Mülhausen	3	Wulfsohn, Riga	2
Wegener, A., Biebrich	3	Wulz, P., Ludwigshafen	10
Wegener, E., St. Petersburg	10	Wunderlich, A., Chemnitz	50
Weil, Albert, Görlitz	100	Wurster, C., London	20,45
Weiler, Max, Rostock	10	Zacharia, Al., Bukarest	4
Weill, A., Zürich	4	Zaleski, St. v., Tomsk	12
Weiss, Freiburg	2	Zanetti, C. U., Bologna	5
Weltz, H., Ludwigshafen	20	Zarri, R., Bologna	20
Wengel, W., Leipzig	5	Zega, A., Belgrad	3
Wentzel, E., Berlin	5	Zeitschel, Leipzig	3
Werder, J., Zürich	4	Zelinsky, N., Odessa	10
Werner, P., Dornach	5	Zeller, Berlin	40
Westermann, v., Riga	4	Zenoni, M., Livorno	2,50
Weyl, Theodor, Berlin	10	Zickenbraht, E., Moskau	50
Weyel, Bern	2,40	Zielke, O., Wien	0,45
Wicke, Ferdinand, Barmen	300	Zierold, G., Biebrich	20
Wild, Eugen, Mülhausen	20	Zilchert, P., Dorpat	2
Wildt, Posen	3	Zimmer, Herm., Wheeling	100
Wilensky, L., Charlottenburg	3	Zincke, Th., Marburg	100
Will, W., Berlin	200	Zironi, C., Mailand	10
Willdenow, Clara, Bern	8	Zubow, P., Moskau	5
Wilski, Riga	2	Zuco, Marino, Genua	10
Winder, G. R., Zürich	4	Zuehl, G. von, Ludwigshafen	20
Winkler, Cl., Freiberg	60		

Verzeichniss der Beiträge

für das im Hofmann-Hause errichtete

Marmor-Standbild von A. W. v. Hofmann.

(Abgeschlossen am 29. December 1900.)

Dr. C. Ahrens, Hamburg	M	10
Dr. Fr. Bayer, Elberfeld	»	500
Joh. Diedrich Bieber, Hamburg	»	100
Dr. von Brüning, Höchst a. Main	»	500
H. Bucherer, Köln	»	100
Chemische Fabrik Cotta bei Dresden	»	300
Chemische Fabrik Goldonberg, Gero- mont & Co., Oestrich-Winkel	»	100
Chem. Fabrik von Heyden, Radebeul	»	200
Chemische Productenfabrik Pommerensdorf, Stettin	»	800
Chininfabrik Braunschweig, Braunschweig	»	500
Cramer & Buchholz, Rönsahl	»	50
Dr. Ludwig Darmstädter, Berlin	»	500
Deutsche Solvay-Werke Bernburg	»	1000
Max Elb, Dresden	»	100
Dr. F. Engelhorn, Mannheim	»	500
Gustav Eschenbach, Zanow/Pommern	»	500
Dr. Constant. Fahlberg, Salbke-Westerhüsen	»	500
Herm. Feyl & Co., Buch- u. Kunst-Druckerei, Berlin	»	50
Dr. L. Gans, Frankfurt a. M.	»	200
Gehe & Co., Dresden	»	100
Dr. W. Haarmann, Holzminden	»	200
Haarmann & Reimer, Holzminden	»	1000
Commerzienrath Hasenelever, Aachen	»	500
Heine & Co., Leipzig	»	1000
Hermania, Act.-Ges., Schönebeck a. E.	»	250
Gebr. H. y l & Co., Charlottenburg	»	100
O. Kauffmann, Niedersedlitz	»	30
Carl Keferstein, Berlin	»	100
Ed. Kissel, Ricklingen	»	20

Dr. C. Knöpfler & Co., Charlottenburg . . .	100
Hans Knoll, Ludwigshafen	100
Baron von Königswarter, Linden b. Hannover . . .	500
Rud. Koepp & Co., Oestrich	500
Krell, Bruchhausen bei Hüsten	100
Kuhlow, Halle a. Saale.	100
Kunheim & Co., Berlin	500
Carl von der Linde, Crefeld	200
Adolf Lindgens jun., Mülheim a. Rh.	100
E. Merck, Darmstadt	100
Dr. Louis Merck, Darmstadt	100
Th. Morgenstern, Berlin	100
Dr. Franz Oppenheim, Berlin	500
Pabst & Lambrecht, München	50
Dr. Piepenbrinck, Elberfeld	15
Th. Pyrkosch, Ratibor	150
H. Rasmus, Berlin	10
Rheinische Kohlensäure-Industrie Hön- ningen	100
Gebr. Rhodius, Burgbrohl	200
Julius Rütgers, Berlin	500
Dr. E. Rumpf, Frankfurt a. M.	200
Strontian- und Potasche-Fabrik Rossau	100
Dr. Heinrich Traun, Hamburg	200
Tremser Knochenmühle, Schwartau	10
Vereinigte Chem. Fabriken zu Leopoldshall	100
Vereinigte Köln-Rottweiler Pulver- fabriken, Köln	300
Leo Vossen, Aachen	200
L. Wolff, Jena	30

Verzeichniss der Geschenke
zur
Ausschmückung und inneren Einrichtung
des
Hofmann-Hauses.

Se. Maj. der Kaiser und König widmeten dem Hofmann-Hause
seine Büste.

Frau Geheimrätthin Bertha v. Hofmann (Berlin) überwies für das
Hofmann-Haus die wissenschaftliche Bibliothek ihres heimgegangenen
Gemahls mit den zur Aufstellung dienenden Repositorien und einem
Lesetisch.

Hr. Prof. Dr. C. Harries (Berlin) stattete die Räume der Bibliothek
mit Mobiliar, Beleuchtungskörpern und Fenstervorhängen aus.

Die Deutsche elektrochemische Gesellschaft überreichte, in
einem Schranke vereinigt, eine Sammlung der Präparate, die zur Zeit
in Deutschland auf elektrochemischem Wege technisch dargestellt
werden oder darstellbar sind. Die Sammlung soll durch allmähliche
Nachschenkungen auf der jeweiligen Höhe der elektrochemischen
Technik erhalten werden.

Frau Geheimrätthin Raschdau (Berlin) schenkte eine Collection von
Photographien hervorragender Naturforscher.

Geschenke von Büchern

für die Bibliothek und die Redactions-Bureaux:

- Th. Ackermann, Verlagsbuchhandlung in München.
Miller-Kilian, Lehrbuch der analytischen Chemie.
H. Bechhold, Verlagsbuchhandlung in Frankfurt a. M.:
Bischoff u. Walden, Stereochemie.
Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate.
Parnick, Maschinelle Hilfsmittel der chemischen Technik.

- Fr. Cohen, Verlagsbuchhandlung in Bonn:
Richter, Anorganische und organische Chemie.
- F. Encke, Verlagsbuchhandlung in Stuttgart:
Bender u. Erdmann, Chemische Präparatenkunde.
Classen, Qualitative und quantitative Analyse.
Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie.
Dammer, Handbuch der chemischen Technologie.
Nernst, Theoretische Chemie.
- R. Gaertner, Verlagsbuchhandlung in Berlin:
Flückiger, Pharmacognosie.
Guareschi, Alkaloide, übersetzt von *Kunz-Krause*.
Schultz, Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe.
Tüber-Norman, Derivate des Naphtalins.
- A. Hirschwald, Verlagsbuchhandlung in Berlin:
Hueppe, Handbuch der Hygiene.
- A. Hölder, Universitätsbuchhandlung in Wien:
Tschermak, Lehrbuch der Mineralogie.
- Gebr. Jänecke, Verlagsbuchhandlung in Hannover:
Ost, Lehrbuch der technischen Chemie.
- W. Knapp, Verlagsbuchhandlung in Halle a. S.:
Eder, Handbuch der technischen Photographie.
- Fr. Vieweg & Sohn, Verlagsbuchhandlung in Braunschweig:
Berthsen, Organische Chemie.
Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie.
Fresenius, Qualitative und quantitative Analyse.
Graham-Otto, Anorganische Chemie, bearbeitet von *Michaelis*.
Heumann, Die Anilinfarben und ihre Fabrication, herausgeg. von
Friedländer, II. u. III. Theil.
van t'Hoff, Lagerung der Atome.
van t'Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie.
Jahresbericht, 1892, Heft I–VII,
1893, Heft I–VII,
1896, Heft I–III.
Landolt, Optisches Drehungsvermögen.
Lippmann, Chemie der Kohlehydrate.
Mohr, Lehrbuch der Titrimethoden.
Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik.
Muspratt, Handwörterbuch der technischen Chemie.
Post, Chemisch-technische Analyse.
Roscoe-Schortlemmer, Ausführliche Lehrbücher der anorganischen und
organischen Chemie.
Schmidt, Pharmaceutische Chemie.
Schultz, Chemie des Steinkohlentheers. I. Bd.
Wiedemann u. Ebert, Physikalisches Practicum.
- F. C. W. Vogel, Verlagsbuchhandlung in Leipzig:
Bunge, Lehrbuch der physiologischen Chemie.

- Leop. Voss, Verlagsbuchhandlung in Hamburg:
Arnold, Repetitorium der Chemie.
Arndt, Technik der Experimentalchemie.
Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse.
Behrens, Mikrochemische Analyse organischer Verbindungen.
Behrens, Mikrochemische Technik.
Beilstein, Handbuch der organischen Chemie.
Elsner, Praxis des Chemikers.
Krüss, Colorimetrie und quantitative Spectralanalyse.
Richter, Lexicon der Kohlenstoffverbindungen.
Traube, Physikalisch-chemische Methoden.
- J. Weber, Verlagsbuchhandlung in Leipzig:
Dammer, Lexicon der Verfälschungen.

Geschenke

für die Ausrüstung des **Sitzungssaales** und des
Laboratoriums.

- Allgemeine Carbid- und Acetylen-gesellschaft m. b. H. in Berlin.
 1 Acetylen-Demonstrationsapparat mit Brennern und 5 kg Carbid.
- Alt. Eberhardt & Jäger, Thüringische Glasinstrumentenfabrik in Ilmenau.
 10 Kaliapparate, 4 Büretten, 3 Sätze Pipetten, 2 Sätze Messkolben,
 9 Sätze Messuren, 4 Soxhlet-Apparate, 51 Destillationsapparate
 verschiedener Construction, 2 Kugelkühler.
- F. G. Bornkessel, Glaswaaren-Industrie in Mellenbach in Thür.
 1500 Reagensgläser, 20 Glasplatten, 3 Energiekühler, 600 Präparatengläser,
 40 Sicherheitsröhren, 8 Glasschneidmesser.
- Paul Bunge, Mechanisches Institut, Hamburg.
 1 analytische Waage.
- Fritz Fischer & Röwer, Fabrik und Lager chemischer, physikalischer
 und pharmaceutischer Apparate in Stützerbach.
 1 Heber mit Ansaugrohr, 1 Scheidetrichter mit Deckel.
 2 Stickstoffbestimmungsapparate, 4 Wäagegläschen, 1 Dreiweghahn.
- Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller, Institut zur Anfertigung
 chem., phys. etc. Instrumente in Bonn.
 1 Satz Araeometer, 1 Satz Thermometer, 1 Quecksilberluftpumpe
 nach Prof. Jaumann.
- C. Gerhardt, Marquardt's Lager chemischer Utensilien in Bonn.
 1 Gasometer, 1 Satz Araeometer, 1 Satz Atommodelle, 1 Säureheber,
 5 Rührer, 1 Satz Normal-Thermometer.
- W. Haldenwanger, Sanitäts-Porzellan-Manufactur in Charlottenburg.
 32 Mörser mit Pistillen, 5 Trichter, 27 Spatel und Löffel, 4 Exsiccator-
 einsätze, 1 Wannen, 10 Kochbecher, 2 Sätze Ringe, 6 Töpfe
 mit Sieb, 150 Thonteller.
- Hans Heele, Werkstätten für Präcisionsmechanik und Optik in Berlin.
 1 Spectralapparat, 1 Spectroscop a vision directe.

- W. C. Heraeus, Platinschmelze in Hanau.
Platingeräthe im Gesamtgewichte von 540,95 g und zwar:
3 Schalen, 18 Coni, 5 Blechsorten, 4 Drahtsorten, 4 Tiegel mit
Deckel, 1 Retorte mit Helm, 2 Löffel, 4 Spatel, 3 Schöpfchen.
- Max Kachler & Martini, Fabrik chem. u. pharm. Apparate in Berlin.
3 Kipp'sche Apparate, 6 Kühler, 3 Scheidetrichter, 3 Tropftrichter,
18 Brenner, 1 Satz Korkbohrer, 1 Gasometer, 1 Molekulargewichts-
bestimmungs-Apparat, 1 Trockenapparat, 1 Trockenschrank,
3 Stative mit Ringen und Klemmen, 2 Wasserbäder, 1 Heber
mit Hahn, 2 Rührer.
- C. A. F. Kahlbaum, Chemische Fabrik in Berlin.
Eine grössere Collection von Reagentien und Chemicalien.
- Keiser & Schmidt, Telegraphen-Bau-Anstalt in Berlin.
1 Funkeninductor mit Platinunterbrecher.
- Max Kohl, Werkstätte für Präcisions-Mechanik in Chemnitz.
1 Amperemeter.
- Ernst Leitz, Optisch-mechanische Werkstätte in Wetzlar-Berlin.
1 Mikroskop.
- C. A. Lenz, Fabrik für Einrichtung chemischer Fabriken etc. in Berlin.
1 Centrifuge, 1 Dampfüberhitzer, 1 Schüttelapparat mit Turbine,
1 Rührapparat mit Turbine, Stativ und Klemmen.
- Ernst March Söhne, Thonwaren-Fabrik in Charlottenburg.
2 Ausgussbecken von Porzellan, 2 Mischkübel, 1 Laboratoriums-
nutschenfilter.
- Dr. Robert Mueneke, Technisches Institut in Berlin.
4 Abtropfbretter, 4 Colirrahmen, 6 kupferne Trockenapparate,
4 Wasserbäder, 4 Reagensglasgestelle, 2 Satz Siebe.
- Norddeutsche Gummi- und Guttaperchawaaren-Fabrik, vorm.
Fonrobert & Reimann A.-G. in Berlin.
50 m Gummischlauch, 33 Stück Stopfen und Kappen.
- Dr. Peters & Rost, Fabrik wissenschaftlicher Apparate in Berlin.
2 Tarifwaagen, 1 Gewichtssatz, 5 Exsiccatoren, 7 Scheidetrichter,
33 gew. Trichter, 1 Satz Korkbohrer mit Schärfer, 9 Filtrir- und
Woulff'sche Flaschen, 4 Tiegelszangen, 1 Filtrirgestell, 2 Stative
mit Ringen und Klammern, 5 Kühler, 24 Fractionirkolben, 4 Wasser-
strahlpumpen, 4 Reagensglasgestelle, 30 Drahtnetze, 2 Büretten-
halter, 2 Scheeren, 8 Feilen, 1 Abdampfvorrichtung, 1 Sicherheits-
sandbad, 1 Kugelhühler, 1 Vacuumapparat.
- Dr. Arthur Pfungst in Frankfurt a. M.
1 Autoclav mit Patentverschluss, Oelbad und Manometer.
- von Poncet, Glashüttenwerke in Berlin.
15 Trichter, 80 Rundkolben, 32 Glasretorten, 300 Präparaten-
röhren.
- Königlich Sächsische Porzellan-Manufactur in Meissen.
11 Sätze Abdampfschalen, 25 Casserolen, 25 Filtrirsiebe, 25 Schmelz-
tiegel.

- S. Reich & Co., K. K. österreich. Glasfabricanten in Wien-Berlin.**
 10 Sätze Abdampfschalen, 10 Sätze Krystallisirschalen, 6 Sätze Kochkolben mit weitem Hals, 4 Sätze nach Erlenmeyer, 2 Sätze nach Kjeldahl, 10 Retorten mit und ohne Tubus, 8 verschiedene Trichter, 5 Woulff'sche Flaschen, 35 Sätze Bechergläser, 83 Kochkolben mit flachem Boden, 24 Reagensgläser.
- Carl Schleicher & Schüll in Düren.**
 1 Collection von Filtrirpapieren in Bogen, runden Scheiben und gefalteten Filtern.
- Franz Schmidt & Haensch, Optische und mechanische Werkstätte in Berlin.**
 1 Halbschatten-Polarisationsapparat, 1 grosses Spectroskop à vision directe.
- Julius Schöber, Mechanische Werkstätte in Berlin.**
 5 Gasbrenner mit Stern und Schornstein, 2 Pipettenetageren, 1 Geläselampe, 32 Dreiecke, 30 Dreifüsse, 4 mehrflammige Gasbrenner, 40 Quetschhähne, 1 Diamantmörser, 1 Hofmann'scher Glühofen, 1 Schiessofen, 3 Korkpressen.
- Schott & Genossen, Glaswerk in Jena.**
 100 kg Einschmelzröhren, 25 kg Verbrennungsröhren, 5 kg Glasstäbe, 500 Reagensgläser, 50 Rundkolben, 50 Stohkolben, 50 Erlenmeyerkolben, 8 Messkolben, 18 Sätze Bechergläser, 20 Retorten.
- G. A. Schultze, Specialfabrik wissenschaftlicher Instrumente in Berlin.**
 1 Satz Aërometer, 4 Sätze Thermometer.
- G. Siebert, Platinschmelze in Hanau.**
 3 Platinschalen im Gesamtgewicht von 130,7 g.
- Max Stuhl, Technisches Institut in Berlin.**
 1 Brühl'sche Vorlage, 2 Pykuometer, 1 Eudiometer nach A. W. Hofmann, 1 Dampfdicht-Apparat nach V. Meyer, 6 Anschütz-Kolben, 6 Kelchgläser, 6 Wasserstrahlluftpumpen nach Wetzel, 6 Filtrirstützen.
- Warmbrunn, Quilitz & Comp. in Berlin.**
 259 Reagentienstandflaschen mit Schild und Schrift, 60 gewöhnliche Flaschen.
- Carl Zeiss, Optische Werkstätte in Jena.**
 1 Polarisationsmikroskop, 1 Refractometer nach Abbe mit Heizspirale und Wasserdruckregulator.

Legate.

Herr Commerzienrath Dr. J. F. Holtz in Berlin überwies der Deutschen Chemischen Gesellschaft ein Legat von 30000 *M* mit der Bestimmung, dass diese Summe zur Tilgung der auf dem Hofmannhause lastenden Schulden verwendet werde, falls solche bei der Auszahlung des Legates noch bestehen; über die Bestimmung für den Fall, dass Schulden auf dem Hofmannhause bei Auszahlung des Legates nicht mehr lasten, vergl. diese Berichte 30, 2742 (1897).

Sitzung vom 14. Januar 1901.

Vorsitzender: Hr. J. H. van't Hoff, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit folgenden Worten:

»Indem ich die erste diesjährige Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft eröffne, spreche ich meinen wärmsten Dank für die auf mich gefallene Wahl aus, die mich in hohem Grade ehrt. Ich begrüße die Versammelten mit dem Wunsch, dass das erste Jahr, das wir in diesen schönen Räumen neu beginnen, für unsere wissenschaftliche Thätigkeit recht ergiebig sein möge; und ich hoffe besonders, dass wir dazu beitragen werden, das Hofmannhaus seinem weiteren Zwecke entgegen zu führen durch das Erringen des Interesses für unsere chemische Wissenschaft in den weitesten Kreisen.«

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Thölke, F.,	Göttingen;	Horst, A. ter, Amsterdam;
Rumpf, K.,	»	Werner, P., München;
Krische, P.,	»	Simon, E., Basel;
Thatcher, C. J.,	»	Siedler, Dr. P., Berlin;
Huisman, J.,	»	Jamy, A., München;
Krüger, E.,	»	Heidepriem, W., München;
Bullerdieck, A.,	»	Bosch, W., »
Locatelli, U.,	»	Fels, B., Charlottenburg;
Phillipps, P.,	»	Giernsa, G., Hamburg;
Speransky, N.,	»	Müller, H., Berlin;
Mittelstenscheid, E.,	»	Hahnenkamm, W., München;
Sanders, N.,	»	Rüdiger, M., »
Fresenius, L.,	»	Hütz, R., »
v. Beeck-Vollenhofen, H.,	»	Mettler, K., »
Franke, U.,	»	Bühner, A., »
v. Schmaedel, W.,	»	Albrecht, W., »
Richardson, E., Ilford;		Balhorn, H., »
Koelichen, Dr. K., Clausthal;		Heinsius, D., Jena;
Leskiewicz, S., Bern;		Trappe, P., »
Nierop, Dr. A. v., Delft;		Müller, F., »

Rössler, F., Jena;	Scheda, Dr. K., Berlin;
Lorentz, G., »	Herrmann, L., »
Bibergeil, A., Berlin;	Marckwald, Dr. E., »
Goldmann, M., »	Niwa, Dr. T., Charlottenburg;
Staeclin, O., »	Meuser, A., »

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

- Hr. Meissner, Karl, Fabrikdirector der Mineralölräffinerie, Oderberg (durch A. Netti und P. Jacobson);
- » Weinschenk, Dr. Arthur, Mainz, Fichterpl. 21 (durch A. Hantzsch und J. Tafel);
- » Rózycki, Dr. A., Freie Str. 3, } Bern (durch
» Goldstern, D., Falkenweg 9, } v. Kostanecki
» Ruijter de Wildt, J. C. de, Er- } und Tambor);
lachstr. 7,
- » Demuth, Dr. Ed., Zürich IV., Eidgen. Chemiegeb., Universitätsstr. (durch E. Bamberger und F. P. Treadwell);
- » Kander, Dr. Ernst, New York, University Pl., c. o. Messrs. Merck & Co. (durch P. Jacobson und F. Sachs);
- » Marshall, Prof. Dr. Charles E., Lansing, Mich., Agricultural College (durch F. G. Novy u. M. Gomberg);
- » Olsen, Dr. J. C., Brooklyn, N. Y., 162 Garfield Place (durch I. Remsen und H. N. Morse);
- » Bywaters, Hubert W., Würzburg, Schönleinstr. 9 1 (durch A. Hantzsch und C. Desch);
- » Maass, Ernst, Verlagsbuchhändler, Hamburg, Hohe Bleichen 34 (durch P. Jacobson und F. Sachs);
- Frl. Geen, Alexandra van, Amsterdam, Oosterpark 78 (durch C. A. Lobry de Bruyn und H. W. Bakhuis Roozeboom);
- Hr. Singer, Dr. Martin, techn. Director der Orsovaer Petroleumfabrik A.-G., Bahnhof Orsova, Ungarn (durch W. Wislicenus und J. Tafel);
- » Geisow, Hans, Enhuber- } München (durch K. Hof-
strasse 12 II, } mann und W. Kohl-
» Prandtl, Wilhelm, Arcis- } schütter);
strasse 1,
- » Gachot, M., } Strassburg i. E.,
» Arnold, A., } Chem. Inst., Göthe-
» Bade, F., } (durch W. Köhl und
» Böttcher, Willy, } R. Fittig);
» Jürst, Gerhard,

- Hr. Heinemann, Erich,
 › Brecher, Fritz,
 › Dinter, Arthur,
 › Ohl, Alfred,
 › Peters, W.,
 › Allinger, M.,
 › Panageff, J. v., Ing.,
 › Hildebrand, Willy,
 › Stadlmeyer, F.,
 › Schenke, W.,
 › Kaas, Kurt, mag. pharm.,
 › Kremann, Robert,
 › Menter, Franz,
 › Pecsiss, Arged v.,
 › Piccoli, Gabriel,
 › Pollak, Theodor,
 › Schmulz, Ferdinand,
 › Svoboda, Josef,
 › Zecchini, Prof. Dr. Filippo, Pavia, R. Istituto Tec-
 nico (durch L. Brugnatelli und T. Brugnatelli);
 › Wack, Dr. Ad., Pfalzburg, Elsass (durch
 › Grün, Dr. Ad., Chem. Universitäts- A. Werner und
 laboratorium, Zürich P. Pfeiffer);
 › Brady, Dr. Friedrich, Basel, Chem. Fabrik vorm.
 Sandoz (durch A. Steiner und M. Böniger);
 › Stoffel, Anton, Leiden, Breedstr. 112 (durch A.
 Franchimont und J. v. Romburgh);
 › Lawrow, Dr. med. D., St. Petersburg, Chem. Lab. d.
 Inst. f. experim. Medicin (durch M. Nencki und P.
 Jacobson);
 › Johnson, Treat B., Sheffield Lab.,
 New Haven, Conn.
 › Merriam, Henry F., Sheffield Lab., (durch
 New Haven, Conn. H. L. Wells
 und
 › Metcalf, Howard F., Care of Fabr H. L. Wheeler);
 Alpaca Co., Holyoke, Mass.
 › Sanders, W. Murray, General Chem.
 Co., 32 Liberty Street, New York
 › Chauvenet, Dr. Regis, President of the Colorado
 State School of Mines, Golden, Colorado (durch
 I. Remsen und E. Renouf);
 › Cook, Alfred N., A. M., Prof. of Chemistry, Sioux
 City, Iowa, Morningside College (durch E. Kremers
 und H. W. Hillyer);
- Strasburg i. E.,
 Chem. Inst., Göthestr.
 (durch W. Köhl und
 R. Fittig);
- Graz, chem. Inst.,
 Halbärthgasse 5 (durch
 D. Kudernatsch
 und J. H. Skraup);

- Hr. Müller, Prof. Dr. Georg, Dresden, Circusstr. 40 (durch H. Kunz-Krause und P. Jacobson);
- › Hoffmeister, Camillo, Trautenau in Böhmen, Chem. Versuchsstation für Flachsbau und Bereitung (durch W. Gintl und P. Jacobson);
 - › Laves, Dr., Privatdocent, Hannover, Militärstr. 5a (durch P. Jacobson und F. Sachs);
 - › Saure, Prof. Dr. O., Abth.-Vorst. im Inst. für Gährungsgewerbe, Berlin N., Chaussée-str. 2b,
 - › Eckenbrecher, Prof. Dr. C. v., Abth.-Vorst. im Inst. für Gährungsgewerbe, Charlottenburg, Umlandstrasse 184,
 - › Lindner, Prof. Dr. P., Abth.-Vorst. im Inst. für Gährungsgewerbe, Charlottenburg, Stuttgarter Platz 1,
 - › Schönfeld, Dr. F., Abth.-Vorst. im Inst. für Gährungsgewerbe, Charlottenburg, Rönnestr. 2,
 - › Remy, Dr. Th., Abth.-Vorst. im Inst. für Gährungsgewerbe, Privatdocent, Berlin N., Müllerstr. 160,
 - › Hoffmann, Dr. J. F., Abth.-Vorst. im Inst. für Gährungsgewerbe, Pankow, Florastrasse 76,
 - › Lange, Dr. H., Abth.-Vorst. im Inst. für Gährungsgewerbe, Berlin NW., Karlstr. 20a,
 - › Pfachler, Albert, Berlin N., Hessischestr. 1—3, pharm. Inst. (durch H. Thoms und O. Ruff);
 - › Ripley, Philip F., Andover, Mass., U. S. A. (durch H. P. Talbott und A. G. Gill);
 - › Quinan, Kennet Bingham, Pinole, Contra Costa Calif., Calif. Powder Works (durch F. W. Smith und C. L. Jackson);
 - › Sommer, Albert, Dresden-A., Schnorrstr. 29 I (durch W. Hempel und R. Walther);
 - › Titoff, Alexander, Charlottenburg, Englischestr. 1 (durch H. Thierfelder und A. Neumann);
 - › Farelli, Alphonsus, Markgrafenstrasse 49 III, Berlin (durch F. Weigert und F. Sachs);
 - › Smith, Norman, Ansbacherstr. 28, F. Sachs);
 - › Kalischer, Dr. Georg, Frankfurt a. M. (durch B. Prager und F. Sachs);
 - › Drerup, Wilhelm, Berlin NW., Lüneburgerstr. 21 II (durch R. Pschorr und B. Jäckel);
- (durch M. Delbrück und W. Windisch);

- Hr. Reiser, Otto, Berlin N., Chausséeestr. 2 (durch F. Ephraim und F. Sachs);
- Frl. Furcht, Margarethe, XIX, Biedergasse 4, } Wien (durch J. Herzig und R. Wegscheider);
- Hr. Vogl, Dr. Walther, IX, Liechtensteingasse 69, }
- » Schell, Eugene, Fabrik Steiner Vernou (Eure, Frankreich) (durch E. Noelting und E. Wild);
- » Blum, Dr. Henri, Schmiedegasse 20, }
- » Felli, Enrico, Chemieschule, } Mülhausen i. E. (durch E. Noelting und E. Wild);
- » Feder, Albert, Schmiedegasse 29, }
- » Lipp, Antoine, Chemieschule, }
- » Wallach, Roger, Winzerhüttenweg, }
- » Wirth, Philipp, Director der Oberrealschule, }
- » Keppeler, Dr. Gustav, Darmstadt, Chem. Inst. d. Techn. Hochschule (durch W. Staedel und C. Kolb);
- » Talanzeff, Dr. Zienowji, Kasan, Chem. Lab. d. Univ. (durch A. Saytzeff und A. Albitz);
- » Stange, Dr. Martin, Berlin N., Novalisstr. 6 (durch G. v. Knorre und D. Holde);
- » Retschy, Arnold, Genf, Boulev. du Pont-d'Arve 11 (durch C. Graebe und A. Pictet);
- » Zetter, Dr. Georg, Director der Union, A.-G. f. Chem. Ind. in Prag, Hradschin, } (durch Th. Diehl und P. Jacobson);
- » Roessler, Dr. E., A.-G. f. Trebertrocknung, Cassel, Cölnischestr. }
- » Baum, Erich, Berlin W., Fasanenstr. 97 (durch B. Prager und F. Sachs);
- » Cottrell, F. G., Uhlandstrasse 183, } Charlottenburg (durch J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer);
- » Bruni, Dr. G., Uhlandstr. 39, }
- » Braumann, Max, N., Linienstr. 148, }
- » Hiller, Wilhelm, N., Invalidenstrasse 101, } Berlin (durch C. Harries und O. Diels);
- » Sloan Mills, William, W., Markgrafenstr. 49, }
- » Büttner, Ernst, Berlin N., Artilleriestr. 1 (durch S. Gabriel und J. Colman);
- » Wolf, Dr. Paul, Berlin NW., Schiffbauerdamm 25 (durch W. Marckwald und L. Marckwald);
- » Ditmar, Rudolf, Charlottenburg, Kantstr. 27 (durch O. Ruff und W. v. Loeben).

Der Schriftführer theilt mit, dass die in der General-Versammlung vom 14. December 1900 zu Vorstands-Mitgliedern gewählten Herren die Wahl sämtlich angenommen haben und verliest sodann den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 9. Januar 1900.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 208. Roure-Bertrand fils: Wissenschaftliche und industrielle Berichte. Serie I, No. 1. März 1900. Evreux 1900.
- 209. Bericht von Schimmel & Co., October 1900. Leipzig 1900.
- 210. Transactions of the Academy of Science of St. Louis, Vol. IX. No. 6, 9 und 10; Vol. X, No. 1—8.
- 1045. Guillaume, Ch.-Ed. u. Poincaré, L.: Rapports présentés au congrès international de Physique, réuni à Paris 1900. Tome I—III. Paris 1900.
- 1046. Reychler, A. Les Théories physico-chimiques. Bruxelles 1901.
- 1047. Clautriau, G.: Nature et organisation des alcaloïdes végétaux. Bruxelles 1901.
- 1048. Langer, C. und Meyer, V.: Pyrochemische Untersuchungen. Braunschweig 1885.

Der Vorsitzende:
J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Auszug aus dem
Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 9. Januar 1901.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: J. H. van't Hoff, E. Buchner, S. Gabriel, C. Harries, F. Mylius, A. Pinner, H. Wichelhaus, W. Will, A. Wohl, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

2. Zu Mitgliedern der Publications-Commission werden die HHrn. H. Landolt, C. Liebermann, H. Wichelhaus und W. Will, zum Vorstands-Delegirten für die Angelegenheiten der Redaction der 'Berichte' Hr. A. Pinner wiedergewählt.

3. Pro 1901 werden die folgenden Remunerationen, welche vierteljährlich pränumerando zu zahlen sind, bewilligt:

Für den Gehülfen der Redaction des Handbuches der organischen Chemie	2400 <i>M.</i>
Für den Gehülfen des Schatzmeisters	1500 <i>M.</i>
» » » der Geschäftsstelle	1200 <i>M.</i>

5. Für den Diener des Bureaus wird ein Jahresgehalt von 1200 *M.*, in monatlichen Raten postnumerando zu zahlen, pro 1901 bewilligt.

6. Zur Ergänzung von Lücken der Bibliothek werden dem Bibliothekar pro 1901 wiederum 300 *M.* zur Verfügung gestellt. Für Erledigung der Bibliotheks-Verwaltungs-Geschäfte wird eine Remuneration von 500 *M.* pro 1901 bewilligt, welche in vierteljährlichen Raten pränumerando an den stellvertretenden Redacteur der »Berichte« zu zahlen ist.

7. Für den Betrieb des Laboratoriums im Hofmann-Hause wird pro 1901 ein Betrag von 1500 *M.* bewilligt.

8. Der Redaction des »Chemischen Centralblatts« wird pro 1901 ein Zuschuss von 1000 *M.* — vierteljährlich postnumerando zu zahlen — zur Bestreitung des Aufwands für Gehülfen und Expeditionsspesen bewilligt.

9. Dem Vorstand liegt ein Antrag der HHrn. H. und W. Fresenius (Wiesbaden) vor, — dahingehend, dass der Vorstand eine Eingabe an den Bundesrath machen möge, in welcher um eine Aenderung des § 27 der Branntweinsteuerbefreiungsordnung nachgesucht wird. Der Vorstand beschliesst, diesem Antrage zu entsprechen und beauftragt Hrn. M. Delbrück mit der Ausarbeitung der hierauf bezüglichen Eingabe.

Der Vorsitzende:
J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

1. Karl A. Hofmann und Eduard Strauss: Ueber das radioactive Blei.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Chem. Laboratorium der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 28. December.)

In diesen Berichten (33, 3126) veröffentlichten wir unsere Untersuchungen über die Radioactivität von Blei- und seltenen Erd-Präparaten, die wir aus Pechblende, Cleveit, Bröggerit, Kupferuranit, Samarskit und Euxenit gewonnen hatten.

Heute können wir mittheilen, dass die Wirksamkeit unserer Bleipräparate an einer Materie haftet, die wir mit keinem bekannten Elemente identificiren konnten. Die Substanz steht in ihrem analytischen Verhalten dem Blei sehr nahe, ist durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar, als Sulfat in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich, giebt ein gelbes Jodid, wird durch überschüssige Lauge als Hydroxyd gelöst und daraus durch gelbes Schwefelammonium wieder gefällt.

Zum Unterschiede von Blei wirkt unser Stoff im Dunkeln auf die photographische Platte ein. Erst nach Monaten erlischt diese Fähigkeit, aber sie kann wieder hervorgerufen werden durch Belichten mit Kathodenstrahlen¹⁾, und solche Präparate wetteifern an Intensität der Wirkung mit den activsten Thor- oder Uran-Präparaten. Das Aequivalentgewicht ist von dem des Bleies sehr verschieden, an unserem bislang reinsten Präparat fanden wir Aeq. = 65.05 für die wahrscheinlich vierwerthige Oxydationsstufe, während für Blei Aeq. der Superoxydform Aeq. = 51.7 folgt. Ausserdem ist unser Stoff charakterisirt durch eine violette Linie im Funkenspectrum. Das active Sulfat scheidet aus salzsaurer Jodkaliumlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur alsbald leicht wahrnehmbare Mengen Jod ab.

Eines unserer Präparate wurde in folgender Weise hergestellt. Die aus Bröggerit, Samarskit und Kupferuranit abgechiedenen²⁾ Bleisulfate wurden mit Sodalösung erhitzt und wiederholt damit gewaschen. Der Rückstand löste sich in Salpetersäure von 3 pCt. klar auf und gab mit Schwefelwasserstoff eine braunschwarze Fällung. Diese wuschen wir sorgfältig mit schwach angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser und führten dieses Sulfid durch Abdampfen mit

¹⁾ Darüber wird demnächst berichtet werden.

²⁾ cf. diese Berichte 33, 3128 [1900].

Schwefelsäure und Salpetersäure in Sulfat über. Schon dieses liess sich durch Kathodenstrahlen stark activiren, doch konnte diese Fähigkeit noch weiter gesteigert werden durch folgendes Verfahren:

Das Sulfat wurde abermals mit Sodalösung zersetzt, das Carbonat in Chlorid verwandelt und daraus durch mehrere Krystallisationen die schwer löslichen Antheile entfernt. Diese waren nicht activirbar, doch erlangten sie diese Eigenschaft nach der Ueberführung in Sulfate, wenn auch in ziemlich geringem Maasse. Die Mutterlauge von den Chloridkrystallen wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser von 15° extrahirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der braunschwarze Niederschlag wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Salpetersäure in Sulfat übergeführt und dieses mit 10-procentiger Schwefelsäure gewaschen, dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure abgeraucht und bei $400-420^{\circ}$ zur Gewichtskonstanz gebracht. Von dieser Substanz wurden 0.1890 g mit 3 g Soda und etwas Wasser verrührt, getrocknet und im bedeckten Tiegel auf $400-450^{\circ}$ während zweier Stunden erhitzt. Mit heissem Wasser lösten wir das gebildete Natriumsulfat und das Natriumcarbonat und bestimmten im Filtrate die Schwefelsäure.

0.1890 g Sbst.: 0.1895 g BaSO_4 verglüht.

Das Baryumsulfat wog nach wiederholtem Extrahiren mit 3-procentiger, heisser Salzsäure noch 0.1885 g. Auffallender Weise wird also fast das gleiche Gewicht Baryumsulfat erhalten. Auf SO_4 berechnet, ergibt sich der Gehalt zu 41.35, resp. 41.13 pCt. SO_4). Für Bleisulfat PbSO_4 folgt: 31.71 pCt. SO_4 , für Tl_2SO_4 19.05 pCt. SO_4 ; für $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 = 40.86$ pCt. SO_4 .

Merkwürdig ist die Annäherung unseres Werthes an den für Wismuthsulfat berechneten; aber nach der Darstellungsweise ist ein Gehalt an diesem Metall, wie auch an Baryum und allen bekannten Metallen ausgeschlossen. Zur vollkommenen Sicherung aber nahmen wir mit der zur Sulfatbestimmung verwandten Substanz noch die folgenden Reactionen vor:

Das Sulfat war in 3-procentiger Salzsäure bei 10° kaum löslich, beim Kochen allmählich löslich, aber beim Abkühlen schied sich fast Alles wieder in weissen, glänzenden Nadeln aus. Diese wurden von überschüssiger 10-procentiger Kalilauge rückstandslos gelöst und aus dieser Lösung fiel durch gelbes Schwefelammonium ein braunschwarzer Niederschlag heraus, der sich auch beim Erhitzen mit dem überschüssigen Polysulfid nicht löste; denn aus dem Filtrate fiel durch verdünnte Schwefelsäure nur gelblich-weisser Schwefel heraus. Die Lösung des Sulfates in Kalilauge wurde durch Bromwasser trübe gelb, beim Erhitzen mit stark überschüssigem Hypobromit entstand eine

röthlich-braune Fällung wie von Eisenhydroxyd, die also heller aussah als Bleidioxyd.

Jodkaliumlösung setzt sich mit dem Sulfate augenblicklich um zu gelben Kryställchen, die in warmer, verdünnter Salzsäure sich mit gelber Farbe lösten, beim Erhitzen aber wieder auskrystallisirten. Beim Schütteln mit überschüssiger Jodkalium-Salzsäure-Mischung und etwas Schwefelkohlenstoff trat nach wenigen Secunden deutliche Jodausscheidung ein.

Das Funkenspectrum des mit Salzsäure gelösten Sulfates zeigte eine deutliche Linie im äusseren Violet, deren Lage demnächst genau bestimmt werden soll. Unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen¹⁾ leuchtete das Sulfat schön blau und wurde dadurch in sehr hohem Grade activ; denn als einige Stunden später die Substanz in vollkommen dunklem Raume auf die umgekehrte photographische Platte gebracht wurde, zeigte diese beim Entwickeln eine äusserst intensive Schwärzung an der Stelle, wo rückwärts auf der Glasseite die Substanz gelegen hatte.

Zur Controlle dieser Resultate verwendeten wir das aus Samarskit abgeschiedene Bleisulfat²⁾. Dieses führten wir durch Kochen mit Sodalösung in Carbonat über und lösten letzteres in heisser, verdünnter Salzsäure. Die Mutterlauge von den Chloridkrystallen wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser von 15° extrahirt und dann mit Schwefelwasserstoff aus dem Filtrate ein braunschwarzes Sulfid gefüllt. Dieses rauchten wir mit Schwefelsäure und Salpetersäure ab und wuschen das Sulfat mit 10-procentiger Schwefelsäure, wobei garnichts durch Schwefelwasserstoff Fällbares in Lösung ging. Das Sulfat wurde bei 420° gewichtsconstant, und davon lieferten 0.1664 g nach dem Zersetzen mit Soda in der vorhin beschriebenen Weise 0.1698 g Baryumsulfat = 42.00 pCt. SO₄. Unser erstes Präparat (cf. Seite 4) hatte 41.35 pCt. SO₄ ergeben. Die Eigenschaften waren die gleichen, wie die vorhin erwähnten. Ausser Blei können unsere Präparate kein bekanntes Schwermetall enthalten. Wismuth wäre beim Extrahiren des zur Trockne eingedampften Chlorides im Rückstand geblieben und auch beim Waschen des Sulfates mit verdünnter Schwefelsäure entfernt worden. Thallium müsste im Spectrum seine charakteristische grüne Linie gezeigt haben und würde auch den Procentgehalt an SO₄ herabdrücken. Sollten unsere weiteren Versuche, die wir mit grösseren Substanzmengen anstellen werden, die Gewissheit verschaffen, dass unsere Präparate im Wesentlichen bleifrei sind, dann können wir den Schluss ziehen, dass ein neues Metall existirt mit den hauptsächlichsten analytischen Eigenschaften des Bleies und einem Aequivalentgewichte von ca. 65 für die wahrscheinlich vierwerthige Oxydationsstufe.

¹⁾ Vergl. die demnächst erscheinende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 33, 3131 [1900].

Einstweilen können wir nur sagen: In den nach den üblichen analytischen Methoden aus Bröggerit, Uranglimmer, Cleveit, Pechblende, Samarskit und Euxenit abgeschiedenen Bleipräparaten ist eine Substanz enthalten, die wie das Blei ein in verdünnten Säuren unlösliches Sulfid von nicht sauren Eigenschaften und ein in verdünnter Schwefelsäure unlösliches Sulfat liefert. Das Chlorid ist in reinem Wasser leichter löslich als Chlorblei, das Hydroxyd in Kalilauge löslich. Im Funkenspectrum tritt eine violette Linie auf. Das Aequivalentgewicht ist sehr verschieden von dem des Bleies. Das Chlorid und besonders das Sulfat fluoresciren unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen und erlangen dabei die Fähigkeit, im Dunkeln die photographische Platte zu belichten. Die Werthigkeit scheint höher zu sein als die des Bleies, weil das Sulfat aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei macht und weil neuerdings aus der salzsauren Lösung der oben verwendeten Substanzen ein anderes Sulfat erhalten wurde mit 22.34 pCt. SO_4 . Dies macht wahrscheinlich, dass das fragliche Element zwei- und vierwerthig auftreten kann und dann ein Atomgewicht über 260 besitzt. Darüber werden wir demnächst nähere Mittheilungen machen.

2. H. Wichelhaus: Mahnung zur Vorsicht bei Benutzung von Diazobenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 7. Januar.)

Diazobenzolsulfosäure hat bei gewöhnlichem Gebrauche gefährlichere Eigenschaften gezeigt, als man ihr zuschreibt. Das Präparat, auf welches sich diese Mittheilung bezieht, war vor mehreren Jahren hergestellt und, soviel erinnerlich, über Schwefelsäure getrocknet. Es hatte sich, offenbar, weil es vollkommen trocken war, gut gehalten und war schon häufig zu Versuchen benutzt worden, ohne besondere Erscheinungen zu zeigen.

Der Studiosus F. wollte im December 1900 aus einem Glasgefäss, welches 25—40 g dieser Säure enthielt, mit dem Porzellanolöffel entnehmen, als der ganze Inhalt sich plötzlich zersetzte und das Gefäss zerschlug.

Glücklicherweise trafen die Stücke nur den unteren Theil des Kopfes von F. und waren die Augen durch Gläser geschützt. Die Verletzungen der Hände und die Schnitte in den Kleidungsstücken sind aber stark; ausserdem wurde in eine nahestehende Flasche aus starkem Glase ein erbsengrosses Loch geschlagen, sodass immerhin besondere Vorsicht bei Benutzung der Substanz geboten erscheint.

Technologisches Institut der Universität Berlin.

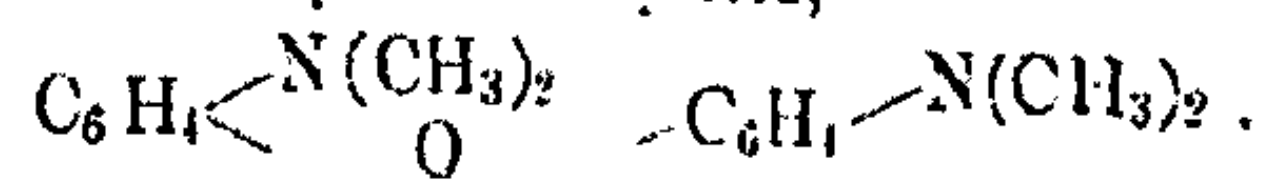
3. Eugen Bamberger und Paul Leyden: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Dimethylanilinoxyds.

(Eingegangen am 28. December.)

Die letzte Mittheilung¹⁾ über Dimethylanilinoxyd war dem Verhalten dieses Körpers gegen eine Reihe von Reagentien gewidmet, die sich mit demselben zu Additionsproducten von so ausgesprochener Dissociations- oder Isomerisations-Tendenz vereinigen, dass sie garnicht als solche, sondern nur in Form von Umwandlungsproducten erhalten werden konnten.

Die folgenden Zeilen beschäftigen sich mit gewissen Veränderungen, welche die Molekel des Dimethylanilinoxyds an und für sich zu erleiden vermag. Schon die bisherigen Beobachtungen haben gezeigt, wie ausserordentlich leicht sich das fünfwerthige Stickstoffatom jener Base des mit ihm verbundenen Sauerstoffatoms entledigt, um in den stabileren Zustand der Trivalenz zurückzukehren. Dieser Neigung folgt das Dimethylanilinoxyd auch dann, wenn man es in trockenem Zustand erhitzt oder wenn man sein Chlorhydrat bei Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels andauernd auf kochendem Wasserbad erwärmt. Die unter solchen Umständen von uns aufgefundenen Zersetzungsproducte (deren Art und Mengenverhältniss sehr von der Versuchsanordnung abhängt) sind die folgenden:

1. Dimethylanilin.
2. Bis-Dimethylanilin. $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$.
3. Dimethylamido-*o*-phenolanhydrid,



¹⁾ Diese Berichte 32, 1882. Dort ist in Folge eines Versehens angegeben, dass Dimethylanilin-*p*-sulfosäure von Alkalien »und Säuren« spielend aufgenommen werde: dieselbe löst sich selbstredend in Säuren nicht auf — so wenig wie andere Sulfosäuren.

In der ersten Mittheilung über Dimethylanilinoxyd (diese Berichte 32, 346) wurde darauf hingewiesen, dass sich diese Base in wesentlichen Punkten Verhalten gegen Fehling's Lösung, Beständigkeit gegen Alkalien) von dem von Hantzsch und Hilland (diese Berichte 31, 2059 [1898], beschriebenen Trimethylaminoxyd unterscheidet. In Wirklichkeit bestehen diese Unterschiede nicht, denn Dunstan und Goulding haben inzwischen (Journ. chem. Soc. 441, 792 [1899]) darauf aufmerksam gemacht, dass Hantzsch und Hilland wohl ein unreines, vermuthlich hydroxylaminhaltiges Aminoxyd in Händen hatten und dass ihre Charakteristik für das reine Präparat nicht zutrifft. Die englischen Forscher constatiren ausdrücklich, dass das Trimethylaminoxyd in seinen allgemeinen Eigenschaften genau dem Dimethylanilinoxyd von Bamberger und Tschirner entspricht.«

4. Monomethylanilin.
5. Anilin.
6. Formaldehyd.
7. Ameisensäure.
8. Tetramethyldiamidodiphenylmethan,

$$\text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$
9. Tetramethylbenzidin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.
10. Paradimethylamidophenol, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2](\text{OH})$.
11. Orthodimethylamidophenol, $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2](\text{OH})$.
12. Krystalle vom Schmp. 135°, sowohl in Mineralsäuren wie in Aetzlaugen löslich.
13. Paraamidophenol.
14. Hydrochinon.
15. Krystalle von schwach sauren Eigenschaften. Schmp. 157°.
16. Harze und Farbstoffe.

Die Körper 12 und 15 lagen zwar in reinem Zustand, aber in so geringer Menge vor, dass wir sie weder analysiren noch über ihre chemische Natur in's Klare kommen konnten.

Wir haben uns über die beim Erwärmen des Dimethylanilinoxyds, bezw. seines Chlorhydrats stattfindenden Reactionen folgende Ansichten gebildet:

Ein je nach den Versuchsbedingungen mehr oder minder grosser Antheil der Base zerfällt in Dimethylanilin und Sauerstoff, welcher Letzterer höchst wahrscheinlich zur Bildung jener Farbstoffe und Harze beansprucht wird, die bei unseren Versuchen in reichlichster Menge auftraten und die Reindarstellung der übrigen Reactionproducte ausserordentlich erschwert haben. Das Dimethylanilin wurde indess nicht nur als solches, sondern auch in Form eines prächtig krystallisirten, auf anderem Wege schon früher von Lippmann und Lange¹⁾ erhaltenen Polymeren isolirt. Ob dieser interessanten Base die von den Entdeckern vermuthungsweise aufgestellte Formel

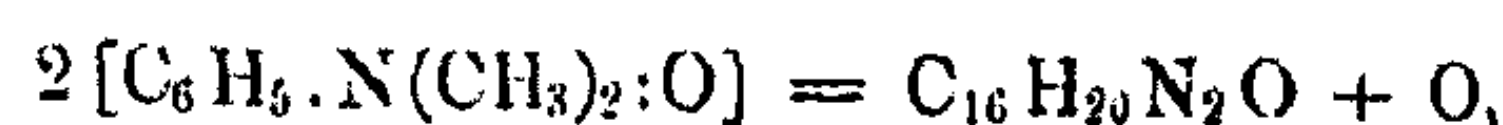


eigen ist, wagen wir nicht zu entscheiden; zu eingehenderer Beschäftigung reichte unser Substanzvorrath leider nicht aus.

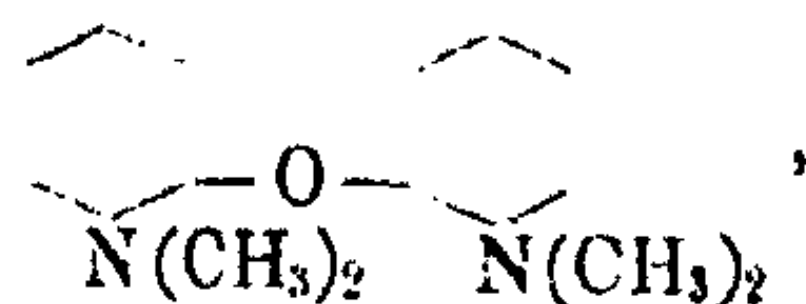
Neben dem Zerfall des Dimethylanilinoxyds in seine beiden Generatoren findet unter gewissen Umständen — übrigens nur in gänzlich

¹⁾ Diese Berichte 13, 2139 (1880).

lich untergeordnetem Betrage — noch eine andere, durch die Gleichung

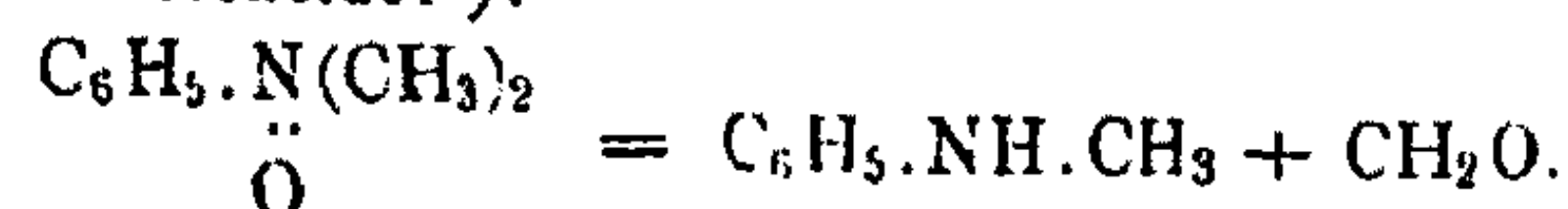


ausdrückbare Desoxydation statt; das Resultat derselben ist ein Körper, dessen Eigenschaften mit denen des *o,o*-Tetramethyldiamidophenyläthers,



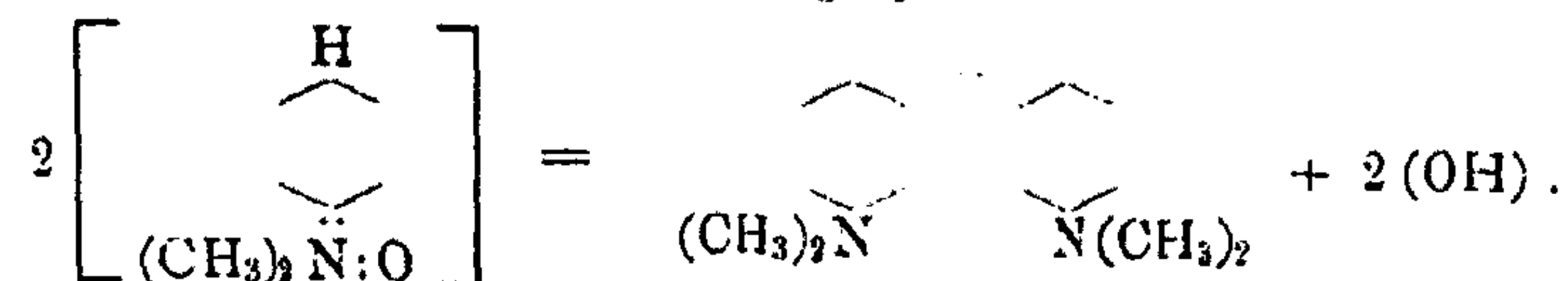
so scharf übereinstimmen, dass wir an der Identität beider nicht zweifeln, obwohl unser Präparat wegen Substanzmangel nicht analysirt werden konnte.

Unter gewissen Bedingungen vollzieht sich die Zersetzung des Dimethylanilinoxyds partiell auch in der Weise, dass ein (sehr geringer) Theil des Sauerstoffs nicht als solcher, sondern in Form von Formaldehyd ausscheidet¹⁾:



Daher das Auftreten von Monomethylanilin und auch von Tetramethyldiamidodiphenylmethan, denn dieses verdankt seine Entstehung ohne Zweifel der Einwirkung primär erzeugten Formaldehyds auf Dimethylanilin. Bei bestimmter Versuchsanordnung gelingt es, den Formaldehyd nachträglicher Veränderung zu entziehen und als solchen zu isoliren²⁾.

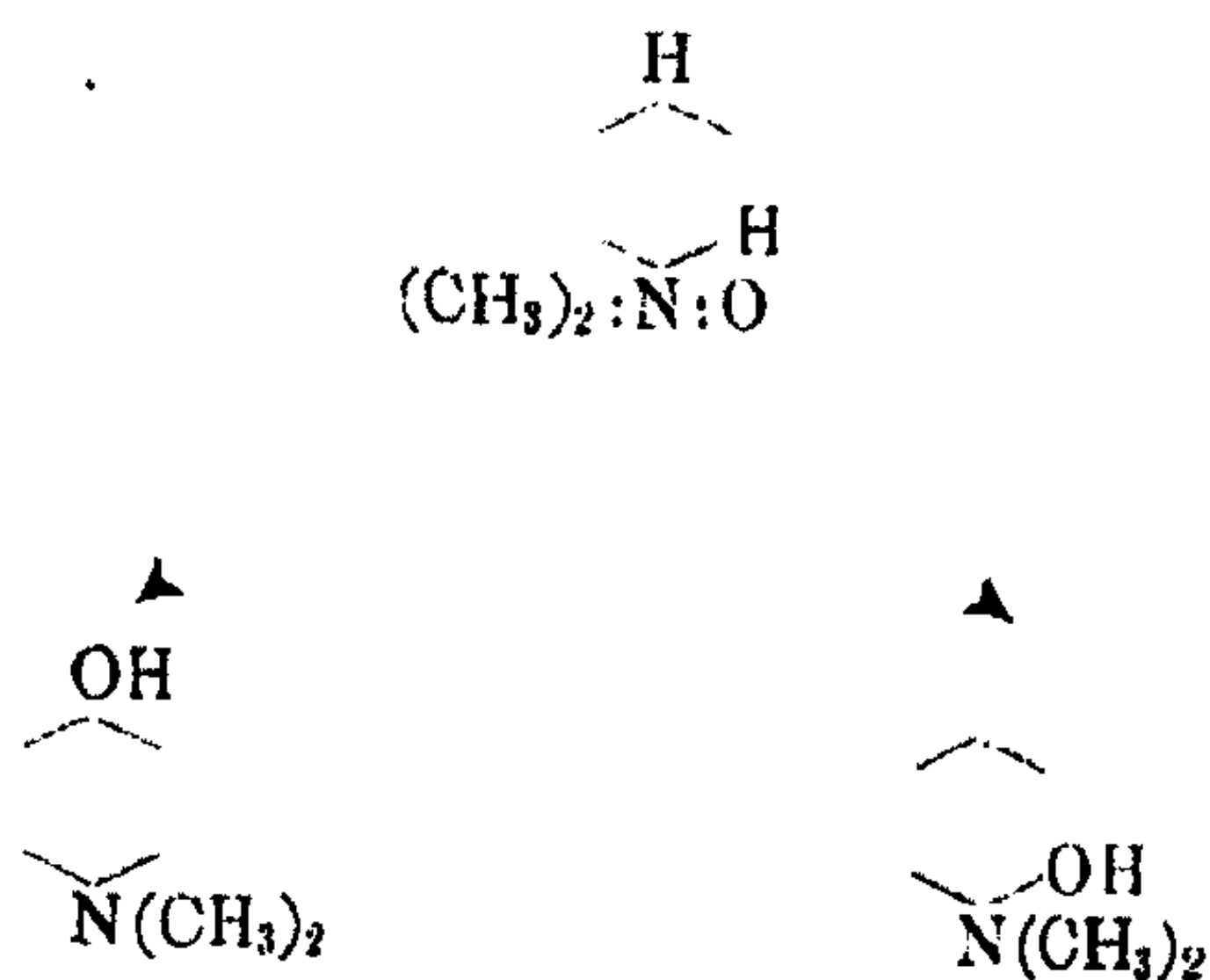
Die Anwesenheit von Tetramethylbenzidin unter den Zersetzungsproducten des Dimethylanilinoxyds beweist, dass der Sauerstoff in noch anderer Weise aus dem Molekül der Base austreten kann, nämlich gemeinsam mit dem paraständigen Wasserstoffatom:



¹⁾ Die Reaction ist analog dem Zerfall des Trimethylaminoxyds in Dimethylamin und Formaldehyd (Dunstan und Goulding, Journ. chem. Soc. 441, 793) [1899].

²⁾ Unsere Beobachtung des Zerfalls des Dimethylanilinoxyds in Monomethylanilin und Formaldehyd legt die Vermuthung nahe, dass beim Methylviolettprocess (bei welchem bekanntlich Dimethylanilin zu Salzen des Pentamethyl- und Hexamethyl-Triphenylcarbinolanhydrids oxydirt wird) das Dimethylanilinoxyd als Zwischenphase auftritt. Nach E. und O. Fischer vollzieht sich die Farbstoffsynthese in der Weise, dass aus dem Dimethylanilin durch das Oxydationsmittel zunächst Formaldehyd abgespalten wird, welcher dann zur Condensation mit correlativ erzeugtem Monomethylanilin und mit Dimethylanilin

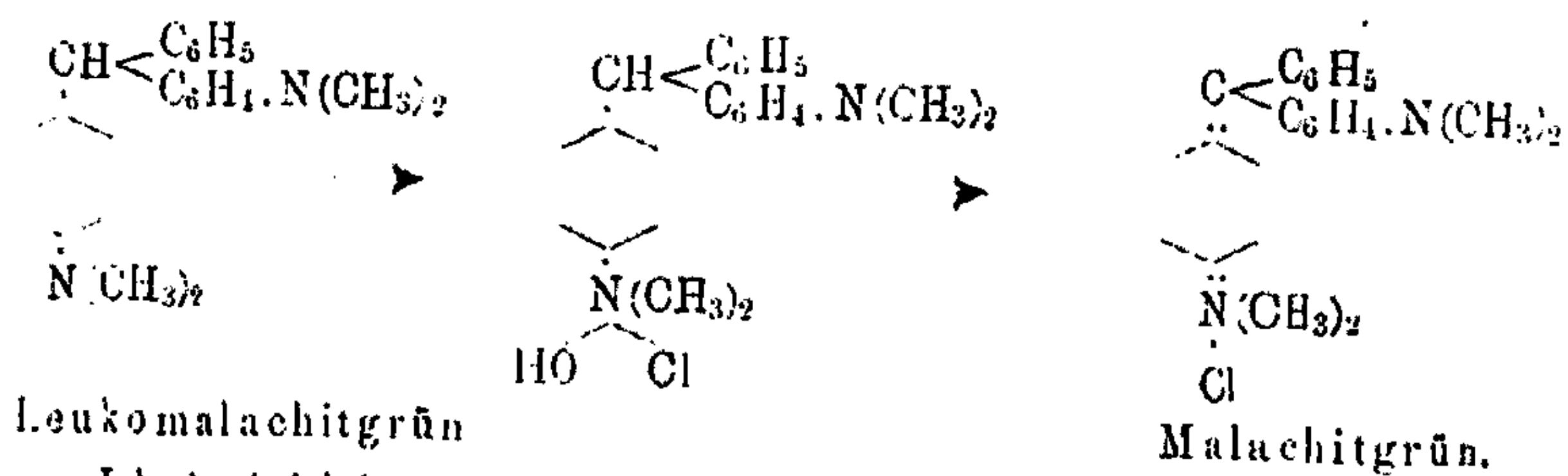
Die bisher erörterten Substanzen haben das Gemeinsame, dass ihre Entstehung aus dem Dimethylanilinoxyd auf dem vollständigen Ausscheiden des Sauerstoffs aus dem Molekularverband der Base beruht; dass derselbe sich aber vom fünfwerthigen Stickstoffatom lösen und dennoch dem Benzolkern erhalten bleiben kann, geht aus der Anwesenheit von Ortho- und Para-Dimethylamidophenol unter den Zersetzungsproducten des Dimethylanilinoxyds hervor:



Die Isomerisation des Dimethylanilinoxyds zu diesen beiden Phenolen tritt im Allgemeinen (auch beim Erwärmen des trocknen Oxyds oder seines Chlorhydrats) gegenüber andersartigen Processen vollständig in den Hintergrund; nur durch Anwendung von Essigsäureanhydrid oder (noch besser) von concentrirter Schwefelsäure, welche mit dem salzsauren Salz in Reaction gebracht wurde, gelang es, die Umlagerung in die dimethylirten Amidophenole in quantitativ einigermaßen befriedigender Weise herbeizuführen.

Verwendung findet. Die Annahme intermediärer Bildung von Dimethylanilinoxyd wäre geeignet, eine Lücke in der Reihenfolge der Einzelphasen jener Farbstoffsynthese auszufüllen.

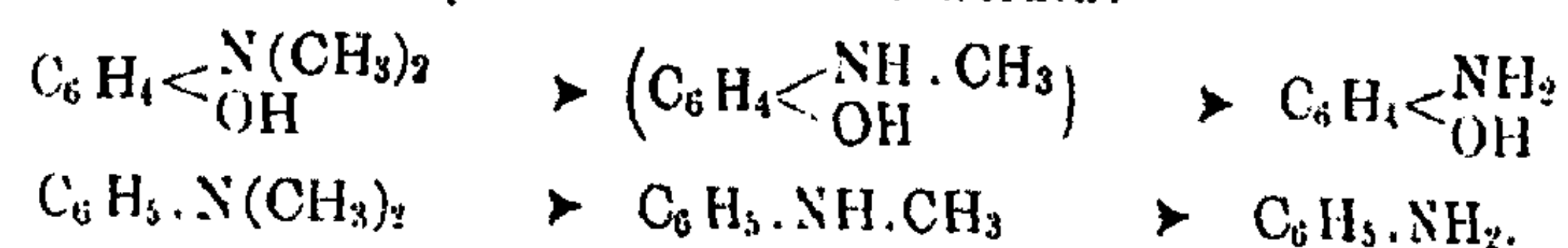
Möglich, dass auch bei der Oxydation tertiärer Leukobasen zu Farbstoffen zunächst Salze von Aminoxyden erzeugt werden, welche sich zu den Farbstoffen anhydrisiren. z. B.



Ich beabsichtige, später Ver-uche zur Prüfung dieser Hypothese anzustellen.

Bamberger.

Oben wurde bemerkt, dass der beim Zerfall des Dimethylanilinoxids austretende Sauerstoff wahrscheinlich zur Harz- und Farbstoffbildung verbraucht wird; ein geringer Theil findet jedenfalls anderweitige Verwendung, sonst wäre die Entstehung von Paraamidophenol und von Anilin aus Dimethylanilinoxid kaum verständlich. Diese Substanzen müssen als Oxydationsproducte des Dimethylamidophenols, bezw. des Monomethylanilins betrachtet werden:



Gewisse, noch unveröffentlichte Beobachtungen von Bamberger und Vuk deuten darauf hin, dass nicht nur bei der Entmethylierung des Dimethylanilins¹⁾, sondern auch bei der des Monomethylanilins (und wohl auch des dimethylirten Amidophenols) die Methylgruppe primär als Formaldehyd ausgeschaltet wird, welcher natürlich weitere Veränderung erleiden und beispielsweise zu Ameisensäure oxydirt werden kann. Letztere wurde thatsächlich unter den Zersetzungsproducten des Dimethylanilinoxids von uns nachgewiesen.

Was schliesslich die Entstehung des Hydrochinons aus dieser Base betrifft, so tritt dasselbe offenbar als Product der Hydrolyse gleichzeitig erzeugten Dimethyl-*p*-amidophenols auf; wir haben uns durch besondere Versuche überzeugt, dass Letzteres unter denselben Bedingungen wie Dimethylanilinoxid, nämlich bei sehr langem (circa 70-stündigem) Erhitzen mit stark verdünnter Salzsäure, zu einem geringen Bruchtheil in Dimethylamin und Hydrochinon zerfällt²⁾.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Dimethylanilinoxids. (Nebenproduct: Nitrobenzol.)

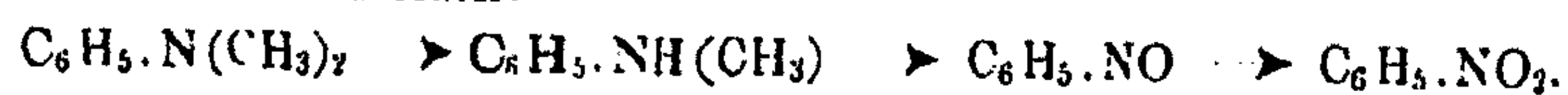
Wir können die in früheren Mittheilungen gegebene Vorschrift durch die Bemerkung verbessern, dass die Oxydation des Dimethylanilins durch Anwendung neutralisirten Wasserstoffsperoxyds erheblich beschleunigt wird. 100 g der Base brauchten zur vollständigen Oxydation bei Anwendung eines Intensivührers nicht mehr als 5 Stunden mit 2500 g eines 3.2-procentigen, mit Magnesia neutralisirten Peroxyds

¹⁾ s. oben.

²⁾ Die Quantität Hydrochinon, die wir aus 1 g Dimethyl-*p*-amidophenol, 5 cem $\frac{1}{4}$ -normaler Salzsäure und 2.5 cem Wasser erhielten, war so gering, dass wir es nur durch Geruch- und Farb-Reactionen identificiren konnten: das entspricht aber der Geringfügigkeit der Hydrochinonmenge, die aus Dimethylanilinoxid entstanden war. Das Dimethylamin war am Geruch und der Wirkung auf Lakmus deutlich zu erkennen.

bei 70–80° durchgeschüttelt zu werden. Die zuvor ausgeätherte Flüssigkeit schied auf Zusatz der berechneten Menge heiss gesättigter Pikrinsäurelösung 295 g bei 137–138° schmelzendes, also ohne Weiteres reines Dimethylphenyloxyammoniumpikrat (98 pCt. der Theorie) ab.

Der Aetherextract hinterliess annähernd 2 g (in einem anderen Fall 1.1 g) eines neben unverändertem Dimethylanilin auch Nitrobenzol enthaltenden Oeles; das Letztere wurde nicht nur durch den Geruch, sondern auch in Form von reinem *m*-Dinitrobenzol (Schmp. 90°) identificirt. Dass das Nitrobenzol ein Oxydationsproduct des Dimethylanilins selbst und nicht etwa allfälliger Beimengungen ist, bewies ein weiterer Versuch, bei welchem ein durch Essigsäureanhydrid sorgfältig gereinigtes, also sicherlich von Monomethylanilin und Anilin freies Präparat zur Oxydation benutzt wurde. Kein Zweifel daher, dass neben der zur Bildung des Dimethylanilinoxys führenden, directen Sauerstoffaufnahme zugleich Entmethylierung stattfindet — etwa im Sinne der Zeichen:



Dass sich Monomethylanilin thatsächlich durch Wasserstoffsperoxyd und andere Oxydantien zu Nitroso- und Nitro-Benzol oxydiren lässt, wurde durch besondere Versuche bewiesen, welche zugleich über einige Zwischenphasen dieser Umwandlung Klarheit gebracht haben¹⁾. Die Oxydirbarkeit des Dimethylanilins zu Monomethylanilin ist eine durch den Methylvioletprocess indirect bekannte und durch die folgenden Versuche direct bestätigte Thatsache.

1. Versuch:

Zersetzung von trockenem Dimethylphenyloxyammoniumchlorid.

Das salzsaure Salz des Dimethylanilinoxys wurde nach den Angaben der letzten Mittheilung dargestellt; wir möchten nachträglich darauf aufmerksam machen, dass die Lösung nicht allzulange auf dem Wasserbad im luftverdünnten Raum erwärmt werden darf, da die sonst entstehenden Zersetzungsproducte die spätere Krystallisation des Salzes verhindern oder doch stark verzögern können²⁾.

50 g trocknes Chlorhydrat wurden in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd auf 75–80° erwärmt. Die weissen Krystalle färben sich allmählich dunkel, um schliesslich zu einer tiefbraunen, harzigen,

¹⁾ Näheres wird später mit Hrn. Vuk mitgetheilt werden.

²⁾ Wir verfahren beispielsweise so, dass die aus 320 g Pikrat und 400 + 100 ccm concentrirter Salzsäure hergestellte, von der Pikrinsäure vollständig befreite Lösung des salzsauren Dimethylanilinoxys auf dem Wasserbad bis auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt und dann im Vacuum (bei 30 mm) erst eine Stunde auf 60° und zum Schluss

langsam gasentwickelnden Masse zusammenzusintern. Nach 150-stündigem Erwärmen — alsdann war kein Dimethylanilinoxyd mehr nachweisbar — kochte man den Kolbeninhalt, einen schwarzen, äusserst zähflüssigen, fadenziehenden Theer, mit doppelt normaler Salzsäure und darauf mit Wasser aus, wobei 5 g einer in Alkohol mit rothvioletter Farbe löslichen, allen Krystallisationsversuchen trotzen Masse zurückblieben.

Das tiefdunkle Filtrat wurde ausgeäthert (Aetherextract A), dann in einer Wasserstoffatmosphäre alkalisirt, von einem dabei ausfallenden, schwarzen, in Alkohol intensiv violett löslichen, nicht krystallisirbaren Pulver (9 g) getrennt, mit überschüssigem Aetznatron versetzt und wieder erschöpfend mit Aether durchgeschüttelt (Extract B). Die hinterbleibende wässrige Schicht wurde schliesslich angesäuert, unter möglichstem Luftabschluss mit Soda übersättigt und sofort ausgeäthert (Extract C).

Aether A hinterliess 1 g einer nadligen, stark stechend riechenden, hustenreizenden Krystallmasse von dunkelrother Farbe und harziger Beschaffenheit, welcher sich durch viel kochendes Wasser ein in farblosen, glänzenden, geruchlosen Nadeln vom constanten Schmp. 157° krystallisirender Körper entziehen liess. Er hat sehr schwach saure Eigenschaften (löst sich, wenn auch schwierig, in heisser Aetzlauge und fällt auf Säurezusatz wieder aus), ist langsam mit Dampf flüchtig und entwickelt mit kochender, verdünnter Schwefelsäure lakmusröthende und Silbernitrat bräunende Dämpfe (Ameisensäure?). Zur Analyse reichte der Substanzvorrath nicht aus; vielleicht liegt eine die Atomgruppe $>N(CHO)$ enthaltende Formylverbindung vor.

Aether B ergab 28 g eines dicken, röthlichen Oeles, welches sich durch Behandlung mit Wasserdampf in einen flüchtigen (B_1) und einen unflüchtigen Antheil (B_2) zerlegen liess. Da B_1 geringe Mengen amidophenolartiger Beimengungen enthielt, wurde es zur Reinigung mit verdünnter Lauge extrahirt (Lauge C_1).

Dimethylanilin, Monomethylanilin, Anilin.

B_1 — im Gewicht von etwa 13 g — erwies sich als ein Gemenge der drei Anilinbasen. Ein Theil diente zur Behandlung mit Essigsäureanhydrid; er gab ein Acetylproduct, das einige Male aus siedendem Ligroin umkrystallisirt, constant bei 102° schmolz und mit einem Controllpräparat von Monomethylacetanilid identificirt wurde. Einen

noch 10 Minuten auf 80–82° unter beständigem Durchsaugen eines trocknen Luftstroms erhitzt wurde. Das Salz schied sich alsdann bereits in der Wärme als dicker, weisser Krystallbrei ab, welcher durch Zusatz von 100 ccm heissem absolutem Alkohol wieder in Lösung gebracht wurde; der grössere Theil des Salzes krystallisirte beim Erkalten in glänzenden, weissen Nadeln aus, der Rest wurde durch Zusatz von trockenem Aether gefällt.

anderen Theil verwendete man zur Nitrosirung; er lieferte neben dem öligen Methylphenylnitrosamin die grünen, bei 85° schmelzenden Blätter des Paranitrosodimethylanilins. Das Mengenverhältniss beider deutet darauf hin, dass das Basengemisch B₁ ungefähr 60 pCt. Dimethyl- und 40 pCt. Monomethyl-Anilin enthält.

Das ebenfalls darin vorhandene Anilin tritt quantitativ ganz zurück; es wurde durch fractionirte Dampfdestillation zunächst angereichert und dann mittels salpetriger Säure agnoscirt: die in bekannter Weise hergestellte Lösung kuppelte tiefroth mit α -Naphtholat und entwickelte beim Kochen unter Stickstoffentbindung intensiven und reinen Phenolgeruch.

Der Rückstand des Aethers B₂ bestand zur Hauptsache aus rothbraunen, lackartigen Harzen. Durch successive, lang fortgesetzte Extraction mit siedendem Petroläther und siedendem Ligroin liessen sich ihm insgesamt etwa 3 g krystallisirte Stoffe abgewinnen. Die petrolätherischen Auszüge setzten bei einigem Stehen gelbliche, bei 165° schmelzende Krystallwarzen neben braunem Oel ab, welches nachträglich ebenfalls erstarrte und durch Behandlung mit siedendem Alkohol auf den gleichen Schmelzpunkt wie der feste Antheil gebracht wurde. Aus den auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingengten Petrolätherlaugen krystallisirte allmählich eine zweite, bei etwa 85° schmelzende Substanz; die Ligroinextracte lieferten noch geringe Mengen der anderen. Die reichliche Harzbildung machte die Reindarstellung beider zu einer recht laugwierigen Operation.



Die bei 85° schmelzenden Krystallen nahmen nach wiederholter Krystallisation aus Petroläther und aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 89° an, enthielten aber gleichwohl auch dann noch minimale Beimengungen der zweiten, hochschmelzenden Substanz, welche weder die procentuale Zusammensetzung noch den Schmelzpunkt, wohl aber den Krystallhabitus beeinflussten. Erst nach andauernder Behandlung mit Thierkohle und häufigem Umkrystallisiren erschien die anfangs in scharf ausgebildeten Prismen auftretende Base in Form dünner, durchsichtiger Platten von quadratischem Habitus — genau wie ein für Vergleichszwecke hergestelltes Präparat von Tetramethyldiamidodiphenylmethan. Auch Letzteres krystallisirte, wenn man ihm Spuren des oben erwähnten Körpers vom Schmelzpunkt 165° beimengte, nicht mehr in Tafeln, sondern in Prismen. Die Identität unseres Körpers vom Schmelzpunkte 89° mit Tetramethyldiamidodiphenylmethan ergab sich ferner aus zahlreichen charakteristischen Farbreactionen, welche bei beiden Basen genau

übereinstimmen und in der Dissertation des Hrn. Leyden ausführlich beschrieben sind. Analyse der aus Dimethylanilinoxid erhaltenen Substanz:

0.1276 g Subst.: 0.3769 g CO₂, 0.1036 g H₂O.

C₁₇H₂₉N₂. Ber. C 80.31, H 8.06,
Gef. » 80.55, » 9.02.

Bis-Dimethylanilin. [C₆H₅.N(CH₃)₂].

Das bei 165° schmelzende Reactionsproduct liess sich durch Krystallisation aus kochendem Alkohol und aus Ligroin reinigen; aus Letzterem erscheint es beim langsamen Erkalten sehr reichlich in radial angeordneten, glasglänzenden, flachen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 172°, welche rein weiss sind, sich aber — in ligroinfeuchtem Zustand auf Thon liegend — bald mit einer blauen Zone umrahmen; die Base ist überhaupt durch die Neigung zur Farbstoffbildung ausgezeichnet. In kochendem Alkohol ist sie ziemlich schwierig, in kaltem sehr schwer, in siedendem Ligroin sehr leicht, in kaltem mässig leicht löslich.

0.1151 g Subst.: 0.3362 g CO₂, 0.098 g H₂O. — 0.098 g Subst.: 10.4 ccm N (5°, 737 mm).

[C₈H₅.N(CH₃)₂]. Ber. C 79.33, H 9.09, N 11.57,
Gef. » 79.48, » 9.42, » 12.00.

Charakteristisch für die salzsaure Lösung sind folgende Reactionen:

Nach Zusatz von etwas Eisenchlorid aufgekocht, erscheint sie im durchfallenden Licht erst smaragd-, dann dunkel-grün, im reflectirten Licht roth. Bei längerem Kochen mit (hinreichenden Mengen von) Eisenchlorid wird sie grünlich-braun, beim Erkalten aber wieder tief smaragdgrün.

Natriumnitrit erzeugt zunächst eine (je nach der Concentration) gelbgrüne bis grüne Färbung, dann gelbe, in überschüssiger Säure grüngelb lösliche Flocken.

Wenig Kaliumbichromat ruft Grünfärbung, dann blaugrüne Fluorescenz hervor; bald scheiden sich aus der gelb werdenden Flüssigkeit violette Flocken ab. Beim Kochen braunrothe Färbung und Trübung durch dunkle Flocken.

Wenig Chlorkalklösung bewirkt gelbgrüne Färbung und Trübung; weiterer Zusatz entfärbt unter Abscheidung gelbweisser Flocken.

Die eisessigsäure Lösung der Base wird nach Zugabe von wenig Bleidioxid permanganatartig amethystfarben; beim Verdünnen mit Wasser ist die Erscheinung noch intensiver.

Die bei 172° schmelzende Base erwies sich in jeder Beziehung identisch mit dem von Lippmann und Lange¹⁾ aus Dimethylanilin und Stickoxyd dargestellten Tetramethyldiphenyldiamin. Hr. Prof.

¹⁾ Diese Berichte 13, 2139 (1880).

Lippmann ermöglichte es uns durch seine Liebenswürdigkeit, die Identität beider Präparate durch directen Vergleich festzustellen; die Bemerkung, dass das seinige »zu einer blauen Flüssigkeit« schmelze¹⁾, trifft für den ganz reinen Körper nicht zu. Den Angaben der Entdecker ist ausser den schon mitgetheilten Farbreactionen noch hinzuzufügen, dass das Bis-Dimethylanilin, im Reagensglas weit über den Schmelzpunkt erhitzt, sich unter Abgabe von Formaldehyddämpfen zersetzt.

Para-Dimethylamidophenol, $C_8H_{10}N(OH)_2$, und *Paraamidophenol*.

Extract C hinterliess 4 g eines zähflüssigen, dunkelrothen, aromatisch riechenden Rückstandes, welcher mit niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 40–70°) bis zur Erschöpfung heiss extrahirt wurde. (Rückstand C₂). Beim Erkalten schied sich ein langsam erstarrendes Oel neben weissen, federbartartig aussehenden Krystallen ab; beide wurden durch Krystallisation aus kochendem Petroläther gereinigt. Menge gering.

Glänzend weisse, flache, mit Wasserdampf (langsam) flüchtige Nadeln vom Schmelzpunkt 76–77°, leicht in Benzol, Alkohol, Aceton und heissem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser und glatt in Aetzlaugen und Mineralsäuren löslich; Petroläther oder Ligroin nimmt sie in der Hitze reichlich, in der Kälte sehr viel weniger auf. Zum Unterschied von der Orthoverbindung sind sie geruchlos. Mit alkalischem α -Naphthol und Luft geben sie keine Färbung.

0.1012 g Subst.: 0.2584 g CO₂, 0.0722 g H₂O.

C₈H₁₀NO. Ber. C 70.07, H 8.03.

Gef. » 69.68, » 7.92.

Da die Base, mit Eisenchlorid erhitzt, intensiven Chinongeruch entwickelt, kann sie nichts Anderes als dimethylirtes Paraamidophenol sein. Zur Bestätigung dieser Auffassung verschmolzen wir 2.5 g Dimethylanilin-*p*-sulfonsäure (dieselbe stand uns zufällig zur Verfügung) mit 10 g Kali bei 260–280° und erhielten ein Phenol¹⁾, welches nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Petroläther alle eben angeführten Eigenschaften zeigte. Nach Abschluss unserer Versuche erschien von Seiten v. Pechmann's eine Beschreibung des *p*-Dimethylamidophenols²⁾, welches durch directe Methylierung von

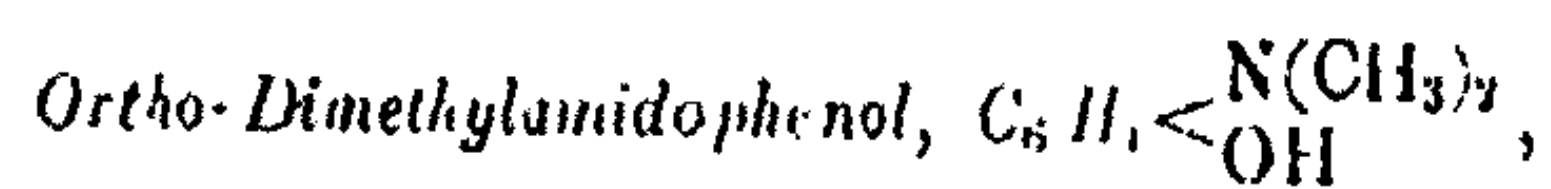
¹⁾ In winziger Ausbeute. Die Synthese des *p*-Dimethylamidophenols aus Dimethyl-*p*-phenylendiamin (Diazotiren und Verkochen) ist uns nicht gelungen.

²⁾ Diese Berichte 32, 3682 [1899]. Sein von uns einige Male aus Petroläther umkrystallisirtes Präparat schmolz constant und scharf bei 76–77°, genau wie das unsrige, ebenso auch die Mischung.

Paraamidophenol erhalten war; auch dieses uns freundlichst zugesendete Präparat zeigte sich identisch mit demjenigen aus Dimethylanilinoxid.

Eine für das Dimethyl-*p*-Amidophenol charakteristische, allen Präparaten verschiedener Provenienz zukommende Eigenschaft ist die schwach rosafarbige Nuance, mit welcher sich die farblosen Krystalle in Wasser auflösen und welche auf Zusatz von verdünnter Natronlauge oder besser Salzsäure verblasst.

C₂ bestand überwiegend aus Harz, gab aber an kochendes Ligroin (Sdp. 110–130°) bei wiederholtem Auslaugen sehr geringe Mengen einer Substanz ab, die beim Erkalten der Lösung in farblosen, constant bei 183.5° schmelzenden, glatt in Säuren und Laugen löslichen Nadeln krystallisierte und mit Paraamidophenol an der Hand eines Vergleichspräparats durch sämtliche physikalische und chemische Eigenschaften so zweifellos identificirt wurde, dass Analysen unnöthig waren.



fand sich in der »Lauge C₁« vor. Trotz der winzigen Menge liess sich die Identität¹⁾ durch die Eisenreaction, den charakteristischen Geruch, die leichte Dampflichkeit, das Verhalten gegen Säuren und Alkalien mit Sicherheit feststellen.

II. Versuch: Zersetzung der wässrigen Lösung des Dimethyl-Phenyl-Oxyammoniumchlorids.

Eine Lösung von 30 g Dimethylanilinoxidchlorhydrat in 30 g Wasser und 60 cem doppelt normaler Salzsäure wurde 8¹⁾ lange (etwa 70 Stunden) unter Rückfluss gekocht, bis kein Aminoxyd mehr nachweisbar war. Die tiefdunkle, nach beendeter Reaction mit etwas concentrirter Salzsäure stärker angesäuerte Flüssigkeit verarbeitete man nach den Angaben des vorigen Versuchs. Die Bezeichnung der einzelnen Extracte entspricht den dort gewählten.

Aether A hinterliess 0.7 g Rückstand, bestehend aus farblosen Prismen und wenig rothem Oel; Letzteres liess sich mit Dampf abtreiben, roch phenolartig und wurde durch Eisenchlorid grauviolett gefärbt.

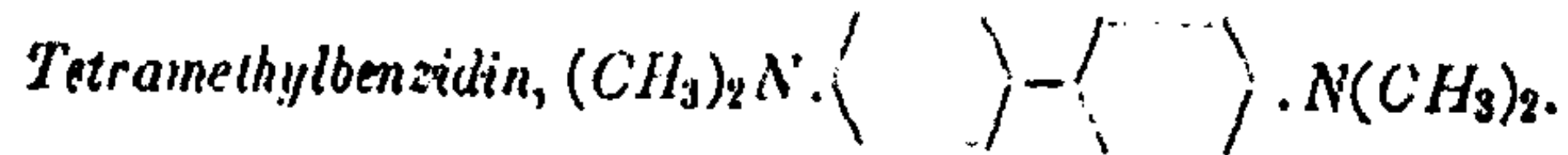
Hydrochinon.

Die aus kochendem Benzol bis zur Constanz des Schmp. (169°) umkrystallisirten Prismen zeigten alle Eigenschaften des Hydrochinons, mit welchem sie durch directen Vergleich identificirt wurden; einen

¹⁾ Vgl. diese Berichte 32, 1895 [1899].

Theil führte man mittels Eisenchlorid in die charakteristisch grünen, metallglänzenden Prismen des Chinhydrons über. Das Hydrochinon entsteht (neben Dimethylanilin) als hydrolytisches Spaltungsproduct des Dimethylamido-*p*-phenols.

B₁ — 13 g eines tiefblauen Oeles — enthielt ganz überwiegend Dimethylanilin, neben wenig Monomethylanilin und ganz geringen Mengen Anilin.



B₂ (6 g) wurde mit kochendem Petroläther und dann mit kochendem Alkohol extrahirt. Aus beiden Lösungen liessen sich (nicht ohne Mühe) krystallinische Abscheidungen erzwingen, welche auf porösem Thon gereinigt und aus siedendem Alkohol krystallisirt werden konnten; der Abdampfrückstand der alkoholischen Mutterlaugen wurde aus Ligroin umgelöst. Nach langwierigen Reinigungsoperationen erhielt man schliesslich (in geringer Menge) weisse, glänzende, constant bei 195° schmelzende Nadeln, die alle charakteristischen Farbreactionen des Tetramethylbenzidins zeigten und mit diesem Körper durch unmittelbaren Vergleich sicher identificirt wurden.

Aus den Ligroinfiltraten war das Lippmann'sche Bis-Dimethylanilin (Schmp. 172°) isolirbar.

Aether C (2 g) lieferte bei der Behandlung mit kochendem Petroläther reichlich 1 g Dimethyl-*p*-amidophenol und bei der Behandlung mit Ligroin winzige Mengen von Paraamidophenol, welches anfänglich auch Ersterem spurenweise beigemischt war, wie die auf Zusatz von alkalischem α -Naphtol eintretende Bläuung erkennen liess.

Amidophenolartiger Körper vom Schmp. 135°.

»Lauge C₁« (vergl. den vorigen Versuch) gab, angesäuert und darauf mit Natriumbicarbonat neutralisirt, an Aether 0.3 g intensiv nach Dimethylamido-*o* phenol riechende Krystalle ab. Der aus ihnen durch wiederholtes Auslaugen mit kaltem Petroläther hergestellte Extract schied bei theilweisem Einengen feine, bei etwa 115° schmelzende Nadeln aus, während in der Mutterlauge dimethylirtes Orthoamidophenol verblieb, an allen seinen charakteristischen Reactionen scharf erkennbar.

Der Schmelzpunkt der schwerer löslichen Substanz stieg beim Umkrystallisiren aus kochendem Petroläther von 115° auf die constante Höhe von 135°, auf welcher er auch beim Umlösen aus Wasser verblieb. Glasglänzende, flache Nadeln, leicht in Wasser oder Petroläther bei Siedetemperatur, schwer in der Kälte löslich. Alkalisches α -Naphtol färbt ihre Lösung nicht.

Sie werden glatt von Aetzlaugen und Mineralsäuren aufgenommen und aus letzterer Lösung auf Zusatz von Acetat wieder abgeschieden.

Eisenchlorid verändert ihre salzsaure Lösung in der Kälte nicht, beim Erwärmen entwickelt es starken Chinongeruch. Nitrit färbt die in wenig verdünnter Salzsäure aufgenommenen Krystalle gelblich und scheidet feine Flocken ab.

Durch die Reinigungsoperationen war der Substanzvorrath leider so zusammengeschmolzen, dass nicht genug zur Analyse verblieb. Die chemische Natur der Substanz ist unaufgeklärt. Keinesfalls handelt es sich um *N*-Monomethylparaamidophenol (wie wir anfangs vermutheten), denn diese (in Form des Sulfats als »Metol« im Handel befindliche) Base schmilzt bei 85°¹⁾.

Zum Zweck des Nachweises von *Ameisensäure* wurden weitere 10 g salzsaures Dimethylanilinoxyd in oben angegebener Weise zersetzt und nach Zerstörung sämtlichen Ausgangsmaterials der Behandlung mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat ergab, mit reinem Natron neutralisirt und eingedampft, einen Trockenrückstand, in welchem sich Natriumformiat an allen seinen Reactionen (mit Ferrichlorid, Sublimat, Silbernitrat u. s. w. . .) unzweideutig nachweisen liess. Höchstwahrscheinlich war auch Dimethylamin (oder Monomethylamin) erzeugt, denn aus der alkalischen Lösung liess sich durch einen Luftstrom ein lakmusbläuendes und fischartig riechendes Gas austreiben.

III. Versuch: Zersetzung des trocknen Dimethylanilinoxyds.

Diesen Versuch erwähnen wir, weil er es ermöglichte, unter den Zerfallsproducten des Aminoxyds den Formaldehyd als solchen nachzuweisen.

15 g reines, mit 45 g trockner Kieselguhr vermisches Oxyd wurden im Oelbad auf 140—150° erhitzt. Schon nach etwa 10 Minuten schäumte das Gemenge lebhaft auf und in die Vorlage ging Wasser und ein gelbes Oel über. Nach Beendigung der Destillation wurde der schwarze Rückstand mit wenig Wasser gewaschen und dieser Auszug gemeinsam mit dem ölfreien Wasser der Vorlage — beide rochen intensiv nach Formaldehyd — mit salzsaurem Paranitrophenylhydrazin versetzt. Die sich alsbald ausscheidenden, glänzenden, gelben Nadeln erwiesen sich nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem Benzol als reines, bei 181° schmelzendes Formal-

¹⁾ Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication 1894—1897, p. 1069, vergl. auch Chem. Centr. 1897 [1], p. 834.

dehyd-*p*-Nitrophenylhydrazon¹⁾); da sie mit einem Sammlungspräparat sicher identisch wurden, konnte von der Analyse Abstand genommen werden, besonders, da wir uns überzeugten, dass unsere Krystalle beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reinen und intensiven Formaldehydgeruch entwickelten. Sie zeigten auch die charakteristischen Färbungen auf Zusatz von Natronlauge²⁾.

Im Uebrigen wurde nachgewiesen:

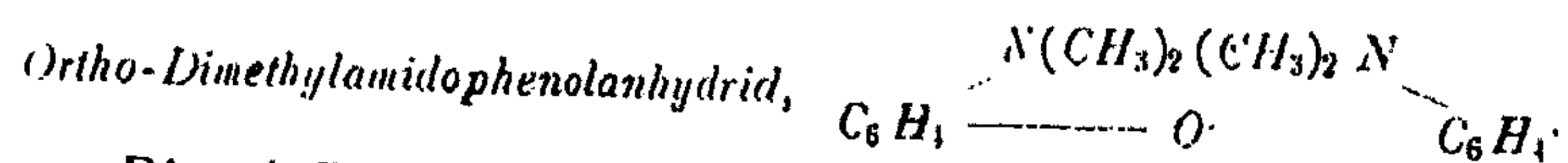
Tetramethyldiamidodiphenylmethan	(wenig)
Dimethylanilin	} 5 g etwa 60 pCt.
Monomethylanilin	
Dimethylamidoorthophenol	(wenig)

IV. Versuch: Umlagerung von Dimethylanilinoxid in Ortho- und Para-Dimethylamidophenol.

Während die Isomerisation des Aminoxyds zu den beiden dimethylirten Amidophenolen unter den bisher angegebenen Versuchsbedingungen immer nur den Charakter eines Nebenprocesses hat, wird sie bei der Behandlung der Base mit concentrirter Schwefelsäure zur Hauptreaction:

20 g trocknes Chlorhydrat wurden mit 30 g englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade vorsichtig auf 65–75° erwärmt. Man achte — namentlich im Anfang — auf Regulirung der Temperatur, da dieselbe in Folge der Reactionswärme leicht zu hoch steigt und dann explosionsartige Zersetzung zu befürchten ist. Die anfangs tief dunkelgrüne Farbe geht allmählich in dunkles Rothbraun über. Sobald eine Probe sich frei von Dimethylanilinoxid erweist (nach 12 Stunden, bisweilen auch nach längerer Zeit), wird die Lösung mit Wasser verdünnt und nach obigen Angaben verarbeitet. Die Extraction der sauren Flüssigkeit kann in diesem Fall unterbleiben, da sie fast nichts an Aether abgibt.

Aether B³⁾ hinterliess 3.2 g Basen, darunter 1.7 g leicht mit Dampf flüchtige; sie erwiesen sich als Gemisch von etwa 90 pCt. Dimethylanilin und 10 pCt. Monomethylanilin. Bisweilen waren den Rohbasen B noch dimethylirte Amidophenole beigemischt; in solchem Fall wurden die Letzteren mit Natronlauge entfernt und dem Rückstand von C hinzugefügt.



Die mit Dampf nicht flüchtigen Basen (1.5 g) wurden mit heissem Petroläther extrahirt, wobei schwarzes Harz hinterblieb; aus der

¹⁾ Diese Berichte 32, 1807 [1899]. ²⁾ *ibid.* 1806.

³⁾ Bezeichnung der Extracte wie bisher.

Lösung schieden sich beim Eindunsten neben einem langsam erstarrenden Oel weisse, sternförmig gruppirte Nadeln ab, deren anfangs bei 111° liegender Schmelzpunkt auf die constant bleibende Höhe von 119° stieg, als die Krystalle durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser und dann durch Umlösen aus kochendem Benzol gereinigt wurden¹⁾. Weisse, feine Nadelchen, welche in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse mit dem in der Ueberschrift bezeichneten, von Holzmann²⁾ aus Tribiodimethylanilin und ammoniakalischem Silbernitrat dargestellten Anhydrid übereinstimmen. Da uns von dem reinen Körper zur Analyse ausreichende Mengen nicht zur Verfügung standen, so verwandelten wir unseren ganzen Vorrath in das Pikrat, welches in gelben, bei 149–150° schmelzenden Nadeln krystallisirte, also ebenfalls der Beschreibung Holzmann's entsprach. Natriumnitrit erzeugt in der salzsauren Lösung der Base eine blaugrüne Färbung.

Ortho- und Para-Dimethylamidophenol, $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ | \\ OH \end{matrix}$.

Der Rückstand des Aetherextracts C — 12.3 g eines tiefrothen Oeles — wurde zwei Mal unter Rückfluss mit siedendem Petroläther extrahirt, die Auszüge aber erst nach dem Erkalten vom Ungelösten R abfiltrirt. Sie hinterliessen 6.8 g weisser, aus fast reinem Dimethylamidoorthophenol (Schmp. 45°) bestehender Krystalle. R — tiefdunkel, aber ganz krystallinisch — ging bei der Behandlung mit kochendem Petroläther in Lösung und schied sich beim Erkalten in glänzend weissen, federbartähnlichen, flachen Nadeln vom Schmp. 76–77° aus, bestand also zur Hauptsache aus Paradimethylamidophenol.

In einem Wiederholungsfalle vollzog sich die Reaction zwischen dem Chlorhydrat des Dimethylanilinoxids und der concentrirten Schwefelsäure erheblich langsamer und wohl in Folge dessen unter stärkerer Harzbildung; die Ausbente an reinen Reactionsproducten war alsdann ungünstiger.

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

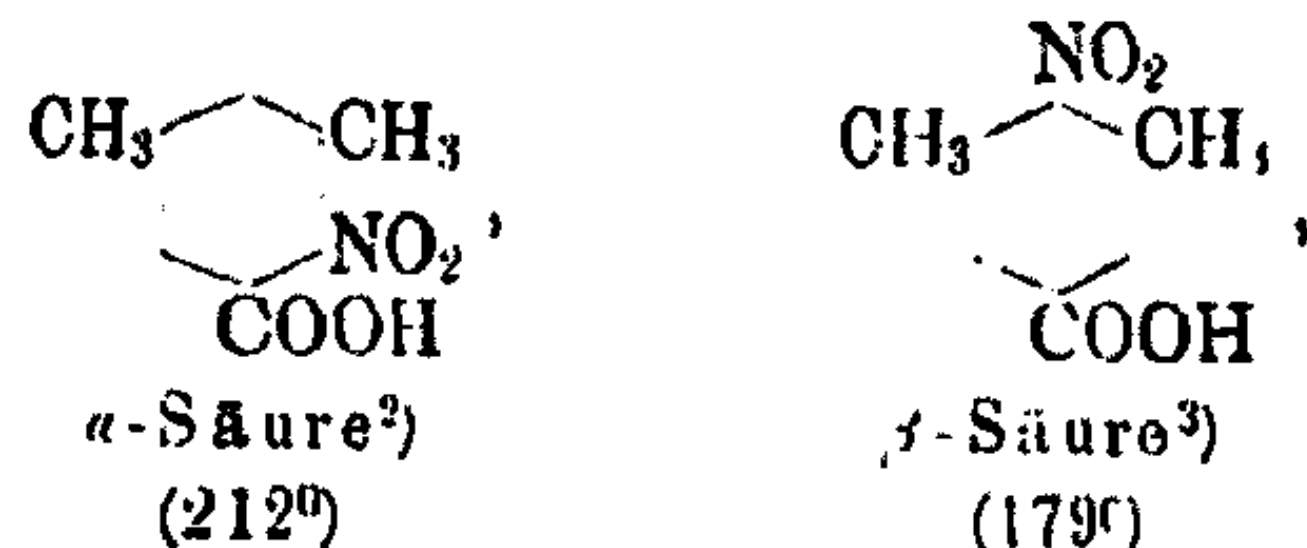
¹⁾ Zur Reindarstellung der Base wurden 60 g salzsaures Dimethylanilinoxid verarbeitet.

²⁾ Diese Berichte 21, 2056 [1888]. Versuche, den Tetramethyldiamidodiphenyläther aus Orthodimethylamidophenol mittels concentrirter Schwefelsäure oder Zinkchlorid oder Phosphorpentoxyd darzustellen, hatten keinen Erfolg.

4. Eug. Bamberger und Ed. Demuth: Ueber Nitrirung der Mesitylsäure.

(Eingegangen am 28. December.)

»Wenn man trockne, pulverisirte Mesitylsäure allmählich und in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure einträgt, so entstehen nach Hubert J. Schmitz¹⁾ zwei Mononitromesitylsäuren:

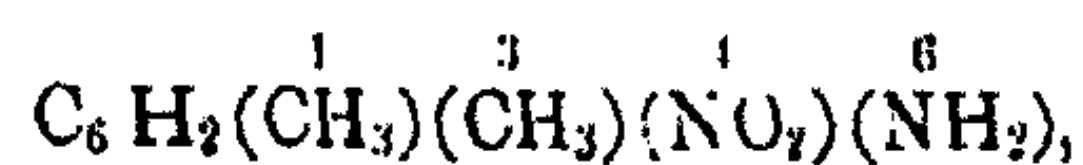


welche auf Grund der verschiedenen Wasserlöslichkeit ihrer Baryumsalze leicht getrennt werden können. Jacobsen²⁾ hat die Versuche von Schmitz wiederholt und — von geringfügigen Schmelzpunkts-correcturen abgesehen — seine Resultate bestätigt.

Auch wir haben zum Zweck der Darstellung⁴⁾ obiger » α -Säure« Mesitylsäure nach Schmitz nitriert, erhielten aber, als wir seinen Anweisungen folgten, eine Substanz, welche sich — obwohl im Schmelzpunkt (212.5—213^o) mit der erwarteten Säure nahezu übereinstimmend — bei der Analyse als Dinitromesitylsäure zu erkennen gab. Ihre Structur offenbarte sich bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure; man erhielt nämlich, selbst wenn die Temperatur dauernd auf 0^o gehalten wurde, keine Amidosäure, sondern 1.3-Dimethyl-4.6-diamidobenzol,



identisch mit der durch Reduction des Nitroxylidins,



(Schmp. 123^o), erhaltlichen Base.

Die Stellung der Amidgruppen im Reductionsproduct beweist, dass die beiden Nitroradiale in unserer Dinitromesitylsäure die

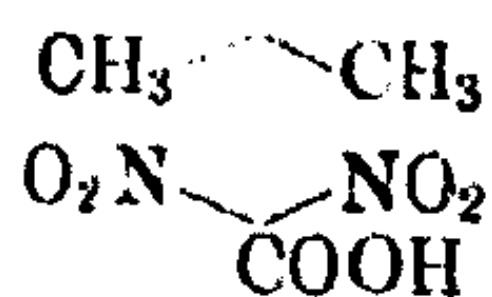
¹⁾ Ann. d. Chem. 193, 162.

²⁾ Siehe Jacobsen, diese Berichte 11. 2055 [1878]; Schmitz 210—212^o.

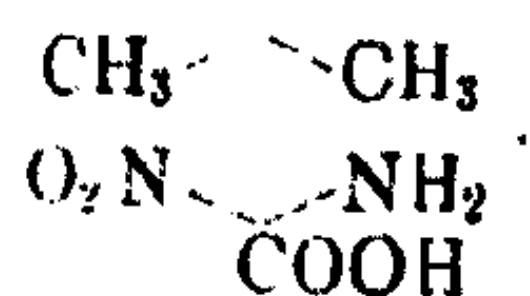
³⁾ Jacobsen, ibid. 2054; Geibel, Dissertation 1868; Schmitz 174—176^o. Näheres über den Schmelzpunkt siehe bei Schmitz und bei Jacobsen.

⁴⁾ Wir benöthigten die α -Säure gelegentlich einer später zu veröfentlichenden Untersuchung über Orthoamidobenzaloxime.

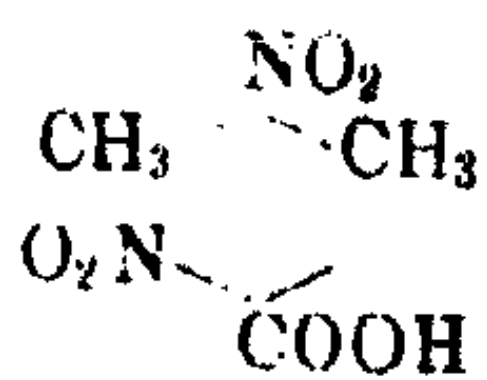
Orthostellung zum Carboxyl einnehmen, der Säure also die Structurformel



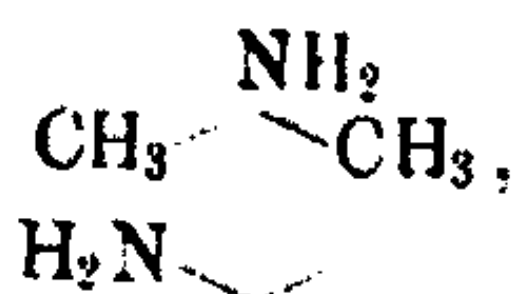
zuzuweisen ist. Schwefelammonium reducirt sie zu einer Nitroamidomesitylsäure von der Constitution



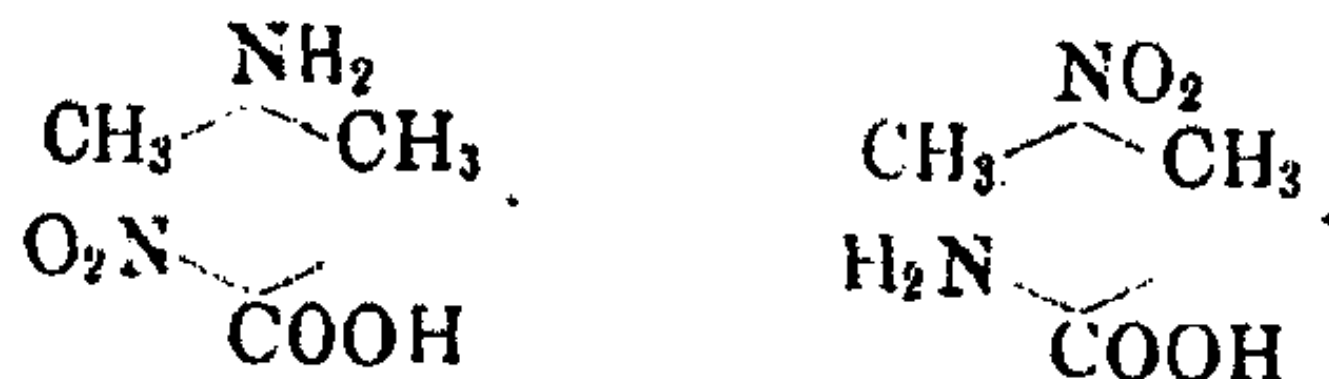
Neben der Dinitromesitylsäure vom Schmp. 212,5—213° (α) fanden wir in geringerer Menge eine Isomere (β), welcher nur die Formel



zukommen kann, denn es sind überhaupt nur zwei Dinitroderivate der Mesitylsäure möglich. Zinn und Salzsäure reduciren sie zum Xylylendiamin,



Schwefelammonium, wie es scheint, zu einem Gemisch der beiden Nitroamidomesitylsäuren,



von welchen wir indess nur die eine rein dargestellt haben.

Die von uns bei der Wiederholung der Schmitz'schen Versuche gemachten Erfahrungen zeigen, dass die an den Anfang der heutigen Mittheilung gesetzte Nitrirungsvorschrift von Schmitz nicht hinreichend präcis abgefasst ist, als dass man mit Sicherheit auf die von ihm und auch von Jacobsen erhaltenen beiden Mononitromesitylsäuren rechnen könnte. Wir haben daher Hrn. Padova veranlasst, die zur Darstellung derselben erforderlichen Mengen, sowie Temperatur und Zeitverhältnisse zu ermitteln.

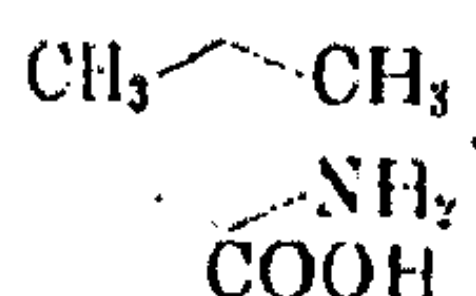
α - und β -Nitromesitylsäure.

5 g feingepulverte Mesitylsäure wurden innerhalb 15 Minuten in 14,2 g gelbe, rauchende Salpetersäure (D = 1,525) eingetragen, deren Temperatur durch Eiskühlung dauernd auf 15° gehalten wurde.

Nachdem etwa $\frac{2}{3}$ hinzugefügt waren, schieden sich weisse Krystalle aus, welche die Flüssigkeit nach beendeter Operation als dicker Brei erfüllten. Man goss darauf sogleich unter Umrühren in 250 ccm gekühltes Wasser und filtrirte das Gemisch der beiden Nitrosäuren (5.5 g) ab.

Die weitere Verarbeitung entsprach den Anweisungen von Schmitz.

Die aus der α -Nitrosäure (Schmp. 211°) durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure zu erhaltende, ebenfalls schon bekannte α -Amidomesitylensäure.

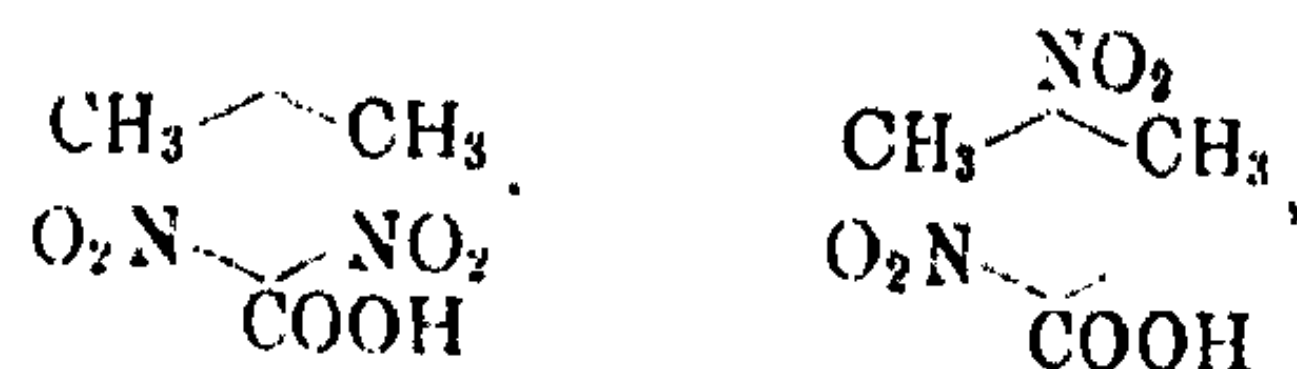


schmilzt bei 191° (corr.); Schmitz giebt 186—187°, Jacobsen 190° an. Ihre alkoholische Lösung zeigt im directen Sonnenlicht eine prächtige, blauviolette Fluorescenz: Anthranilsäure¹⁾ verhält sich ebenso.

Dinitromesitylsäuren.

Dinitromesitylsäuren sind in reinem Zustande noch nicht bekannt. Konowalow²⁾ erwähnt, dass er durch Oxydation der zwei Dinitroxylnitromethane, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, mit Kaliumpermanganat zwei Dinitromesitylsäuren von den Schmelzpunkten 209—211° bzw. »ungefähr 204°« erhalten, aber nicht vollkommen rein darstellen konnte.

Wir erhielten die in der Ueberschrift bezeichneten Substanzen, als wir — in der Absicht, die Schmitz'schen Mononitrosäuren darzustellen — 10 g feingepulverte, bei 100° getrocknete Mesitylsäure innerhalb zwei Stunden portionenweise in 35 ccm rauchende Salpetersäure (D = 1.525) ohne Kühlung eintrugen und die bei 15° liegende Anfangstemperatur allmählich von selbst auf 40—50° steigen liessen. Die am Schluss von derben, weissen Krystallen durchsetzte Flüssigkeit wurde ohne vorherige Filtration in Eiswasser gegossen und der dabei ausfallende Niederschlag durch Kochen mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat in Lösung gebracht. Die durch fractionirtes Eindampfen erzielten Krystallanschüsse bestanden aus den Baryumsalzen zweier Dinitromesitylsäuren,



¹⁾ Pawlowski, diese Berichte 31, 1693 [1898].

²⁾ Diese Berichte 29, 2203 [1896].

von welchen die erstere als α -, die zweite als β -Säure bezeichnet werden soll. Nachdem die Baryumsalzlösung etwas eingengt war, schieden sich 1.8 g schwach gelbliche, warzige Krystalle ab, ganz überwiegend aus dem β -Salz bestehend. Die folgenden Fractionen erwiesen sich fast durchgängig als Salz der α -Säure, von welcher insgesamt 10.8 g erhalten wurden.



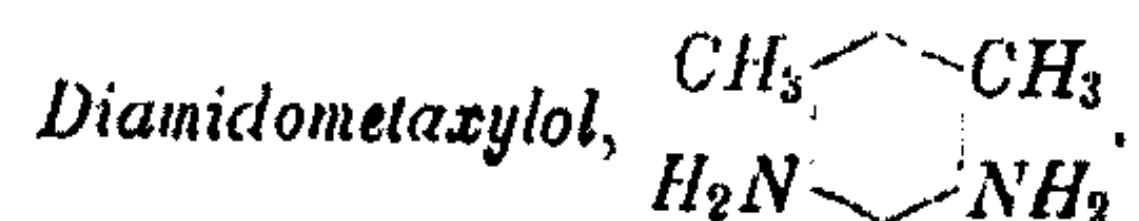
aus dem Baryumsalz mittels Salzsäure dargestellt, bildet feine, farblose, glasglänzende Prismen, welche bei $212.5-213^\circ$ (corr. $215.5-216^\circ$) schmelzen, aber schon einige Grade vorher zu sintern beginnen.

Löslichkeit: Aether: leicht. — Alkohol: kalt leicht, heiss spielend. — Wasser: kochend ziemlich schwer, kalt sehr schwer. — Chloroform: auch warm ziemlich schwierig. — Xylol: kochend ziemlich leicht, kalt schwer.

0.2 g Sbst.: 0.3303 g CO_2 , 0.0626 g H_2O . — 0.966 g Sbst.: 10.5 ccm N (22° , 726 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_6$. Ber. C 45.00, H 3.33, N 11.66.
Gef. » 45.04, » 3.47, » 11.72.

Reduction mit Zinn und Salzsäure.



5 g Dinitromesitylsäure wurden bei 0° (oder auch bei gewöhnlicher Temperatur) bis zur völligen Auflösung mit 26 g concentrirter Salzsäure und 13 g Zinngranalien verrieben. Die mit Wasser stark verdünnte und mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung hinterlässt, auf dem Wasserbad eingedampft, einen krystallinischen, 4 g betragenden Trockenrückstand, welcher sich leicht in Wasser auflöst und aus salzsaurem Diamidoxylol besteht.

Durch Zersetzung mit Sodalösung erhält man daraus — theils direct als Fällung, theils durch Ausäthern — die berechnete Menge der in der Ueberschrift genannten Base in fast reinem Zustand (Schmp. $103.5-104.5^\circ$). Einmal aus Ligroin krystallisirt, stellt sie zolllange, glasglänzende, platte Nadeln vom constanten Schmp. $104.5-105^\circ$ ($105-105.5^\circ$ corr.) dar.

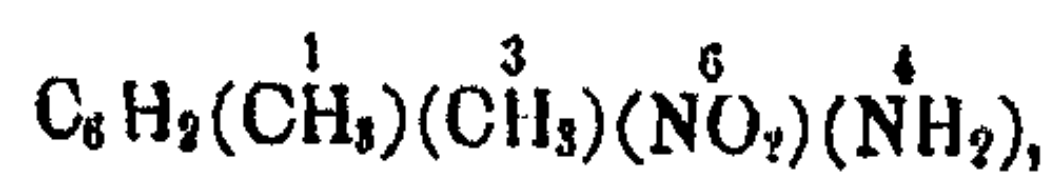
Löslichkeit: Wasser: leicht. Durch Kochsalz fällbar. — Aether, Aethyl-, Methyl-Alkohol: leicht. — Benzol: kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Ligroin: kalt sehr schwer, heiss ziemlich leicht.

0.1322 g Sbst.: 0.3430 g CO_2 , 0.1052 g H_2O . — [0.1388 g Sbst.: 27 ccm N (25.5° , 727.5 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 70.59, H 8.82, N 20.59.
Gef. » 70.76, » 8.84, » 20.62.

Eisenchlorid ruft in der verdünnten, wässrigen Lösung eine orangegelbe, bei Zusatz von Mineralsäuren verblassende Farbe hervor; beim Kochen wird die Flüssigkeit dunkelroth und allmählich in Folge von Flockenabscheidung trüb. — Die salzsaure Lösung der Base wird auf Zusatz von Nitrit, je nach der Concentration orangegelb oder orangeroth und kuppelt alsdann mit α -Naphtholat tiefroth.

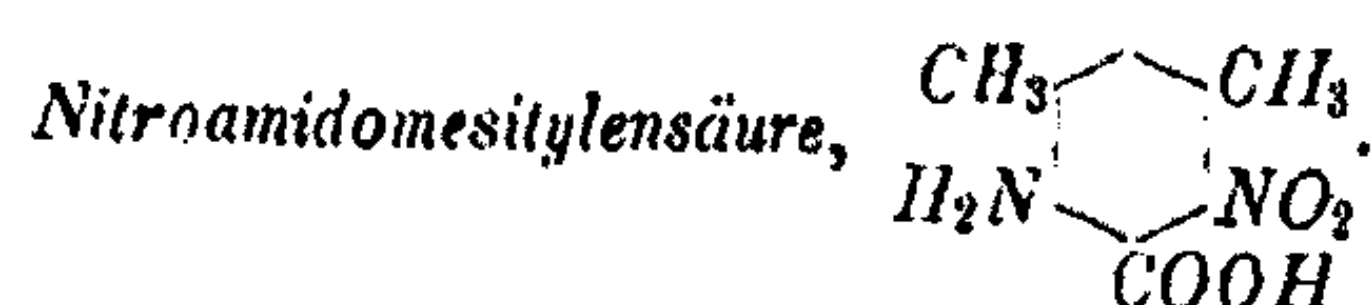
Ein nach Grevingk¹⁾ vergleichshalber aus Nitroxylidin,



mit Zinn und Salzsäure dargestelltes Präparat von Xylolendiamin erwies sich mit unserm Reductionsproduct in jeder Beziehung identisch.

Das Dibenzoylderivat, leicht nach Schotten-Baumann herstellbar, bildet, aus erkaltendem Xylol anschliessend, farblose Nadelchen vom Schmp. 258—259° (corr.).

Reduction mit Schwefelammonium.



Durch eine auf kochendem Wasserbad befindliche Lösung von 8 g Dinitromesitylsäure in 50 ccm concentrirtem, wässrigem Ammoniak wurde zwei Stunden lang Schwefelwasserstoff hindurch geleitet. Der Abdampfrückstand der zur Zerstörung des Schwefelammoniums zur Trockne gebrachten Flüssigkeit wurde in alkalisirtem Wasser aufgenommen, vom Schwefel filtrirt, eingeeengt und mit Salzsäure angesäuert; die Nitroamidosäure fiel dann als krystallinischer, gelber Brei aus.

Sie scheidet sich aus erkaltendem Wasser oder Xylol in langen, glänzenden, schwefelgelben Nadeln vom Schmp. 190° ab; beim freiwilligen Verdunsten alkoholischer Lösungen bilden sich pruchtvolle, glasglänzende, dicke Krystallplatten von sechseckigem Querschnitt (bis 0.25 g schwer).

Löslichkeit: Alkohol: leicht. — Wasser: kochend ziemlich schwer, kalt sehr schwer. — Xylol: kochend mässig leicht, kalt sehr schwer. — Aether: ziemlich leicht. — Verdünnte Aetzlaugo, Soda, Ammoniak: leicht.

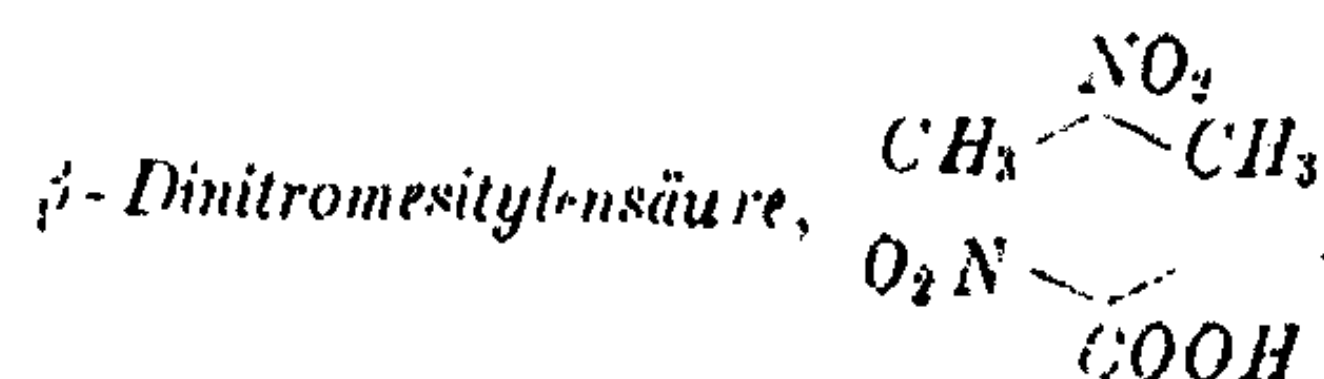
Mineralsäuren scheiden die Substanz aus ihrer orangegelben, alkalischen Lösung als dicken Krystallbrei aus; Essigsäure fällt sie nur unvollkommen. Heisse, verdünnte Salzsäure nimmt reichlichere Mengen auf als reines Wasser, beim Abkühlen aber krystallisirt der grösste Theil wieder aus. Die Nitroamidoverbindung ist also ziemlich stark sauer und sehr schwach basisch.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2426 [1884].

0.1588 g Sbst.: 0.2998 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1124 g Sbst.: 15.39 ccm N (25.5°, 727.5 mm).

C₉H₇N₂O₄. Ber. C 51.43, H 4.76, N 13.33.
Gef. » 51.43, » 5.03, » 13.69.

Die angesäuerte Lösung wird durch Nitrit entfärbt und kuppelt alsdann mit alkalischem α -Naphthol tiefroth. Beim Kochen der Diazolösung tritt starke Trübung und intensiver aromatischer Geruch auf; die erkaltete Flüssigkeit färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid violett.



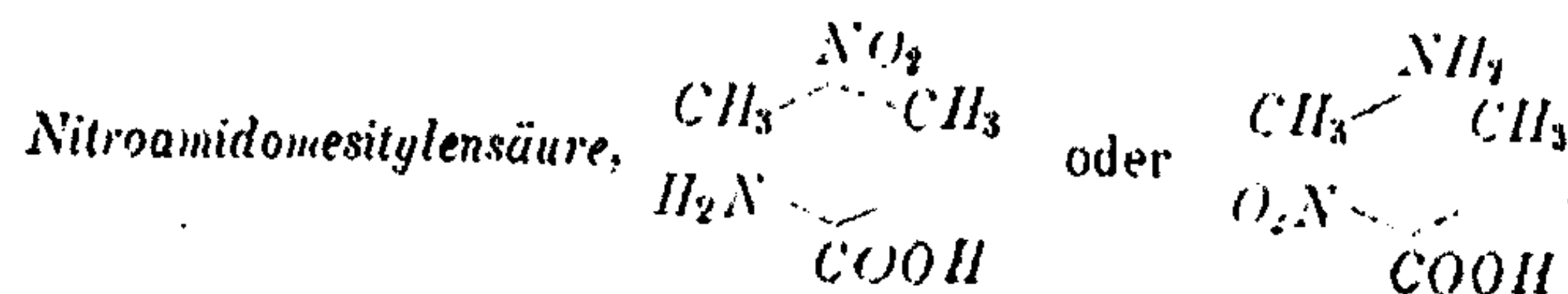
fiel auf Zusatz von Salzsäure zur kochenden Lösung des Baryumsalzes (s. oben) als weisser, glänzend krystallinischer Niederschlag aus (1.1 g vom Schmp. 208°) und wurde durch Krystallisation aus siedendem Wasser und dann aus einem Gemisch von Alkohol und Xylol gereinigt.

Feine, warzenförmig gruppirte Nadelchen (aus erkaltendem Xylol oder Wasser). Schmp. 207.5–208° (corr. 210.5–211°).

Löslichkeit: Wasser: kalt äusserst schwer, heiss schwer. — Alkohol: leicht. — Xylol: heiss leicht, kalt schwer. — Ligroin: sehr schwer.

0.1396 g Sbst.: 0.0446 g H₂O, 0.2395 g CO₂. — 0.1381 g Sbst.: 15 ccm N (16°, 712 mm).

C₉H₈N₂O₃. Ber. C 45.00, H 3.33, N 11.66.
Gef. » 45.03, » 3.54, » 11.85.



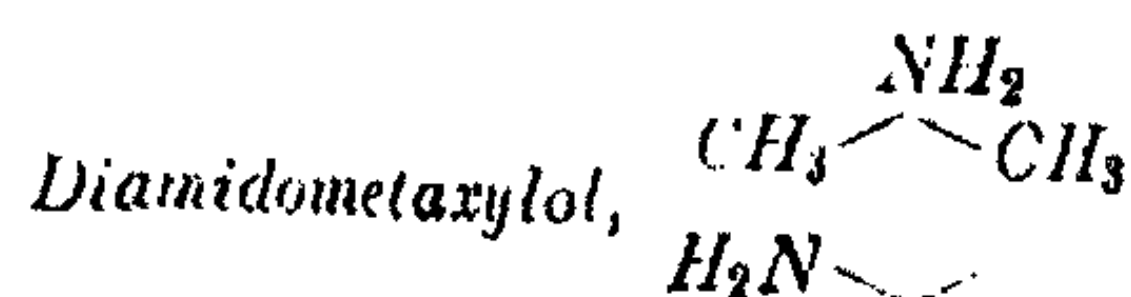
Die Reduction der β -Dinitromesitylsäure (1.1 g) wurde mittels wässrigem Schwefelammonium ausgeführt — ganz in der oben bei der α -Säure angegebenen Weise. Beim Ansäuern fiel ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus (0.65 g), welcher in wenig Alkohol gelöst und dann mit Xylol versetzt wurde. Als der Alkohol bis zu beginnender Krystallausscheidung weggekocht wurde, schieden sich beim Abkühlen gelbe, schimmernde Blättchen ab, deren bei 270° liegender Schmelzpunkt durch nochmaliges Lösen der Krystalle in wenig Alkohol und Zusatz von Ligroin sich auf 277.5° erhöhte, um nun constant zu bleiben. Einige Grade vor dem unter Zersetzung stattfindenden Schmelzprocess tritt Bräunung und Sintern ein. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, schwer in Xylol und Ligroin, kaum in

kaltem Wasser. Mineralsäuren fällen sie vollständig, Essigsäure nur unvollständig aus ihrer ätzalkalischen Lösung.

0.959 g Subst.: 11.8 ccm N (16.5°, 706 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O_4$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.25.

In der Alkohol-Xylol-Mutterlauge der eben beschriebenen Nitroamidomesitylensäure findet sich, neben weiteren Mengen der Letzteren, ein zweiter, leichter löslicher Körper vor, in welchem vermuthlich die zweitmögliche der aus β -Dinitromesitylensäure zu gewärtigenden Nitroamidomesitylsäuren vorliegt. Dass der von uns beobachtete Schmp. von 175° der reinen Substanz eigen ist, können wir nicht behaupten, da es zur Entscheidung dieser Frage an Material fehlte.



Durch Reduction der β -Dinitromesitylensäure (1.1 g) mit concentrirter Salzsäure (5.5 ccm) und Zinngranalien bei einer bis 50° ansteigenden Temperatur erhält man die in der Ueberschrift bezeichnete, von uns nur flüchtig untersuchte Base. Wir haben das Rohproduct direct mit Benzoylchlorid und Natronlauge in das Dibenzoylderivat übergeführt und dasselbe durch Lösen in ganz wenig Alkohol und Zusatz von Xylol (oder Ligroin oder Aether) bis zur beginnenden Krystallisation gereinigt; zur Schmelzpunktscontrolle wurde es schliesslich noch aus reinem Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Weisse, glänzende Nadelchen vom Schmp. 226.5—227.5° (corr.).

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

5. Martin Rohmer: Scheidung des Arsens.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Januar.)

Seitdem Emil Fischer¹⁾ die auf der Flüchtigkeit des Arsenchlorürs beruhende Methode zur Trennung des Arsens von den anderen Elementen angegeben hat und die Modificationen derselben²⁾ die Ausführung der Destillation in kürzerer Zeit ermöglichten, sind von verschiedenen Chemikern Versuche angestellt worden, für die Reduction der Arsensäure flüchtige Agentien anzuwenden und so die Zugabe der grossen Mengen Eisenoxydulsalz zu ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 182.

²⁾ Diese Berichte 17, 2245 [1884], 18, 1112 [1885].

meiden. Die Gegenwart des Eisens im Destillationsrückstand erschwert ja die weitere analytische Behandlung desselben ungemein und macht die Bestimmung des Eisens in derselben Probe unmöglich.

Als Reductionsmittel wurde von Friedheim und Michaelis¹⁾ Methylalkohol benutzt, während Piloty und Stock²⁾ das Arsen im Strom von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff destillirten. In beiden Fällen muss man auf die so scharfe und bequeme maassanalytische Bestimmung des Arsens verzichten.

Geschieht die Reduction durch Methylalkohol, so ist eine umständliche mehrmalige Destillation nothwendig.

Ausserdem erheischt diese Methode die Fällung des Arsens als arsensaure Ammoniak-Magnesia.

Nach dem Verfahren von Piloty und Stock, welches nur für die Trennung des Antimons vom Arsen durchgeführt ist, wird ein Arsensulfür erhalten, das seines grösseren Schwefelgehaltes wegen nicht direct zur Wägung gebracht werden kann.

Ich habe nun die Beobachtung gemacht, dass aus einer arsensäurehaltigen Lösung durch Destillation derselben im Strom von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd beträchtliche Mengen Arsen schnell und vollständig abgetrieben werden, wenn man der Lösung anfangs etwas Bromwasserstoffsäure zugesetzt hat. Ist Letztere nicht anwesend, so geht die Reduction, wie Bunsen³⁾ bei seinen unter gewöhnlichen Bedingungen ausgeführten Versuchen beobachtet hat, sehr langsam vor sich und bleibt zuweilen unvollständig. Es findet hier anscheinend eine katalytische Wirkung der Bromwasserstoffsäure statt, die vielleicht in der intermediären Bildung von Arsenpenta-bromid und der leichteren Reducirbarkeit dieser Verbindung begründet ist.

Das eben geschilderte Verhalten der Arsensäure gestattet es, die Scheidung auch relativ grosser Mengen Arsens von den in der Mineralanalyse häufig vorkommenden Metallen sehr bequem durch eine einzige Destillation zu bewerkstelligen. Die Entfernung der schwefligen Säure aus dem Destillat bietet nicht die geringste Schwierigkeit. Sie wird bewirkt durch einfaches Kochen der stark verdünnten oder zwanzig Minuten langes Sieden der schwächer verdünnten Lösung am Rückflusskühler unter Durchleiten von Kohlensäure. Da die Ausführung der Trennung keinen complicirten Apparat erfordert und die gewichts- und maassanalytische Bestimmung des Arsens nach meiner Erfahrung auch unter den Händen von weniger Geübten schnell und leicht geschieht, so dürfte das im Folgenden

¹⁾ Diese Berichte 28, 1414 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 30, 1649 [1897].

³⁾ Ann. d. Chem. 192, 321.

näher beschriebene Verfahren für die Zwecke der totalen Analyse den bisherigen Methoden vorzuziehen sein.

Die in einem langhalsigen Rundkolben von 500 ccm Inhalt befindliche, stark salzsaure Lösung wird mit rauchender Salzsäure unter Zugabe von 1 g Bromwasserstoff (ca. 1.5 g Kaliumbromid oder 1 g Brom und schweflige Säure) bis auf ein Drittel des Kolbeninhaltes aufgefüllt. Der unter einem Winkel von 45° schiefgestellte Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, durch den zwei Glasröhren gehen. Die eine, deren Enden in geeigneter Weise gekrümmt sind, reicht fast bis auf den Boden des Gefässes und ist durch einen kurzen Schlauch mit einem T-Stück verbunden, durch dessen Schenkel Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd¹⁾ zugeleitet werden können. Die zweite, eben in den Hals des Kolbens hineinragende Röhre ist an diesem Ende abgeschragt und verläuft, in einem stumpfen Winkel gebogen, schwach geneigt etwa 40 cm. Am Ende ist sie durch Gummistopfen mit einem Vorstoss verbunden. Letzterer geht bis auf den Boden des als Vorlage dienenden Literkolbens (oder Messkolbens von geeigneter Grösse), der mit 300 ccm Wasser beschickt und durch eine Mischung von Eis und Salz gut gekühlt ist. Nunmehr destilliert man in einem lebhaften Strom von Chlorwasserstoff unter fortwährender Zuleitung von wenig Schwefeldioxyd in etwa 45 Minuten bis auf 40 ccm ab. Nachdem man die Flamme entfernt hat, wird das T-Stück gelöst und der Vorstoss in die Vorlage hinein ab gespült. Nach Erneuern der Vorlage überzeugt man sich durch eine zweite Destillation von der Vollständigkeit der Trennung. Unter den angegebenen Bedingungen werden durch eine Destillation bis 0.15 g Arsen vollständig geschieden.

Soll nun das Arsen gewichtsanalytisch bestimmt werden, so wird das Destillat mit 200 ccm Wasser verdünnt und am Kühler 20 Minuten gekocht, während mittels eines dünnen, langen Glasrohrs, das durch das innere Rohr des Kühlers geht, Kohlensäure durch die Flüssigkeit geblasen wird.

Nach dem Erkalten spritzt man Röhre und Kühler ab, leitet etwa eine Stunde Schwefelwasserstoff in die kalte Flüssigkeit und bringt nach dem Absitzen des Niederschlages und Decantiren der über-

¹⁾ Zur Erzeugung der Gasströme dienen Saugflaschen, welche mit einem Brei von Kochsalz und rauchender Salzsäure, resp. mit käuflicher Natriumbisulfitlösung gefüllt sind. Mittels Tropftrichter fliesst concentrirte Schwefelsäure zu. Die Gasströme passieren zwecks besserer Regulirung Waschflaschen, die mit gesättigten wässrigen Lösungen von Chlorwasserstoff, bezw. Schwefeldioxyd gefüllt sind.

stehenden Lösung das Arsentrisulfid in einen bei 105° getrockneten und gewogenen Gooch-Tiegel. Die Reinigung des Schwefelarsens, das noch Schwefel enthält, geschieht nach dem Verdrängen des Wassers mittels Alkohols durch 10 Minuten lange Behandlung mit siedendem Schwefelkohlenstoff¹⁾. Der Niederschlag wird dann mit Alkohol und Aether gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen.

Zwecks maassanalytischer Bestimmung des Arsens entnimmt man dem vorgelegten Messkolben nach dem Auffüllen einen aliquoten Theil, verdünnt gehörig und kocht nach Zugabe von Siedesteinchen in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase zur Entfernung der schwefligen Säure kurze Zeit. Man hat darauf zu achten, dass auf jedes Volumen des ursprünglichen Destillats etwa $1\frac{1}{2}$ Volumina Wasser kommen. Bei Anwendung eines Messkolbens von 1 L Inhalt ist mithin ein Verdünnen überflüssig. Die etwa $\frac{1}{20}$ -normale Jodlösung stellt man am besten auf reine arsenige Säure unter den Bedingungen der später auszuführenden Bestimmung, d. h. bei Gegenwart gleich grosser Mengen Natriumchlorid und Wasser in der Weise ein, dass man etwa 2 ccm der Jodlösung im Ueberschuss hinzusetzt, die gelbgefärbte Flüssigkeit mit Stärkelösung versetzt und nun mit einer der Jodlösung entsprechenden Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt, bis der leicht erkennbare scharfe Farbumschlag von rosa-violet in farblos eintritt.

Handelt es sich um die Trennung des Arsens vom Antimon, so empfiehlt es sich, das Antimon in der rückständigen Lösung nach Entfernung der schwefligen Säure durch Aufkochen und Zusatz von Weinsäure gleichfalls volumetrisch zu bestimmen. Die Trennung und Bestimmung der beiden Elemente lässt sich dann in $1\frac{1}{4}$ Stunden ausführen. Für die gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons wurde der Destillationsrückstand nach dem Wegkochen der schwefligen Säure und Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff gefällt. Da das Antimon wechselnde Mengen Schwefel enthielt, die selbst mit heissem Schwefelkohlenstoff nicht herausgelöst werden konnten, wurde der Niederschlag durch etwa zweistündiges Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre auf $225-230^{\circ}$ von dem beigemengten Schwefel befreit²⁾.

Was die Trennung des Arsens vom Zinn anbetrifft, so ist das Letztere im Destillationsrückstande in der tetravalenten Form vorhanden. Es liegt daher nahe, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Antimon dasselbe auch in diesem Falle volumetrisch zu bestimmen. Die diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

¹⁾ Friedheim, Leitf. für die quant. Analyse, 5. Aufl. S. 173.

²⁾ Chem. Centrbl. 1892, 11, 1047; Zeitschr. f. analytische Chemie 31, 537.

Analytische Belege.

1. Kaliumarseniat. In der rückständigen Lösung war nach der ersten Destillation Arsen nicht nachweisbar.

Angewandt: a) 0,0845 g As. b) 0,1690 g As.

Volumetrisch bestimmt: a) 0,0848 g As. b) 0,1695 g As.

2. Brechweinstein (oxydirt). Im Destillat war Antimon nicht nachweisbar.

Angewandt: 0,2755 g Sb. Volumetrisch bestimmt: 0,2748 g Sb.

3. Kaliumarseniat und Brechweinstein (oxydirt).

Angewandt: Gefunden:

a) 0,2755 g Sb	0,2761 g Sb	} volumetrisch bestimmt.
0,1270 g As	0,1273 g As	
b) 0,1915 g Sb	0,1917 g Sb	(0,2683 g Sb_2S_3)
0,1061 g As	0,1066 g As	(0,1749 g As_2S_3)
c) 0,1367 g Sb	0,1374 g Sb	(0,1924 g Sb_2S_3)
0,0757 g As	0,0761 g As	(0,1249 g As_2S_3)

4. Kaliumarseniat, Brechweinstein, 1,8 g Kaliumalaun, 0,3 g Eisen in 1,3 g Schwefelsäure.

Angewandt: Gefunden:

0,1689 g As 0,1690 g As (massanalytisch bestimmt).

0,1653 g Sb 0,1651 g Sb (0,2311 g Sb_2S_3).

Die erste Destillation (35 Min.) gab 0,1483 g As.

Die zweite Destillation (20 Min.) gab 0,0207 g As.

5. Kaliumarseniat und Quecksilberchlorid.

Angewandt: Gefunden:

0,1257 g As 0,1253 g As (volumetrisch bestimmt),

0,3360 g Hg 0,3351 g Hg (0,3888 g HgS_2).

6. Kaliumarseniat, 1 g Zinnchlorür (oxydirt), 2 g Kaliumsulfat.

Angewandt: Gefunden:

0,1651 g As 0,1645 g As (volumetrisch bestimmt).

Dauer der Destillation: 35 Min.

7. Kaliumarseniat, 0,4 g Brechweinstein, 0,25 g Zinn (oxydirt).

Angewandt: Gefunden:

0,1060 g As 0,1063 g As (volumetrisch bestimmt),

0,1240 g As 0,1237 g As (0,2030 g As_2S_3).

8. Kaliumarseniat und 0,3 g Wismuthoxychlorid, 0,5 g Kupfersulfat, 0,2 g Bleichlorid, 0,3 g Cadmiumchlorid, 0,2 g Eisen in 1 g Schwefelsäure, 0,35 g Quecksilberchlorid, 0,3 g Kaliumbichromat, 0,5 g Nickelkaliumsulfat, 0,6 g Kobaltkaliumsulfat, 0,3 g Manganchlorür, 0,5 g Zinkammoniumsulfat, 0,4 g Zinnchlorür, 0,2 g Brechweinstein (oxydirt).

Angewandt: Gefunden:

a) 0,1236 g As 0,1238 g As (volumetrisch bestimmt),

b) 0,0042 g As 0,0039 g As (0,0064 g As_2S_3).

Im letzten Falle (b) wurde die Lösung nur zehn Minuten unter Durchleiten von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff im Sieden erhalten. Nach Entfernung des Schwefeldioxyds durch einfaches Aufkochen der Vorlageflüssigkeit (200 cem) wurde das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Die Versuche 4–8 wurden zuerst ohne Arsen angestellt. Es ergab sich, dass bei der Destillation unter den oben beschriebenen Bedingungen weder Zinn, Quecksilber, Antimon, noch andere Metalle in das Destillat gelangen. In den bei den Versuchen 3, 5, 6, 7, 8 erhaltenen zweiten Destillaten brachte nach Wegkochen der schwefligen Säure Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervor.

Die analysirten Salze entstammten verdünnten Lösungen, deren Gehalt durch mehrere Bestimmungen festgestellt war.

6. C. Haeussermann: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

Wie ich vor einiger Zeit nachgewiesen habe¹⁾, geht das *m*-wie das *o*-Dichlorbenzol beim Erhitzen mit Diphenylamin kalium unter gleichzeitiger Bildung von anderen, bisher nicht untersuchten Producten in ein und dasselbe Tetraphenylphenylendiamin vom Schmp. 137.5–138° über.

Dieser Körper wurde vorläufig als *o*-Verbindung angesprochen, wiewohl die intensive und bleibende Färbung, welche salpetrige Säure in der Lösung desselben hervorruft, darauf hinwies, dass ein *m*-Diamin vorliege.

Gegen diese Auffassung sprach aber der Umstand, dass schon früher aus *p*-Dichlorbenzol und Diphenylamin kalium zwei andere Isomere erhalten worden waren, von welchen das als α bezeichnete bei 199–200°, das als β bezeichnete bei 127–129° schmolz und von welchen eines nothwendigerweise die *m*-Verbindung sein musste²⁾.

Um die sich hieraus ergebenden Widersprüche zu beheben, habe ich meine Bemühungen, die Identität des bei 127–129° schmelzenden Präparats mit dem aus *m*- und *o*-Dichlorbenzol gewonnenen darzutun, fortgesetzt und schliesslich in dem Toluol ein Lösungsmittel gefunden, welches die dem β -Diamin so hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen zu entfernen ermöglicht.

Stellt man eine bei ca. +10° gesättigte Lösung des zuvor oftmals aus Aceton umkrystallisirten Präparats in Toluol her und setzt diese eine Zeit lang einer Temperatur von einigen Graden unter Null aus, so scheiden sich Kryställchen ab, welche nach abermaligem Umkrystallisiren aus Toluol bei 137.5–138° schmelzen und auch in

¹⁾ Diese Berichte 33, 939 [1900].

²⁾ Diese Berichte 32, 1912 [1899].

Bezug auf die Form, sowie auf die Löslichkeit in Methylalkohol vollkommen mit den aus *m*- und *o*-Dichlorbenzol erhaltlichen übereinstimmen. Da ausserdem der Schmelzpunkt eines Gemisches der aus den verschiedenen Präparaten hergestellten Nitrokörper nicht niedriger gefunden wurde als der Schmelzpunkt der einzelnen Bestandtheile dieses Gemisches, so ist jetzt jeder Zweifel an der Identität der seither als *o*- und *β*-Verbindung unterschiedenen Tetraphenylphenylendiamine behoben.

Hieraus ergibt sich dann ohne Weiteres, dass in der bei 137.5–138° schmelzenden Verbindung das *m*-Diamin vorliegt, während die bisherige *α*-Verbindung vom Schmp. 199–200° das *p*-Diamin ist.

Die mit einer molekularen Umlagerung verknüpfte Bildung des *m*-Diamins aus dem *o*-Dichlorbenzol lässt sich leicht aus sterischen Gründen erklären; dagegen bleibt die Frage, warum sich das *p*-Dichlorbenzol beim Erhitzen mit Diphenylaminkalium theilweise in *m*-Dichlorbenzol umlagert und dadurch Veranlassung zur Bildung zweier isomerer Diamine giebt, einstweilen noch offen.

Die Beobachtung, dass bei dem Versuch, zwei benachbarte Halogenatome im Benzolkern durch Diphenylaminreste zu ersetzen, einer dieser Reste in die *m*-Stelle zum anderen gedrängt wird, hat mich veranlasst, auf das von E. Bauer und mir beschriebene Diphenyl-*o*-toluidin zurückzukommen¹⁾ und zu untersuchen, ob auch bei der zwischen *o*-Chlortoluol und Diphenylaminkalium stattfindenden Reaction eine Atomgruppe verschoben wird.

Wegen der geringen Reactionsfähigkeit dieses Diphenyltoluidins — es kann u. A. tagelang mit 4-procentiger, neutraler oder alkalischer Permanganatlösung auf dem Wasserbade erhitzt werden, ohne sich zu verändern, — musste ich davon absehen, einen directen Constitutionsbeweis für die in Rede stehende Verbindung zu erbringen. Ich beschränkte mich daher lediglich darauf, *m*-Chlortoluol²⁾ und Diphenylaminkalium in der l. c. beschriebenen Weise auf einander wirken zu lassen und das aus den Reactionsproducten isolirte Diphenyltoluidin mit dem aus *o*-Chlortoluol erhaltenen zu vergleichen. Hierbei zeigte sich unzweideutig, dass die Eigenschaften beider Körper, sowie ihrer mittels salpetriger Säure hergestellten Nitroverbindungen vollkommen übereinstimmen.

Das aus *m*-Chlortoluol gewonnene Amin³⁾ lieferte bei der Analyse 5.7 pCt. Stickstoff, während sich für C₁₉H₁₇N 5.4 pCt. berechnen;

¹⁾ Diese Berichte 81, 2987 [1898].

²⁾ Das *m*-Chlortoluol wurde mittels der Sandmeyer'schen Reaction aus reinem *m*-Toluidin hergestellt.

³⁾ Auch bei Anwendung von *m*-Chlortoluol beträgt die Ausbeute an Amin nur wenige Procente der berechneten, weil sich ein grosser Theil des Chlortoluols der Reaction entzieht und ausserdem Nebenproducte gebildet

die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierungsmethode in Aethylenbromid ergab den Werth 266.9 statt 259.

Dadurch ist erwiesen, dass auch die Methylgruppe und die Diphenylamino-Gruppe nicht zu einander in *o*-Stellung treten und dass das seither als *o*-Derivat angesprochene Diphenyltoluidin vom Schmp. 69—70° (Schmp. der Nitroverbindung 164—165°), in Wirklichkeit Diphenyl-*m*-toluidin ist.

In Bezug auf das Verhalten dieses Amins gegen Agentien ist noch zu berichten, dass es sich mit Jodmethyl weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 10-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° verbindet, wie auch das Triphenylamin¹⁾ mit Jodmethyl kein Additionsproduct liefert.

Erhitzt man die beschriebenen tertiären Diamine mit Jodmethyl im Einschussrohr einige Zeit auf 100°, so macht sich eine geringe Jodabscheidung bemerkbar; die Bildung eines Jodmethylats konnte jedoch nicht constatirt werden.

Stuttgart, Technische Hochschule.

7. Adolf Baeyer und Otto Seuffert: Erschöpfende Bromirung des Mentbons.

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

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Tigges.)

Baeyer und Villiger haben gefunden, dass man sich in vielen Fällen der erschöpfenden Bromirung mit Vortheil zur Feststellung des einem Terpen zu Grunde liegenden Kohlenstoffskelettes bedienen kann. So haben sie durch Reduction des Bromirungsproductes aus Limonen Paracymol²⁾, aus Carvestren²⁾ und Sylvestren³⁾ Metacymol, aus Euterpen Dimethyläthylbenzol⁴⁾, aus Isogeraniolen⁵⁾ Hemellithol und Pseudocumol, aus Jonen³⁾ endlich Trimethylnaphtalin dargestellt.

werden. Aus dem bei der schliesslichen Vacuumdestillation erhaltenen dicken Oel begannen, sich nach mehrwöchentlichem Stehen Krystalle abzuschneiden; doch war selbst nach 15 Monaten nur ein Theil der Masse erstarrt, welcher durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von dem ihn durchsetzenden Oel getrennt und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wurde.

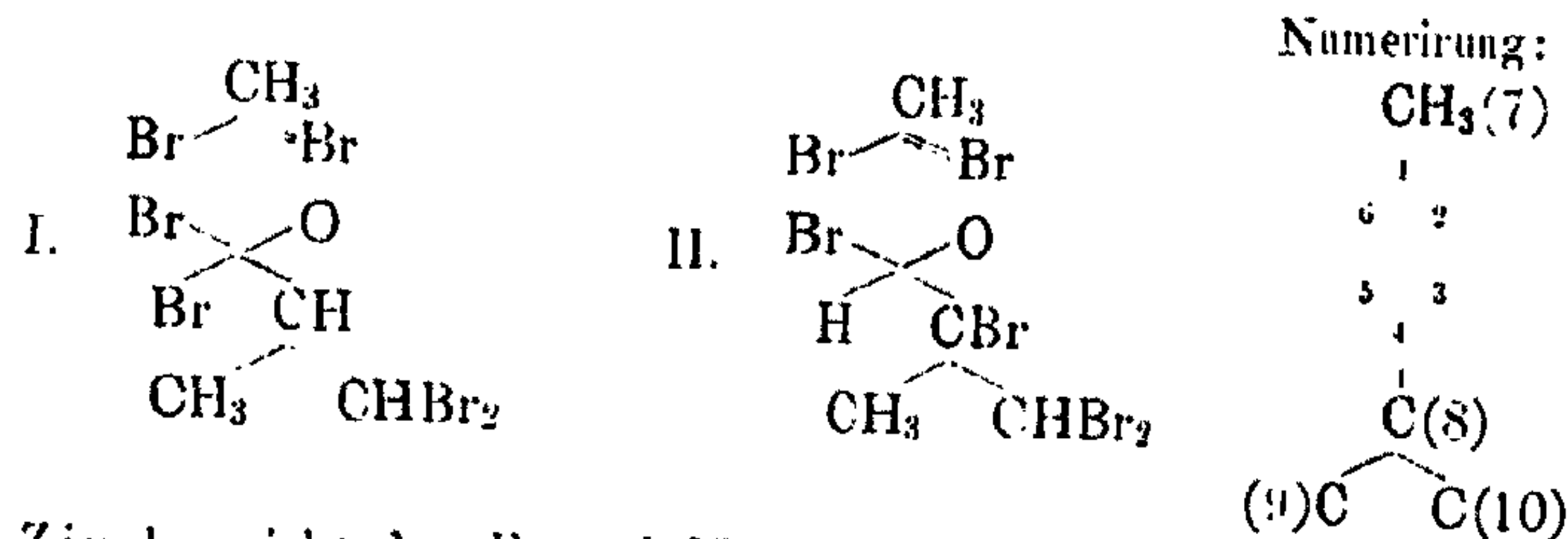
¹⁾ Der Siedepunkt des Triphenylamins, den ich in der Literatur nicht finden konnte, liegt unter gew. Druck bei 347—348°.

²⁾ Diese Berichte 31, 1401 [1898]. ³⁾ Diese Berichte 31, 2067 [1898].

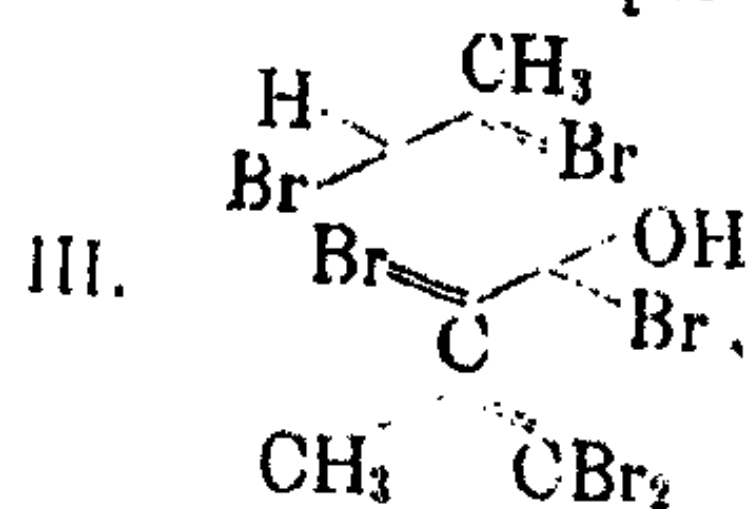
⁴⁾ Diese Berichte 31, 2076 [1898]. ⁵⁾ Diese Berichte 32, 2429 [1899].

Die Bromirungsproducte wurden bei den eigentlichen Terpenen nicht untersucht, weil sie nicht krystallinisch waren, oder weil die Menge der erhaltenen Krystalle, wie z. B. beim Euterpen, nicht zur Untersuchung einlud. Dagegen fanden die in sehr reichlicher Menge sich bildenden krystallinischen Bromirungsproducte des Isogeraniolens und Jonens eine eingehende Bearbeitung.

Der Vollständigkeit halber unterwarfen wir auch ein sauerstoffhaltiges Glied der Terpengruppe der erschöpfenden Bromirung und wählten dazu das Menthon, weil dasselbe besonders reichlich krystallisirte Bromirungsproducte liefert. Als interessantestes Resultat der Untersuchung ist wohl zu bezeichnen, dass das Hauptproduct bei der Behandlung mit Alkalien in glatter Weise ein gebromtes Dimethylcumaron giebt; daneben verdient aber auch das Bromirungsproduct selbst, $C_{10}H_8Br_6O$, Beachtung, weil es zu der Klasse der von Zincke durch Bromirung von alkylierten Phenolen erhaltenen Pseudoketobromide gehört und in allen Punkten das Verhalten derselben zeigt. Zincke hat für diese Substanzen zwei Formeln aufgestellt¹⁾, welche, auf unseren Fall übertragen, sich folgendermaassen gestalten:



Zincke giebt der Formel II den Vorzug, obgleich man meinen sollte, dass ein solcher Körper sich spontan in ein Phenol umlagern müsste, und sucht diese Schwierigkeit durch die Annahme zu beseitigen, dass derartige Ketone unter Umständen beständig sind. Wir überlassen ihm die weitere Begründung seiner Ansicht, adoptiren im Folgenden die Formel II, da wir nicht gesonnen sind, auf diesem Gebiete fortzuarbeiten, und bemerken nur, dass unsere Ausführungen sinngemäss geändert werden müssten, wenn sich durch Zincke's fernere Arbeiten herausstellen sollte, dass die Formel I die richtige ist. Aus demselben Grunde unterlassen wir es auch, an dieser Stelle auf etwaige andere Interpretationen einzugehen, wie z. B. auf die ebenfalls mögliche Annahme, dass dem Körper $C_{10}H_8Br_6O$ die Formel:



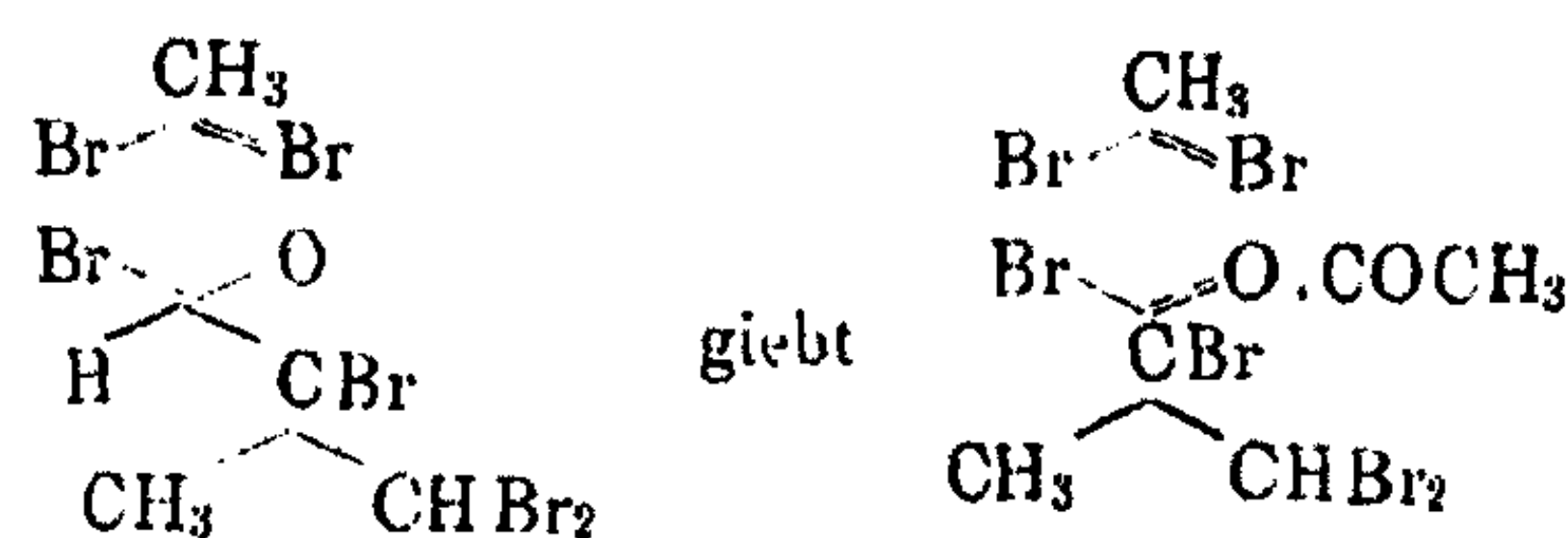
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 59, 239 (1899).

welche auch alle Reactionen in befriedigender Weise erklärt, zukommt.

Was die Stellung der übrigen Bromatome betrifft, so ergibt sich dieselbe aus dem Umstand, dass der Körper $C_{10}H_8Br_6O$ durch Alkalien in ein Tetrabromdimethylcumaron verwandelt wird, welches, gegen Silbernitrat beständig, durch Zinkstaub und Eisessig dagegen in ein Tribromdimethylcumaron überführbar ist. Es folgt hieraus nach den Beobachtungen von Baeyer und Villiger beim Joneu und ähnlichen Substanzen, dass in dem Tetrabromdimethylcumaron kein gebromtes Methyl enthalten ist, woraus hervorgeht, dass ein Bromatom in dem Cumaroring befindlich sein muss. Drei Bromatome müssen demnach in dem Benzolring und zwei an dem Kohlenstoffatom (10) sitzen.

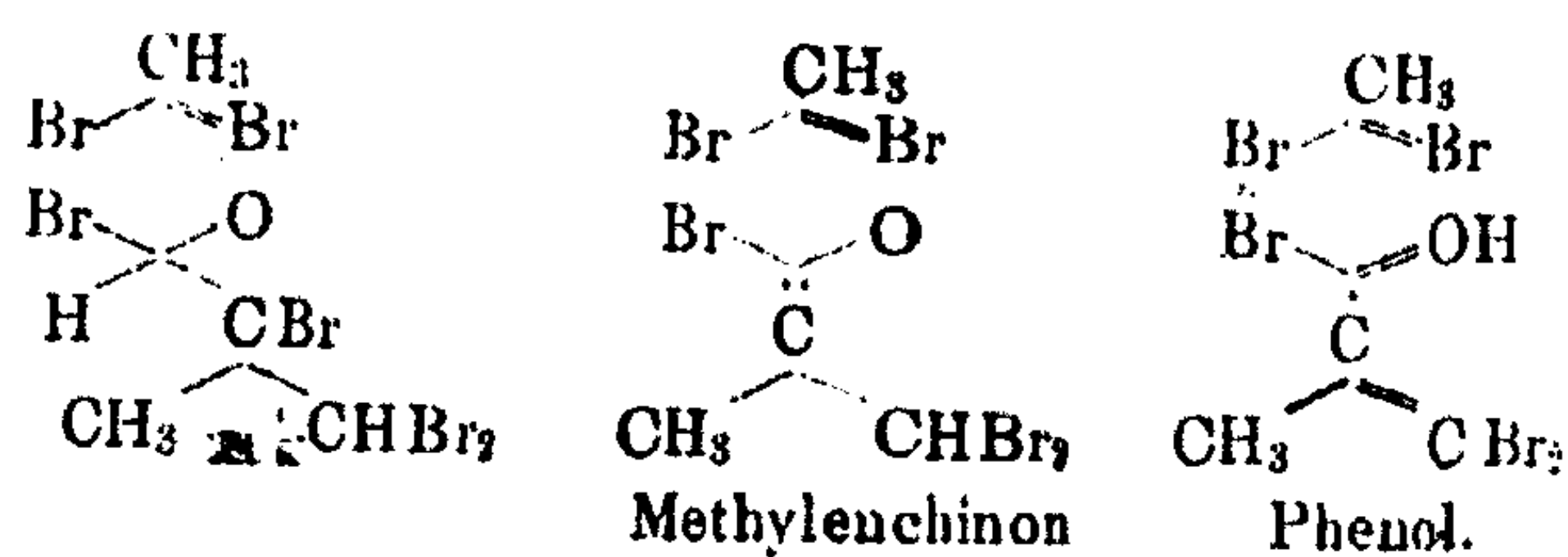
Die wichtigsten Reactionen der Verbindung $C_{10}H_8Br_6O$ lassen sich nun unter Zugrundelegung der Zincke'schen Formel II folgendermaassen erklären.

1. Die Substanz $C_{10}H_8Br_6O$ ist kein Phenol, da sie sich nicht ohne Zersetzung in Alkalien löst, giebt aber doch bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und etwas concentrirter Schwefelsäure ein Acetat. Hierbei wird der Widerstand, der die Bildung eines Phenols nicht zu Stande kommen lässt, überwunden.

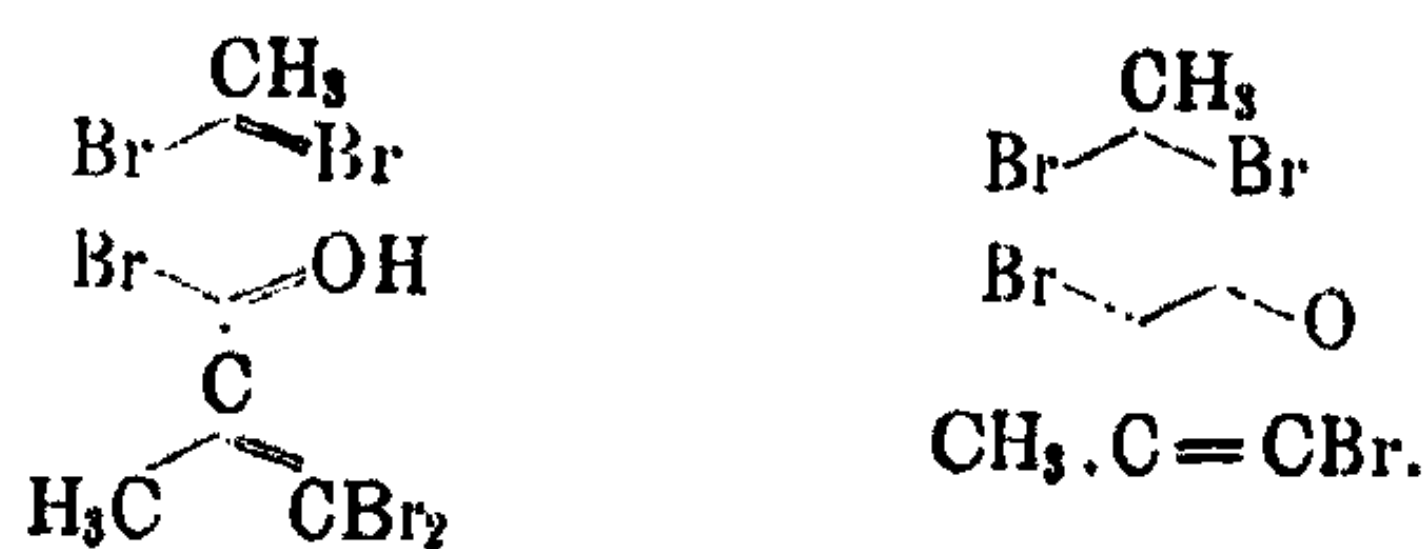


Bemerkenswerth ist, dass dieses Acetat mit Chinolin gekocht werden kann, ohne Bromwasserstoff zu verlieren, während die ursprüngliche Substanz schon bei der Berührung mit Wasser Bromwasserstoff abspaltet. Dieser Umstand könnte gegen die Formel II und für die Formel III geltend gemacht werden, indessen ist zu beachten, dass die Bromwasserstoffabspaltung bei der ursprünglichen Substanz, wie das sofort gezeigt werden wird, auch nach der ersteren Formel in ganz anderer Weise erfolgt, als es beim Acetat der Fall sein würde.

2. Die Substanz $C_{10}H_8Br_6O$ färbt sich in Lösung auf Wasserzusatz vorübergehend roth und verwandelt sich unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Phenol $C_{10}H_7Br_5O$. Es findet hierbei nach Zincke die Bildung eines labilen, roth gefärbten Orthomethylenchinons statt, das durch spontane Umlagerung in ein Phenol übergeht:



3. Das Phenol $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_3\text{O}$ löst sich in Alkalien, die Flüssigkeit trübt sich aber gleich wieder, indem unter nochmaliger Bromwasserstoffabspaltung die Substanz $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_4\text{O}$, Tetrabrom-dimethylcumaron, entsteht.



Schliesslich sei noch bemerkt, dass das krystallinische Product, welches durch die Einwirkung von Brom auf Menthon entsteht, ausser der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_6\text{O}$ auch noch etwa zu $\frac{1}{8}$ Tetrabrommeta-kresol enthält, welches durch Abspaltung der Isopropylgruppe aus dem Menthon gebildet wird.

Dieser Körper, sowie das Tetrabromdimethylcumaron lassen sich durch Natrium und Alkohol entbromen, wobei aus ersterem *m*-Kresol, aus dem zweiten Dimethylcumaron bzw. gleich Dimethylhydrocumaron entsteht.

Durch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure wird in dem bromirten Dimethylcumaron nur das Brom des Furan-Ringes durch Wasserstoff ersetzt.

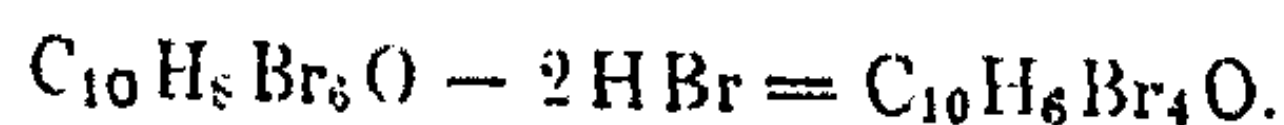
Experimentelles.

In Menthon, das in einer Kältemischung gut gekühlt ist, wird Brom langsam eingetragen. Man benutzt am besten eine mit eingeschlifftem Glasstopfen versehene Flasche mit seitlich angesetztem Rohr, das mit einem Chlorcalciumrohr verbunden ist. Anfangs wird das Brom nur langsam zutropfen gelassen. Jeder Tropfen verschwindet momentan. Es entwickelt sich massenhaft Bromwasserstoff, den man am besten durch Ueberleiten über Wasser absorbiren lässt. Man thut gut, die Flüssigkeit öfters zu schütteln, wobei lebhaftes Aufschäumen erfolgt. Im Ganzen wurden auf je 50 g Menthon 400 g Brom zugegeben. Die Farbe des Broms, die anfangs rasch verschwindet, bleibt nach Zugabe von ca. 150 g bestehen, und von diesem Moment an kann dann die Zugabe des Broms etwas rascher erfolgen.

Ist alles Brom zugegeben, so lässt man die Bromierungsmasse stehen, bis der ganze Inhalt zu einem Krystallbrei erstarrt ist — etwa 8—10 Tage. Bedeutend abkürzen kann man diese Frist, wenn man stündlich durch Eiswasser kühlt.

Der Krystallbrei wurde dann in einer Schale an der Luft stehen gelassen, bis das überschüssige Brom sich verflüchtigt hatte. Dann wurde die Masse durch Waschen mit Ligroin oder Benzin etwas gereinigt. Man erhält dann aus 50 g Menthon 100—120 g eines fast weissen Productes, das aber, wie sich zeigte, noch viel Verunreinigungen enthielt. Es konnten daraus nur ca. 60 pCt. des Körpers $C_{10}H_8Br_6O$ isolirt werden (umgerechnet aus dem thatsächlich erhaltenen Tetrabromdimethylcumaron) neben 10—12 pCt. Tetrabrom-*m*-kresol.

Die Trennung der beiden in dem rohen Bromierungsproducte enthaltenen Körper $C_{10}H_8Br_6O$ und $C_7H_4Br_4O$ konnte einigermassen quantitativ nicht durchgeführt werden, da der Erstere, mit Alkali behandelt, sofort in das Tetrabromdimethylcumaron übergeht:



Die mit grossen Verlusten verbundene Isolirung des Körpers $C_{10}H_8Br_6O$ wird bei diesem besprochen werden.

Will man das Dimethylcumaronderivat neben dem Tetrabrom-*m*-kresol $C_7H_4Br_4O$ gewinnen, so löst man am besten das Rohproduct in Alkohol und giebt alkoholisches Kali zu. Der Körper $C_{10}H_8Br_6O$ verursacht bei dieser Behandlung eine starke Rothfärbung, die Flüssigkeit bleibt im ersten Moment klar, dann scheidet sich — rascher beim Erwärmen — das Tetrabromdimethylcumaron aus. Man macht die Ausscheidung durch Zusatz von Wasser vollständig, filtrirt ab und säuert das Filtrat nach dem Abdestilliren des Alkohols an. Es fällt — meist sehr unrein — das Tetrabrom-*m*-kresol aus.

Aus Chloroform oder Eisessig wiederholt umkrystallisirt, wird es schliesslich in farblosen Nadeln vom Schmp. 192—193¹¹⁾ erhalten.

Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol u. s. w.; verdünnte Alkalien lösen es leicht, concentrirtere lassen die Alkalisalze des Phenols ausfallen.

0,1980 g Sbst.: 0,1400 g CO_2 , 0,0352 g H_2O . — 0,2955 g Sbst.: 0,2154 g CO_2 , 0,0301 g H_2O .

$C_7H_4Br_4O$. Ber. C 19,81, H 0,94.

Gef. » 19,50, 19,08, » 1,98, 1,13.

Dass das Tetrabrom-*m*-kresol in der Bromierungsmasse schon als solches enthalten ist, geht daraus hervor, dass weder der Körper

¹¹⁾ Bodroux, Bull. 19, 756: 194^o. Auwers, diese Berichte 32, 3042 u. 3594 [1899]: 193—194^o.

$C_{10}H_8Br_6O$, noch die aus ihm entstehenden Substanzen mit alkoholischem Kali ein Phenol liefern, und dass auch direct aus der Bromirungsmasse, durch häufiges Umkrystallisiren aus Ligroin (Sdp. 50–70°), das Tetrabrom-*m*-kresol rein erhalten wurde. Schmp. 192°.

0,3293 g Subst.: 0,2411 g CO_2 , 0,0357 g H_2O . — 0,2643 g Subst.: 0,4656 g BrAg.

$C_7H_4Br_4O$. Ber. C 19,81, H 0,94, Br 75,47.
Gef. » 19,96, » 1,20, » 75,40.

Die mittels Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure dargestellte Acetylverbindung zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol den auch von Auwers und Burrows angegebenen Schmp. 165°¹⁾.

Reduction des Tetrabrom-*m*-kresols zu *m*-Kresol.

Zu 80 g fein geschnittenem Natrium wurde durch das Kühlerrohr möglichst rasch eine Lösung von 15 g Tetrabrom-*m*-kresol in 700 g absolutem Alkohol zugegeben. Nachdem das Natrium sich vollständig in dem im Sieden erhaltenen Alkohol gelöst hatte, wurde viel Wasser zugegeben und der Alkohol abdestillirt. Die klare Lösung wurde angesäuert und das ausfallende Oel mit Wasserdampf überdestillirt: Es wurden 4 g eines bromfreien Phenols isolirt, das unter 720 mm Druck bei 196–198° überging (Pinette, Ann. d. Chem. 243, 40:203° bei 760 mm für *m*-Kresol), im Kältegemisch beim Einbringen eines Phenolkrystalles vollständig erstarrte und dann bei 3–4° wieder schmolz²⁾. Durch all dies charakterisirt es sich als *m*-Kresol. Analysirt wurde das nach der Vorschrift von E. Werner³⁾ dargestellte Tribromderivat — Schmp. 84° nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol — (Werner 81–82°).

0,1688 g Subst.: 0,1506 g CO_2 , 0,0242 g H_2O .

$C_7H_5Br_3O$. Ber. C 24,34, H 1,45.
Gef. » 24,33, » 1,59.

Der Körper $C_{10}H_8Br_6$ ist das andere primäre Product der Bromirung des Mentbons.

Als relativ bester Weg zur Isolirung desselben wurde folgender gefunden:

50 g des rohen, fein gepulverten Bromirungsproductes wurden mit nicht zu viel absolutem Aether digerirt, dann das Ungelöste abfiltrirt und mit wasserfreiem Aether nachgewaschen. Es bleibt wegen seiner geringeren Löslichkeit in Aether hauptsächlich der Körper $C_{10}H_8Br_6O$ zurück — etwa 10 g — der zur vollständigen Reinigung bis zur

¹⁾ Diese Berichte 32, 3042 [1899].

²⁾ cf. Städcl, diese Berichte 18, 3443 [1885].

³⁾ Bull. soc. chim. 46, 276.

Schmelzpunktsconstanz mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt wird.

Schmp. 148—149° unter Braunfärbung und Zersetzung.

0.2534 g Sbst.: 0.1818 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.2105 g Sbst.: 0.1450 g CO₂, 0.0282 g H₂O. — 0.1629 g Sbst.: 0.2924 g AgBr. — 0.1667 g Sbst.: 0.2999 g AgBr.

C₁₀H₇Br₅O. Ber. C 19.23, H 1.28, Br 76.92.

Gef. » 19.57, 18.79, » 1.51, 1.49, » 76.38, 76.56.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol und wasserfreiem Alkohol, schwerer in Benzin, Ligroin; umkrystallisirbar aus Eisessig, Chloroform, hochsiedendem Petroläther; ferner aus Chloroform-Lösung durch Benzin ausfällbar.

Der reine Körper geht beim Behandeln mit Alkalien — am raschesten in alkoholischer Lösung — unter starker Rothfärbung in den Körper C₁₀H₇Br₅O, und dieser sofort weiter in das weiter unten beschriebene Tetrabromdimethylcumaron, C₁₀H₆Br₄O, über.

Der Körper zeigt ferner grosse Unbeständigkeit gegen die verschiedensten wasserhaltigen Reagentien: Verdünnter Alkohol, Bicarbonatlösung, Schütteln der ätherischen Lösung mit Bisulfitlösung u. s. w. spalten unter starker Rothfärbung, die rasch wieder verschwindet, Bromwasserstoff ab, unter Bildung des Körpers C₁₀H₇Br₅O.

Mit vollständig wasserfreiem Aether tritt die Rothfärbung nicht auf, wohl aber sofort, wenn man einen Tropfen Wasser zugiebt und schüttelt; dabei tritt gleichzeitig Bromwasserstoffabspaltung ein.

Beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung scheidet sich in der Kälte rasch bromwasserstoffsaueres Phenylhydrazin aus, ohne Bildung eines Phenylhydrazons.

Mit Zinkstaub und Eisessig erwärmt sich der Körper, doch liess sich kein krystallinisches Reductionsproduct fassen.

Acetylverbindung, C₁₀H₇Br₅O.COCH₃.

Bei dem Versuche, den Körper C₁₀H₇Br₅O nach der gewöhnlichen Methode durch Kochen mit Essigsäureanhydrid zu acetyliren, ergab sich, dass der Körper dabei quantitativ unter Bromwasserstoff-Abspaltung in das Acetylderivat des Körpers C₁₀H₇Br₅O übergeht. Uebergiesst man dagegen den Körper mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, das mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt ist, so tritt keine Rothfärbung auf und ist keine Bromwasserstoff-Abspaltung nachzuweisen: Der Körper löst sich vielmehr bei häufigem Umschütteln langsam auf, und bald beginnt dann die Ausscheidung des fein krystallinischen Acetylderivates. Flüssigkeit und Niederschlag wurden nach einigem Stehen auf Eis gegossen, nach dem Auflösen des Anhydrides abfiltrirt und der Niederschlag auf Thon getrocknet. Gereinigt wurde das Product durch Lösen in Chloroform und Fällen durch Methylalkohol. Schmp. 182° unter Zersetzung.

0.2576 g Sbst.: 0.2036 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1719 g Sbst.: 0.2918 g AgBr.

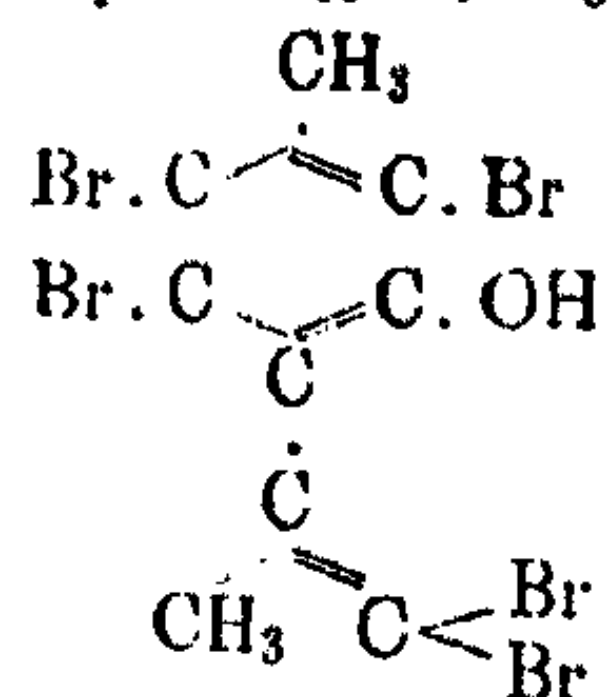
$\bar{C}_{10}H_{10}Br_3O_4$. Ber. C 21.62, H 1.50, Br 72.07.
Gef. » 21.56, » 1.82, » 72.23.

Das Acetylderivat ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Eisessig, schwer löslich in Aether, Methylalkohol und Aethylalkohol. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Es ist selbst in heisser Natronlauge ganz unlöslich, beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge liefert es das Tetrabromdimethylcumaron. Ferner zeigt es nicht mehr die leichte Abspaltbarkeit von Bromwasserstoff; selbst beim Kochen mit Chinolin wird es nicht angegriffen, auch die Rothfärbung tritt nicht mehr auf.

Frisch gefälltes, in Alkohol suspendirtes Silberoxyd wirkt fast nicht ein.

Körper C₁₀H₇Br₃O.



Pentabromdehydrothymol.

Löst man den Körper C₁₀H₈Br₆O in Aether und schüttelt diese Lösung so lange mit verdünnter Bicarbonatlösung durch, bis die anfangs stark auftretende Rothfärbung nicht mehr erscheint, so erhält man nach dem Verdunsten des Aethers den Körper C₁₀H₇Br₃O. Derselbe darf mit verdünntem Alkali keine Rothfärbung mehr zeigen, sondern muss sich zuerst klar lösen und dann allmählich die flockige Ausscheidung des Tetrabromdimethylcumarons liefern.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform; er lässt sich am besten durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Benzin reinigen. Schmp. 102°.

Auf Permanganat wirkt er in alkoholischer Lösung langsam entfärbend.

0.3150 g Sbst.: 0.2849 g CO₂, 0.0437 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 0.2663 g AgBr.

C₁₀H₇Br₃O. Ber. C 22.16, H 1.28, Br 73.66.
Gef. » 22.14, » 1.38, » 73.63.

Aus der Löslichkeit in Alkali folgt der Phenolcharakter des Körpers; im Uebrigen ergibt sich seine Structur aus der Bildung des Tetrabromdimethylcumarons.

Reduction des Pentabromdehydrothymols zu Thymol.

3 g des Körpers wurden durch Lösen in Alkohol und Behandeln mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure in der Seitenkette entbromt. Das Reductionsproduct spaltet weder mit Silbernitrat in alkoholischer, noch mit Silberacetat in Eisessig-Lösung Bromsilber ab, löst sich leicht in Natronlauge und lässt sich durch Säuren wieder ausfällen, doch konnte es nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Deshalb wurde es mit 100 g absolutem Alkohol und 12 g Natrium in der Hitze weiter entbromt. Nach dem Auflösen des Natriums wurde stark mit Wasser verdünnt und die klare Lösung angesäuert, nachdem zuvor der Alkohol zum grössten Theile abdestillirt war. Das ausgeschiedene Oel wurde mit Wasserdampf abgetrieben, das Destillat ausgesalzen und ausgeäthert, der Aether getrocknet und abdestillirt. Das bromfreie Reductionsproduct siedete bei 728 mm Luftdruck zwischen 223° und 224° und erstarrte beim Einbringen eines Thymolkrystalles vollständig. Ausbeute 6.5 g, also nahezu quantitativ (Theorie 6.8 g).

Zur Controlle wurde Thymol unter genau denselben Bedingungen fractionirt und genau derselbe Siedepunkt erhalten.

Das Reactionsproduct schmolz bei 48–50° (käufliches Thymol bei 51–52°); die nach Liebermann und Ilinski¹⁾ dargestellte Nitrosoverbindung zeigte den Schmp. 164–165°.

Acetylderivat, $C_{10}H_8Br_3O.COCH_3$.

0.5 g des aus dem Körper $C_{10}H_8Br_3O$ durch Bromwasserstoff-Abspaltung erhaltenen Productes $C_{10}H_7Br_3O$ wurde mit Essigsäureanhydrid übergossen und 1 ccm eines mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzten Essigsäureanhydrids hinzugefügt. Die Krystalle lösten sich rasch auf, die Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen, nach einiger Zeit abfiltrirt, die Krystalle auf Thon getrocknet und aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisirt: flache, prismatische Täfelchen vom Schmp. 104°.

0.1224 g Sbst.: 0.1101 g CO_2 , 0.0210 g H_2O .

$C_{12}H_8Br_3O_2$. Ber. C 24.61, H 1.54.

Gef. » 24.53, » 1.90.

Bequemer und einfacher erhält man diesen Körper, wenn man, statt aus $C_{10}H_8Br_3O$ zuerst Bromwasserstoff abzuspalten und dann zu acetyliren, den Körper $C_{10}H_8Br_3O$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ca. 1 Stunde unter Rückfluss kocht und nach dem Erkalten auf Eis giesst. Nach dem Auflösen des Anhydrids wird abgesaugt, die Krystalle getrocknet und umkrystallisirt. Dieselben Täfelchen wie oben vom Schmp. 104°.

¹⁾ Diese Berichte 18, 3140 [1885].

0.2200 g Subst.: 0.1984 g CO₂, 0.0324 g H₂O. — 0.1190 g Subst.: 0.2872 g AgBr.

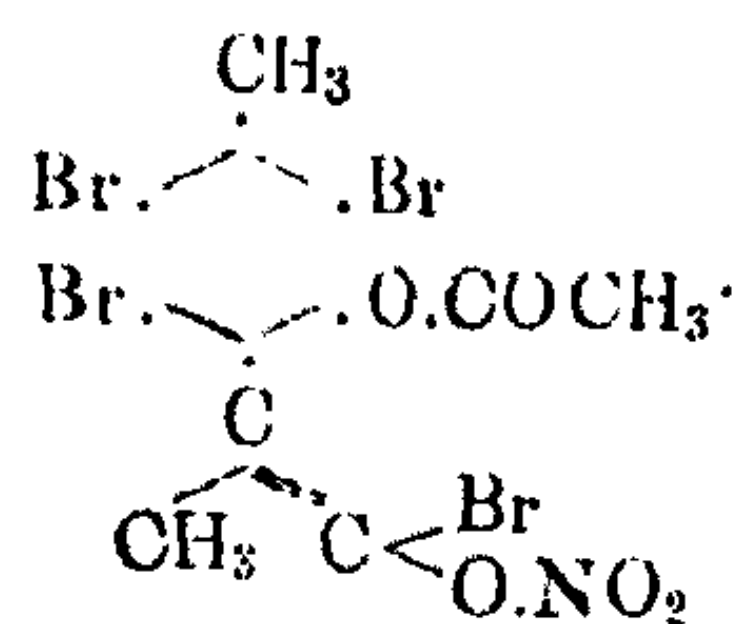
C₁₂H₉Br₅O₂. Ber. C 24.61, H 1.54, Br 68.38.
Gef. » 24.60, » 1.64, » 68.27.

Das Acetylderivat ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, umzukrystallisiren aus Ligroin, Methylalkohol oder Eisessig. In der Acetylirungsflüssigkeit liess sich Bromwasserstoff nachweisen. Von wässrigem Alkali wird das Product auch beim Erwärmen nicht gelöst und liefert dabei auch kein Camaroderivat. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch alkoholisches Kali wird es leicht verseift und unter Bromwasserstoffabspaltung Tetrabromdimethyleumaron gebildet. Gegen Permanganat ist es in alkoholischer Lösung fast vollkommen beständig. Durch Eisessig-Chromsäure wird es verbrannt. Mit Silber-Acetat und -Nitrat scheidet es in alkoholischer Lösung ein Molekül Bromsilber aus. Dabei entsteht der Körper C₁₀H₆Br₄ $\begin{matrix} \text{O.COCH}_3 \\ \text{O.NO}_2 \end{matrix}$ durch Ersatz eines Bromatoms durch .O.NO₂. Schmp. 89°.

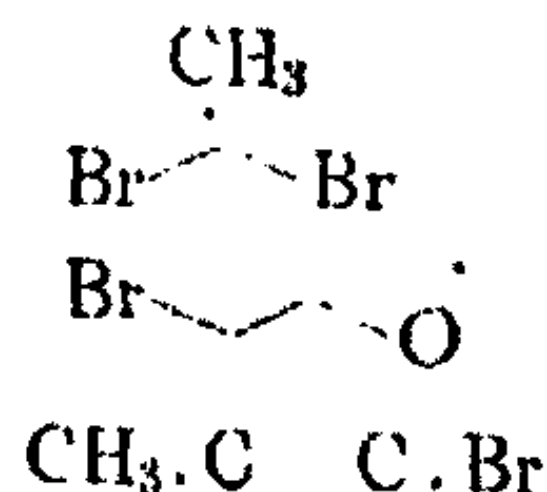
0.1942 g Subst.: 0.1864 g CO₂, 0.0334 g H₂O. — 0.2147 g Subst.: 0.2009 g CO₂, 0.0370 g H₂O — 0.1980 g Subst.: 0.2638 g AgBr.

C₁₂H₉Br₄O₅N. Ber. C 25.40, H 1.91, Br 56.44.
Gef. » 26.18, 25.52, » 1.91, 1.92, » 56.69.

Aus dieser Zusammensetzung und aus dem Uebergang in Tetrabromdimethyleumaron beim Behandeln mit alkoholischem Kali folgt für den Körper die Constitution:



Tetrabromdimethyleumaron.



Dieser Körper entsteht immer, wenn man eines der vorher beschriebenen Bromirungsproducte mit 10 Kohlenstoffatomen mit Alkali bzw. alkoholischem Alkali behandelt.

Zu seiner Darstellung geht man am besten vom rohen Bromirungsproducte aus und behandelt dasselbe nach dem Lösen in Alkohol mit methylalkoholischem Kali. Die Lösung trübt sich nach rasch ver-

schwindender Rothfärbung und erstarrt zu einem Brei, da das Tetrabromdimethylcumaron ein in Alkohol nahezu unlöslicher Körper ist. Man fällt mit Wasser vollständig aus und saugt den Niederschlag ab. Derselbe darf an Natronlauge kein Phenol mehr abgeben, sonst ist die Operation zu wiederholen. Aus dem Filtrat lässt sich, wie oben erwähnt, das Tetrabrom-*m*-kresol ausfällen.

Der Körper krystallisirt aus Chloroform in haarfeinen verfilzten Nadeln vom Schmp. 177—178°.

0.1897 g Sbst.: 0.1787 g CO₂, 0.0249 g H₂O. — 0.1808 g Sbst.: 0.1722 g CO₂, 0.0241 g H₂O. — 0.1018 g Sbst.: 0.1644 g AgBr. — 0.1394 g Sbst.: 0.2273 g Ag Br.

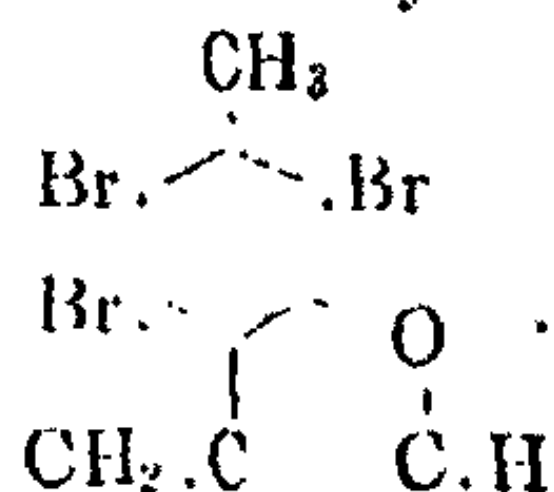
C₁₀H₆Br₄O. Ber. C 25.97, H 1.30, Br 69.27.

Gef. » 25.69, 25.97, » 1.46, 1.48, » 68.72, 69.39.

Das Product ist schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, lässt sich aber aus Eisessig umkrystallisiren oder aus Chloroformlösung durch Alkohol fällen. Von Natronlauge wird es auch beim Kochen nicht verändert; beim Erhitzen mit Silberacetat in Eisessig zeigt es nur nach längerem Kochen eine geringe Bromsilber-Abspaltung.

Mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure wird ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt; dies ist dadurch zu erklären, dass dasselbe am Furan-Ring sitzt, während die anderen drei an den Benzolkern gebunden sind. Auch die grosse Beständigkeit aller Bromatome gegen Silberacetat findet so ihre Erklärung.

Tribromdimethylcumaron.



Man schlemmt 10 g des schwerlöslichen Tetrabromdimethylcumarons in absolutem Alkohol auf, setzt etwas Aether zu, um die Löslichkeit zu vergrössern, und giebt unter Kühlung Zinkstaub und tropfenweise alkoholische Salzsäure zu. Das Ende der Reduction, das man durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigen kann, ist durch die vollständige Lösung des Körpers angezeigt. Man fällt mit viel Wasser aus, äthert aus, wäscht den Aether wiederholt mit Wasser, trocknet und destillirt ab. Es hinterbleiben 3 g eines Körpers, der aus Eisessig in haarfeinen Nadelchen krystallisirt, die bei 156—147° unter Zersetzung schmelzen.

0.1657 g Sbst.: 0.1857 g CO₂, 0.0290 g H₂O. — 0.1694 g Sbst.: 0.1958 g CO₂, 0.0313 g H₂O. — 0.1959 g Sbst.: 0.2271 g CO₂, 0.0369 g H₂O. — 0.1405 g Sbst.: 0.2076 g AgBr. — 0.1364 g Sbst.: 0.2031 g AgBr.

C₁₀H₇Br₃O. Ber. C 31.83, H 1.83, Br 62.67.

Gef. » 30.56, 31.52, 31.62, » 1.94, 2.05, 2.09, 62.87, 63.36.

Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, so in Benzol, Alkohol, Chloroform, Essigester; in Natronlauge ist er unlöslich, auch beim Kochen mit alkoholischem Kali bleibt er unverändert. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure wird er nicht weiter reducirt.

Reduction des Tetrabromdimethylcumarons.

Da die Ausbeute an dem im Furan-Ring entbromten 1.7-Dimethylcumaron aus dem 4-fach gebromten Körper zu wünschen übrig lässt, so wurde dieser direct entbromt.

25 g des Körpers $C_{10}H_6Br_4O$ wurden in 1300 g absolutem Alkohol gelöst und 150 g in feine Stücke geschnittenes Natrium in die unter Rückfluss kochende Lösung eingetragen. Es schied sich massenhaft Bromnatrium aus. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde mit Wasser auf 5 L verdünnt, 5-mal ausgeäthert, der Aether mehrfach mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, getrocknet und abdestillirt. Das hierauf mit Wasserdämpfen übertriebene Reductionsproduct wurde wiederum durch Aussalzen und Ausäthern isolirt. Ausbeute: 7–8 g eines bromfreien Oeles, das jedoch sich gegen Permanganat stark ungesättigt verhielt und auch keinen einheitlichen Siedepunkt zeigte.

Da anzunehmen war, dass bei dem Process neben der Entbromung theilweise Reduction der Doppelbindung des Furan-Ringes eingetreten war, was ja durch das von Alexander ¹⁾ studirte Verhalten des Cumarons gegen Natrium und Alkohol erklärt ist, so wurden 5 g des bromfreien, aber noch ungesättigten Reductionsproductes in 90 g absolutem Alkohol gelöst und auf 20 g feingeschnittenes Natrium gegeben, dann wurden noch 60 g heisser absoluter Alkohol zur vollständigen Lösung des Natriums zugesetzt. Das Reductionsproduct wurde wie oben isolirt. Das erhaltene Oel wurde vor der Destillation mit Wasserdampf mit wenig Wasser digerirt und zur Entfernung der ungesättigt gebliebenen Theile mit concentrirter Schwefelsäure behandelt: es trat unter Braunfärbung theilweise Verharzung ein. Dann wurde mit Wasserdampf abgetrieben und wie oben isolirt. Man erhält ein leichtflüssiges gelbliches Oel, das nach wiederholter Fractionirung zum grössten Theil bei 213–215° unter 721 mm Druck übergang und sich fast gesättigt verhielt. Ausbeute 0.7 g. Auch die Analyse ergab Zahlen, die auf noch nicht vollständig von Dimethylcumaron freies Dimethylhydrocumaron hinwiesen.

0.2239 g Sbst.: 0.6624 g CO_2 , 0.1573 g H_2O . — 0.1356 g Sbst.: 0.4046 g CO_2 , 0.0962 g H_2O .

¹⁾ Diese Berichte 25, 2409 [1892].

$C_{10}H_{12}O$. Ber. C 81.08, H 8.10.
Gef. » 80.70, 81.38, » 7.81, 7.88.

während für

$C_{10}H_{10}O$. Ber. C 82.19, H 6.85.

Durch Schütteln mit Permanganat ging die Entfernung der ungesättigten Theile noch schlechter als mit concentrirter Schwefelsäure.

Neuerdings hat R. Stoermer¹⁾ das von uns nicht rein isolirte 2.5-Dimethylcumaron synthetisirt und giebt für dasselbe den Sdp. 222° an. Das Gemenge von Dimethylcumaron und Dimethylhydrocumaron, das wir in Händen hatten, ging, wie schon erwähnt, nicht einheitlich über (220—240°).

Auch die von Stoermer gemachte Beobachtung²⁾, dass Methylgruppen im Furanring die Verharzung durch concentrirte Schwefelsäure erschweren, ist durch unsere Erfahrung bestätigt worden.

Aufspaltung des Hydrocumarons zu *o*-Aethylphenol.

Alexander hat zwar in der bereits citirten Abhandlung³⁾ mittels Natrium und Alkohol *o*-Aethylphenol aus Cumaron erhalten, doch war dabei das Hauptproduct Hydrocumaron, und bei der Anwendung der Methode auf das Dimethylcumaron war das entsprechende Phenol nur in verschwindend kleiner Menge zu constatiren. Wir fanden in der Anwendung von Jodwasserstoff ein geeignetes Mittel zur Aufspaltung des Furanringes im Hydrocumaron, doch waren leider die Versuche, die Methode auch beim Dimethylhydrocumaron anzuwenden, nicht von Erfolg begleitet.

Das zur Darstellung des Hydrocumarons nöthige Cumaron verdanken wir der Güte des Hrn. Prof. Dr. G. Kraemer, wofür ihm auch hier bestens gedankt sei.

3 g Hydrocumaron wurden mit der 10-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gr.w. 1.7) unter Rückfluss 3 Stunden gekocht, dann wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Bisulfit und dann mit verdünnter Bicarbonatlösung gewaschen, bis im Waschwasser kein Jod mehr nachzuweisen war. Dann wurde der Aether getrocknet und abdestillirt. Er hinterliess ein dunkles Oel, das mit Natronlauge Hydrocumaron zurückbildete und mit Silbernitrat sofort in der Kälte Jodsilber ausschied.

Das Oel wurde mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub erst vorsichtig in der Kälte behandelt, dann 8 Stunden unter Rückfluss

¹⁾ Ann. d. Chem. 212, 290.

²⁾ Ann. d. Chem. 212, 240.

³⁾ Diese Berichte 25, 2049 [1892].

gekocht, mit Wasser verdünnt, in Aether aufgenommen und der Aether wie oben gewaschen, getrocknet und abdestillirt. Das restirende Oel wurde mit Natronlauge aufgenommen, wobei ein geringer Theil ungelöst blieb, der durch Aether entfernt wurde; nach dem Ansäuern wurde dann das Phenol mit Wasserdampf übergetrieben und isolirt. Sdp. 197—198° bei 720 mm Druck (Alexander 202—203°).

Da auch die Analyse auf nicht vollständige Reinheit des Körpers hinwies:

0.1181 g Sbst.: 0.3358 g CO₂, 0.0925 g H₂O.
 C₉H₁₀O. Ber. C 78.69, H 8.19,
 Gef. » 77.56, » 8.20,

und die Substanzmenge zu weiterer Reinigung durch Fractionirung zu gering war, so wurde das Phenylurethan durch Behandeln mit der berechneten Menge Phenylcyanat dargestellt. Schmp. 140—141° nach dem Umkrystallisiren aus Benzol.

0.1805 g Sbst.: 0.4626 g CO₂, 0.0999 g H₂O. — 0.1559 g Sbst.: 0.4244 g CO₂, 0.0908 g H₂O. — 0.1786 g Sbst.: 9.3 ccm N (10.5°, 720.5 mm).
 C₁₅H₁₅O₂N. Ber. C 74.69, H 6.23, N 5.81,
 Gef. » 75.31, 74.24, » 6.51, 6.47, » 5.94.

Zur Controlle wurde auch aus dem direct nach Alexander durch Reduction des Cumarons erhaltenen *o*-Aethylphenol das Phenylurethan dargestellt; dasselbe stimmte in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit dem obigen vollständig überein.

Zu bemerken ist noch, das die Aufspaltung des Cumaronringes mit Bromwasserstoff weniger glatt verläuft.

8. O. Doebner: Synthese der Fumarsäure aus Glyoxylsäure und Malonsäure.

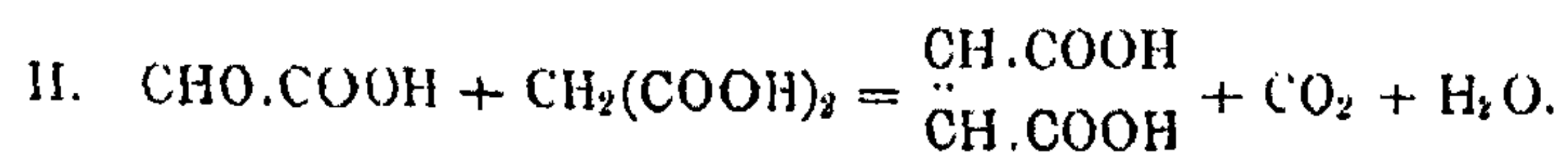
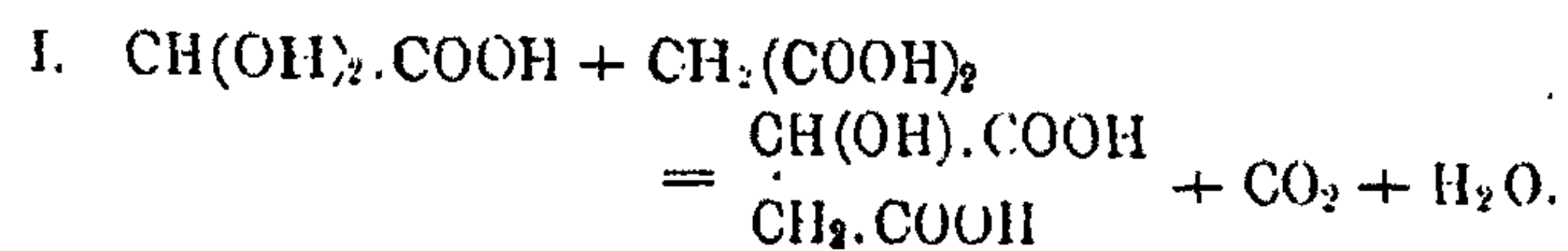
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 19. December.)

Durch die Untersuchungen von Brunner und Chuard¹⁾ ist der Nachweis geliefert worden, dass die Glyoxylsäure in den grünen, im ersten Entwicklungsstadium stehenden Theilen vieler Pflanzen sich vorfindet, besonders in den unreifen Früchten, den Johannisbeeren, Stachelbeeren, Äpfeln, Weintrauben etc., während sie mit zunehmender Reife verschwindet und dann an ihre Stelle, neben den Kohlenhydraten, die mehrbasischen Fruchtsäuren: die Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure treten. Die genannten Forscher haben, ebenso wie auch später Koenigs²⁾, die durch diese

¹⁾ Brunner und Chuard, diese Berichte 19, 595 [1886]; Koenigs, diese Berichte 25, 800 [1892].

Beobachtungen nahe gerückte Anschauung eingehend entwickelt, dass die Glyoxylsäure in dem Assimilationsprocess der Pflanzen sehr wahrscheinlich, ebenso wie auch der Formaldehyd, eine bedeutungsvolle Rolle als Zwischenproduct bei dem Aufbau der mehrbasischen Pflanzensäuren aus der Kohlensäure spiele. Diese Annahme hat ohne Zweifel viel für sich, indess liegen directe experimentelle Stützen für dieselbe durch synthetische Versuche bisher nicht vor. Nachdem das vor Kurzem von mir mitgetheilte¹⁾ Verfahren der Darstellung der Glyoxylsäure aus Dichloressigsäure und Kaliumacetat die Verwendung derselben zu synthetischen Zwecken wesentlich erleichtert hat, habe ich die Einwirkung derselben auf eine Reihe anderer Säuren, wie Malonsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, in Gegenwart von basischen Condensationsmitteln untersucht behufs einer eventuellen Synthese mehrbasischer Pflanzensäuren. Je nachdem die Glyoxylsäure als Dioxyessigsäure, $\text{CH}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$, oder als Formylcarbonsäure, $\text{CHO} \cdot \text{COOH}$, fungirt, konnten mehrbasische Oxyssäuren oder mehrbasische ungesättigte Säuren erwartet werden, so aus Glyoxylsäure und Malonsäure entweder (I) Aepfelsäure oder (II) Fumarsäure, resp. Maleinsäure:



Als Condensationsmittel wurde Pyridin zur Anwendung gebracht, welches mir bereits bei der kürzlich mitgetheilten Synthese der Sorbinsäure²⁾ aus Crotonaldehyd und Malonsäure gute Dienste geleistet hatte.

Der Versuch zeigte, dass die Glyoxylsäure, wie bei ihren meisten anderen Condensationen, ähnlich den Aldehyden, als Formylcarbonsäure auf Malonsäure wirkt, indem Fumarsäure entsteht. Aepfelsäure konnte nicht, auch nicht als intermediäres Product, nachgewiesen werden.

Die Ausführung dieser Synthese der Fumarsäure geschieht in folgender Weise:

24 g wasserfreie Glyoxylsäure (1 Mol.) und 27 g Malonsäure (1 Mol.) werden mit 90 g Pyridin gemischt und die Mischung drei Stunden am Rückflaskühler im Wasserbad erhitzt, wobei alsbald reichliche Entwicklung von Kohlensäure eintritt. Das Product wird mit Alkalilauge übersättigt, das Pyridin mit Wasserdampf abdestillirt,

¹⁾ Doebner, Ann. d. Chem. 311, 130.

²⁾ Diese Berichte 33, 2140 [1900].

der Rückstand neutralisirt, durch Bleiacetat das Bleisalz der Fumarsäure ausgefällt und letzteres durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die durch heisses Wasser vom Bleisulfid getrennte Säure erwies sich nach mehrfachem Unkrystallisiren als reine Fumarsäure mit allen Eigenschaften dieser Säure. Aus 24 g Glyoxylsäure wurden 3.5 g Fumarsäure erhalten.

0.1609 g Sbst. (bei 115° getrocknet): 0.2415 g CO₂, 0.0561 g H₂O.

C₄H₄O₄. Ber. C 41.38, H 3.44.

Gef. » 40.93, » 3.87.

Die maassanalytische Bestimmung des Silbersalzes der Säure ergab:

0.0865 g des Silbersalzes verbrauchten 5.48 ccm Rhodanammoniumlösung vom Factor 0.0959 = 0.525532 Normal-ccm = 0.0567574 g Ag = 65.61 pCt. Ag.

C₄H₄O₄Ag₂. Ber. Ag 65.45.

Die Einwirkung der Glyoxylsäure auf Glykolsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure in Gegenwart von Pyridin ergab negative Resultate.

Hrn. Dr. S. Gärtner bin ich zu bestem Dank für die bei vorstehenden Versuchen mir gewährte Unterstützung verpflichtet.

9. R. Nietzki und Richard Dietschy:

Ueber Tetranitrobenzol, Dinitrosodinitrobenzol und Trinitrophenylhydroxylamin.

(Eingeg. am 8. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Jahre 1887 liessen Michael und Brown¹⁾ Pikrylchlorid auf Hydroxylamin einwirken und beschreiben als Einwirkungsproduct eine Substanz, die sie als Dipikrylhydroxylamin bezeichnen.

Die vorliegende Untersuchung hat nun gelehrt, dass diese Reaction, je nach den Bedingungen, in sehr verschiedener Weise verläuft. Sie macht es ferner zweifelhaft, dass die oben genannten Forscher eine einheitliche Substanz in Händen hatten, um so mehr als die von uns erhaltenen Körper in ihrer procentischen Zusammensetzung dem Dipikrylhydroxylamin sehr nahe stehen.

Dinitrodinitrosobenzol²⁾).

Zur Darstellung dieses Körpers werden 100 g Pikrylchlorid in 250 ccm Alkohol warm gelöst und eine gleichfalls alkoholische

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 35, 358.

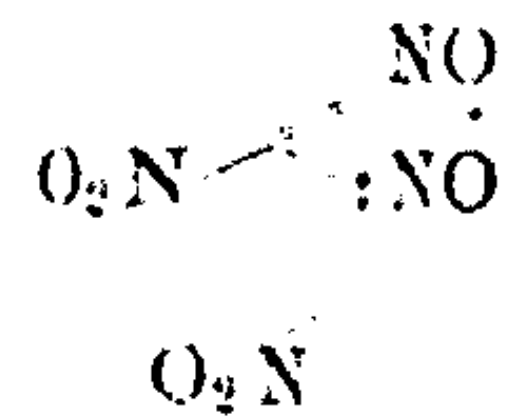
²⁾ Dieser Körper wurde im Jahre 1896 von meinem verstorbenen Assistenten P. Schröter dargestellt. 1897 habe ich auf der schweizerischen Naturforscherversammlung darüber referirt, und das Referat ist in die Verhandlungen der schweiz. naturforschenden Gesellschaft übergegangen.

R. Nietzki.

Lösung von 28 g salzsaurem Hydroxylamin hinzugefügt. Man erhitzt mässig auf dem Wasserbade und fügt allmählich in kleinen Portionen 3.3 g fein gepulvertes, trocknes Natriumacetat hinzu. Die Reaction vollzieht sich beim Eintragen des Acetats unter Wärmeentwicklung, und nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Productes in goldglänzenden Blättchen aus.

Der Körper ist in kaltem Wasser wenig, in heissem, sowie in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 133°.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Dinitrodinitrosobenzol vorliegt, welchem nach Analogie der Dinitrosobenzole die Constitution:



zukommen dürfte.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. C 31.85, H 0.88, N 24.77.
Gef. » 31.59, » 1.26, » 24.81.

Der Körper theilt mit den bisher bekannten Dinitrosobenzolen (Ortho- und Para-) die relativ grosse Beständigkeit.

Mit Bezug auf die Bildung der Substanz lag die Vermuthung nahe, dass hier in erster Phase ein Trinitrophenylhydroxylamin entsteht, und dass zwischen dem Hydroxylaminrest und der benachbarten Nitrogruppe eine Anhydrisation einträte. Da aber das weiter unten beschriebene Trinitrophenylhydroxylamin keine Neigung zu einer solchen Anhydrisation zeigt, verliert diese Annahme an Wahrscheinlichkeit.

Asymmetrisches Tetranitrobenzol.

Wie Nietzki und Kehrmann gezeigt haben, lässt sich das *p*-Dinitrosobenzol verhältnissmässig leicht zu *p*-Dinitrobenzol oxydiren. Das Dinitrosodinitrobenzol zeigte sich gegen die oxydirende Wirkung von Salpetersäure aller Concentrationen sehr hartnäckig. Es wird zunächst unverändert gelöst, beim Erhitzen seiner Lösung in Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht geht die Oxydation grösstentheils zu weit, und wenn alles Dinitrodinitrosobenzol verändert ist, ist auch schon der bei weitem grösste Theil verbrannt.

Zur Erhaltung des Oxydationsproductes verfährt man am besten folgendermaassen:

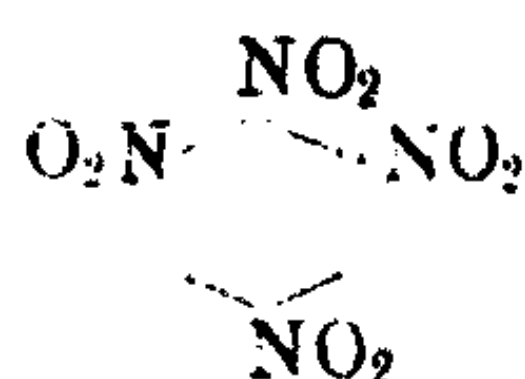
20 g der Dinitrosoverbindung werden in 50 g Salpetersäuremonohydrat allmählich eingetragen; wenn Alles gelöst ist, wird langsam bis zum Sieden erhitzt. Man kocht 2½–3 Stunden, lässt erkalten und giesst auf Eis. Der entstandene Körper löst sich leicht

in Alkohol, Aether und Eisessig und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus ersterem Lösungsmittel den constanten Schmelzpunkt von 116°. Er bildet feine, gelbe Nadeln.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Tetranitrobenzols.

$C_6H_2N_4O_8$. Ber. C 27.99, H 0.77, N 21.70.
Gef. » 27.85, » 0.91, » 21.82.

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht das von Nietzki und Hagenbach beschriebene asymmetrische Tetraamidobenzol, welches durch das bei 245° schmelzende Acetylderivat identificirt wurde. Es liegt hier aber somit das asymmetrische Tetranitrobenzol von der Constitution:



vor.

Mit Anilin verbindet sich das Tetranitrobenzol analog dem Trinitrobenzol zu einer eigenthümlichen molekularen Verbindung. Dieselbe bildet, aus Alkohol krystallisirt, rothe, bei 180° schmelzende Nadeln. Durch verdünnte Salzsäure wird dieselbe in Anilin und Tetraamidobenzol gespalten.

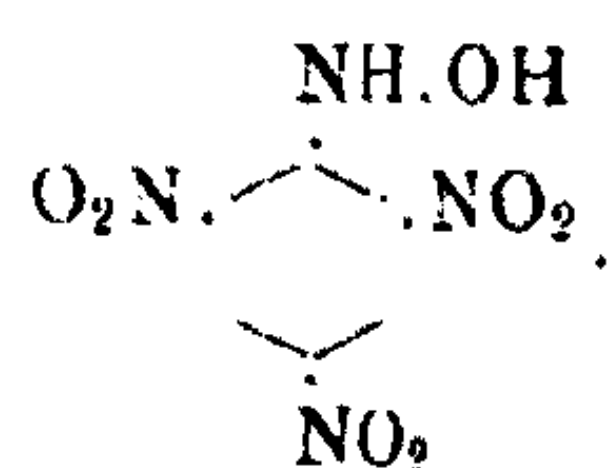
Da der Körper schon beim Trocknen Anilin verliert, konnte er nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden.

Trinitrophenylhydroxylamin.

Während bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Pikrylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat das Dinitrodinitrobenzol als ausschliessliches Product entsteht, verläuft die Reaction ganz anders, wenn man das Natriumacetat fortlässt. Es hat sich herausgestellt, dass hier, allerdings in weniger glatter Reaction, Trinitrophenylhydroxylamin entsteht. Zur Darstellung dieser Substanz werden 50 g Pikrylchlorid mit 17 g salzsaurem Hydroxylamin und 200 ccm Alkohol 4–5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Es beginnt nach dieser Zeit eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, und heftiges Stossen der Flüssigkeit macht bald ein weiteres Erhitzen unmöglich.

Vom Dinitrosodinitrobenzol unterscheidet sich der ausgeschiedene Körper durch seine geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln. Er löst sich, wenngleich schwieriger, in Alkohol und Eisessig und krystallisirt aus Ersterem in feinen, gelben Nadeln, welche bei 174° schmelzen.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Trinitrophenylhydroxylamins, welchem seiner Entstehung nach die nachstehende Constitution zukommen muss:



$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_7$. Ber. C 29.50, H 1.63, N 22.95.
Gef. » 29.43, » 1.85, » 23.35

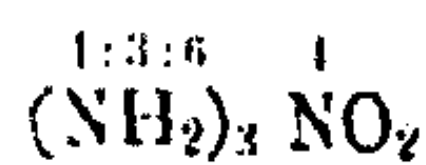
Michael und Brown haben als Pikrylhydroxylamin einen Körper beschrieben, welchen sie durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Pikrinsäureäthylester erhielten. Den Schmelzpunkt desselben gaben sie auf $99-100^\circ$ an, bringen jedoch für die Zusammensetzung keine analytischen Belege.

Mit Anilin bildet das Trinitrophenylhydroxylamin ein leicht zersetzliches Additionsproduct. Durch Reduction mit Zinnchlorür geht Trinitrophenylhydroxylamin in unsymmetrisches Tetraamidobenzol über.

Durch Schwefelammonium lässt sich eine partielle Reduction ausführen.

Dieselbe ergab ein bei 240° schmelzendes Diamidodinitrobenzol, welches sich als identisch mit einem von Nietzki und Hagenbach aus Pikramid dargestellten Körper gleicher Zusammensetzung erwies.

Demselben kommt die Stellung



zu.

Durch Erhitzen mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr wird das Trinitrophenylhydroxylamin in Tetranitrobenzol übergeführt.

Isopikrinsäure.

Sehr merkwürdig ist die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Trinitrophenylhydroxylamin.

Zu einer Lösung von 10 g des Körpers in 250 ccm Alkohol setzt man tropfenweise eine Lösung von 3 g Kalihydrat in Alkohol. Die Flüssigkeit nimmt eine dunkelbraune Farbe an und nach einiger Zeit scheiden sich braunrothe Krystalle eines Kaliumsalzes aus. Durch Salzsäure wird aus der wässrigen Lösung desselben die freie Säure abgeschieden, welche aus Wasser und Alkohol in dunkelgelben, bei $117-118^\circ$ schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Trinitrophenols; von der Pikrinsäure war dasselbe jedoch in jeder Hinsicht verschieden.

Obwohl die Differenz des Schmelzpunktes nur etwa $4-5^\circ$ beträgt (Pikrinsäure 122°), zeigt sich eine auffallende Verschiedenheit

im Verhalten der Salze. Kaliumpikrat bildet schwefelgelbe, sehr schwer lösliche Nadeln. Das Kaliumsalz der isomeren Säure krystallisirt in braunen Blättchen, welche einen stark violetten Flächenschimmer zeigen. Seine Löslichkeit in Wasser ist etwa dreimal so gross als die des Kaliumpikrats.

Die Analyse der Isopikrinsäure und ihres Kaliumsalzes ergab folgende Zahlen:

$C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 31.44, H 1.30, N 18.34.

Gef. » 31.34, » 1.76, » 18.66.

$C_6H_2N_3O_7K$. Ber. K 14.60. Gef. K 14.49.

Die Bildung eines von der Pikrinsäure verschiedenen Trinitrophenols ist hier nicht ganz leicht verständlich¹⁾. Der Hydroxylaminrest sollte an der Stelle des Chloratoms des Pikrylchlorids stehen, und durch Verseifen mit Alkalihydrat müsste dann Pikrinsäure gebildet werden. Es muss demnach schon bei der Bildung des Trinitrophenylhydroxylamins oder bei der Alkalibehandlung eine Platzverschiebung stattfinden. Wir vermuthen das Letztere. Wie aus den Untersuchungen von Bamberger ersichtlich, erleidet das Phenylhydroxylamin äusserst leicht Umlagerungen. So entsteht daraus bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure *p*-Amidophenol, bei der Einwirkung von Alkali Azo-, Azoxy- und Nitro-Benzol. Hier muss wohl angenommen werden, dass durch die Einwirkung von Alkali eine Nitrogruppe eliminirt und durch Hydroxyl ersetzt wird, während die austretende salpetrige Säure den Hydroxylaminrest zur Nitrogruppe oxydirt.

Trinitro-Nitrosobenzol.

Oxydirt man das Trinitrophenylhydroxylamin in Eisessiglösung mit Chromsäure, so geht es in einen neuen Körper über, dessen Analysen auf die Bildung eines wasserstoffärmeren Körpers schliessen lassen. Derselbe besitzt die Zusammensetzung eines Trinitronitrosobenzols von der Formel $C_6H_2(NO_2)_3NO$.

$C_6H_2O_4N_4$. Ber. C 29.75, H 0.92, N 23.14.

Gef. » 29.46, » 1.11, » 23.32.

Diese Substanz krystallisirt aus Eisessig in grünlich-gelben, bei 198° schmelzenden Blättchen. Da hier zu Anfang eine Azoxyverbindung vermuthet wurde, führten wir eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzollösung aus, welche jedoch das obige einfache Molekulargewicht bestätigte. In zwei Bestimmungen wurden die Zahlen 230 und 229 erhalten, während das Molekül des Trinitronitrosobenzols 242 beträgt.

¹⁾ Eine nähere Untersuchung der Isopikrinsäure hat Hr. Kärger übernommen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Substanz gegen concentrirte Salpetersäure. Hier wäre die Bildung von Tetranitrobenzol zu erwarten gewesen, doch zeigte es sich, dass die Reaction wesentlich anders verlief als beim Trinitrohydroxylamin und dem Dinitrodinitrosobenzol. Durch Erwärmen mit Salpetersäure von 1.52 spec. Gewicht entsteht eine aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmp. 110°.

Die Analyse der Substanz zeigte, dass hier ein Stickstoffatom ausgetreten war. Sie führte zu der Formel $C_6H_3N_3O_6$.

$C_6H_3N_3O_6$. Ber. C 33.80, H 1.40, N 19.71.
Gef. » 33.68, » 1.82, » 19.72.

Die Substanz wurde vor der Analyse geschmolzen und kurze Zeit auf 125° erhitzt. Die Formel entspricht der Bruttozusammensetzung eines Trinitrobenzols. Da das symmetrische und das unsymmetrische Trinitrobenzol bekannt sind, und die Eigenschaften des Körpers in keiner Weise mit einem dieser Körper übereinstimmen, so bliebe noch das benachbarte Trinitrobenzol übrig. Abgesehen davon, dass die Bildung eines Trinitrobenzols hier sehr wenig Wahrscheinlichkeit besitzt, lassen sich die Eigenschaften der vorliegenden Substanz kaum mit der Annahme eines solchen vereinigen. Der Körper zeigt u. a. einen ausgeprägten Säurecharakter, löst sich in Alkalicarbonaten und fällt mit Säuren wieder aus. Diese Thatfachen sprechen vielmehr dafür, dass ein Dinitronitrosophenol oder Dinitrochinonoxim von nachstehender Constitution vorliegt:



Der Körper wäre dann durch einfachen Austausch der Nitrogruppe gegen Hydroxyl entstanden.

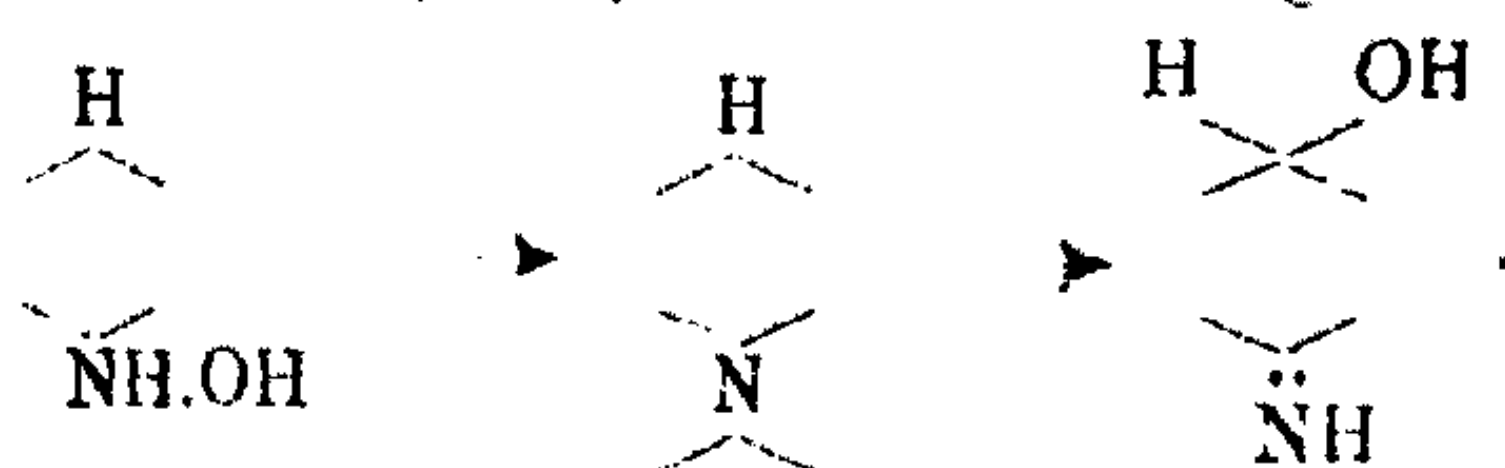
Da das Material sehr schwierig zu beschaffen ist, mussten wir von einer weiteren Untersuchung der Substanz vorläufig absehen.

Basel. Nietzki's Laboratorium.

10. Eug. Bamberger: Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole. (II.)

(Eingegangen am 30. November.)

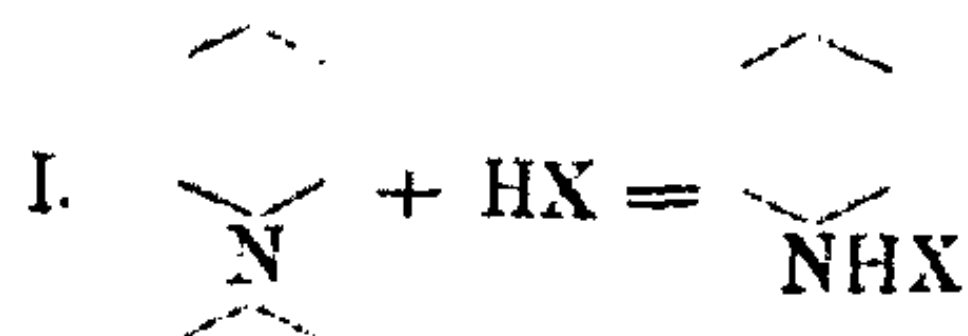
In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ ist der Nachweis geführt, dass der Umlagerung der Arylhydroxylamine in Amidophenole die Bildung von »Imidochinolen« vorausgeht und zugleich die Hypothese aufgestellt worden, dass die Imidochinole nicht direct, sondern indirect — nämlich unter Vermittlung der ungesättigten Arylimide — aus den Hydroxylaminbasen hervorgehen:



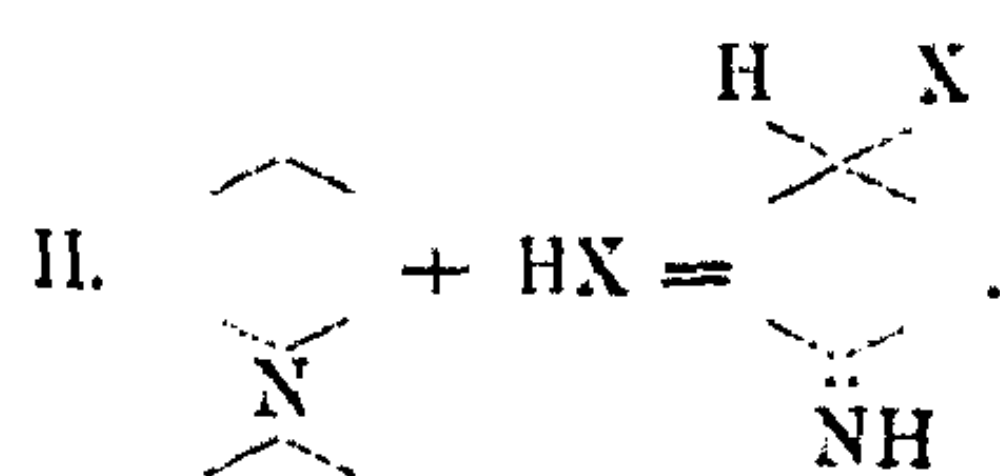
Es liegt in der Natur der Arylimide als Molekularreste, dass sie nicht existenzfähig sind; ein strenger Nachweis ihres — wenn auch nur vorübergehenden — Auftretens wird daher unausführbar sein, und man wird sich mit Indicienbeweisen begnügen müssen. Solche glaube ich nun in einer Reihe von Reactionen gefunden zu haben, welche auf die Bildung jener ungesättigten Zwischenphase hindeuten oder wenigstens unter ihrer Annahme am leichtesten verständlich werden. Bei dem hypothetischen Charakter der folgenden Erklärungsversuche liegt es auf der Hand, dass sie mit allem Vorbehalt gegeben werden; ich zweifle nicht, dass der eine oder andere in Zukunft einer besseren Auslegung weichen müssen.

Von einem Arylimid $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array}$ ist zu erwarten, dass es in seinem

Sättigungsbestreben gewisse Atome oder Atomgruppen additionell aufnehmen wird, und zwar wird die Aufnahme dieser (im Folgenden als HX bezeichneten) Addenden in zweierlei Art erfolgen können, entweder nach Schema

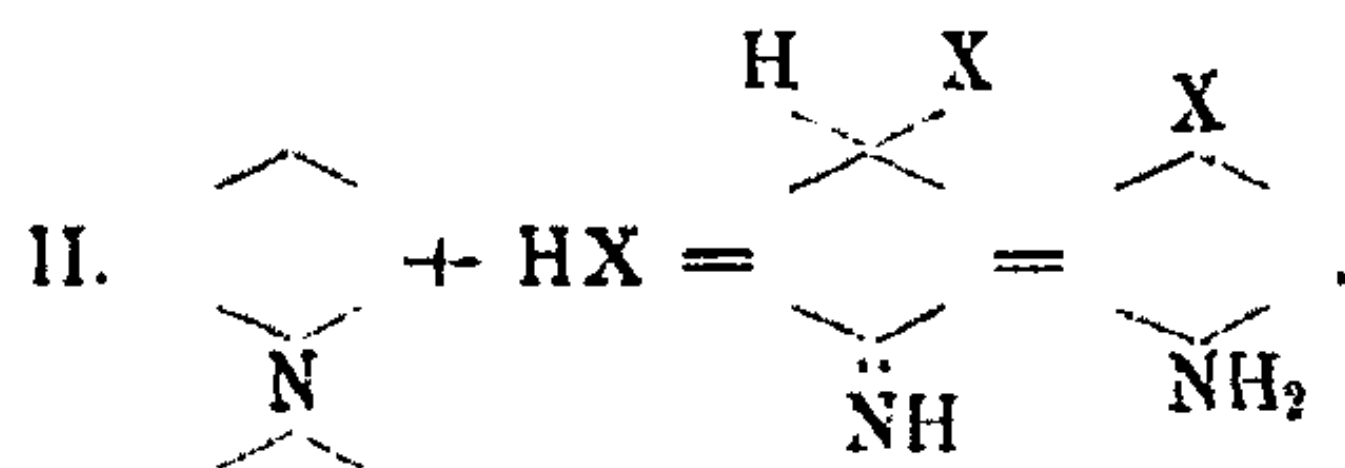


oder nach Schema

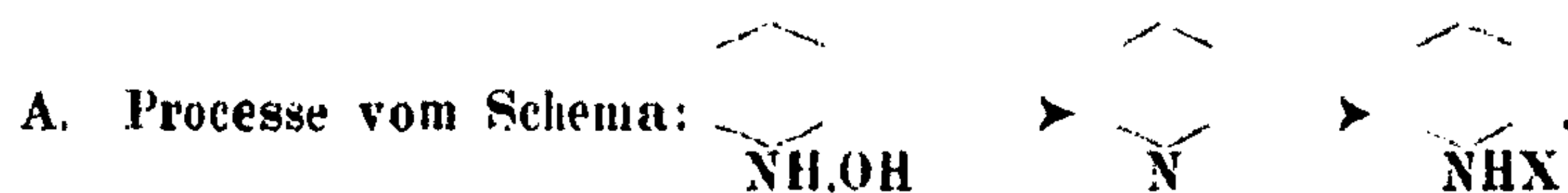


¹⁾ Diese Berichte 33, 3600 [1900].

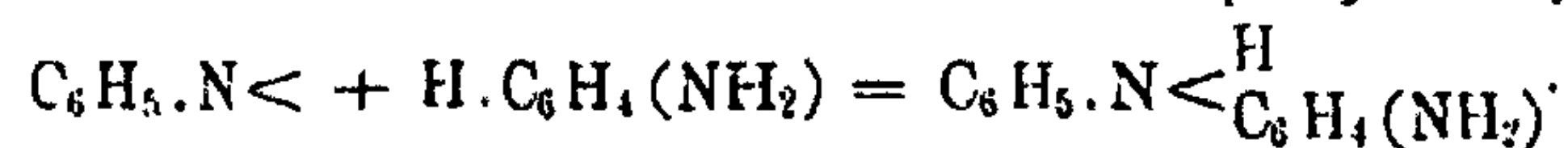
Ein derartiges alicyclisches System wird sich aber voraussichtlich spontan zum »rechten« Benzolderivat isomerisieren, sodass Gleichung II in folgender Weise zu vervollständigen ist:



Thatsächlich sind eine Reihe von Umsetzungen der Arylhydroxylamine beobachtet worden, welche sich — wie mir scheint — ohne Zwang in den Rahmen der in den Gleichungen I und II zum Ausdruck gebrachten Hypothesen einfügen lassen.



1. Beim Erwärmen einer Mischung von Phenylhydroxylamin mit Anilin entsteht sowohl Para- wie Ortho-Amidodiphenylamin¹⁾:

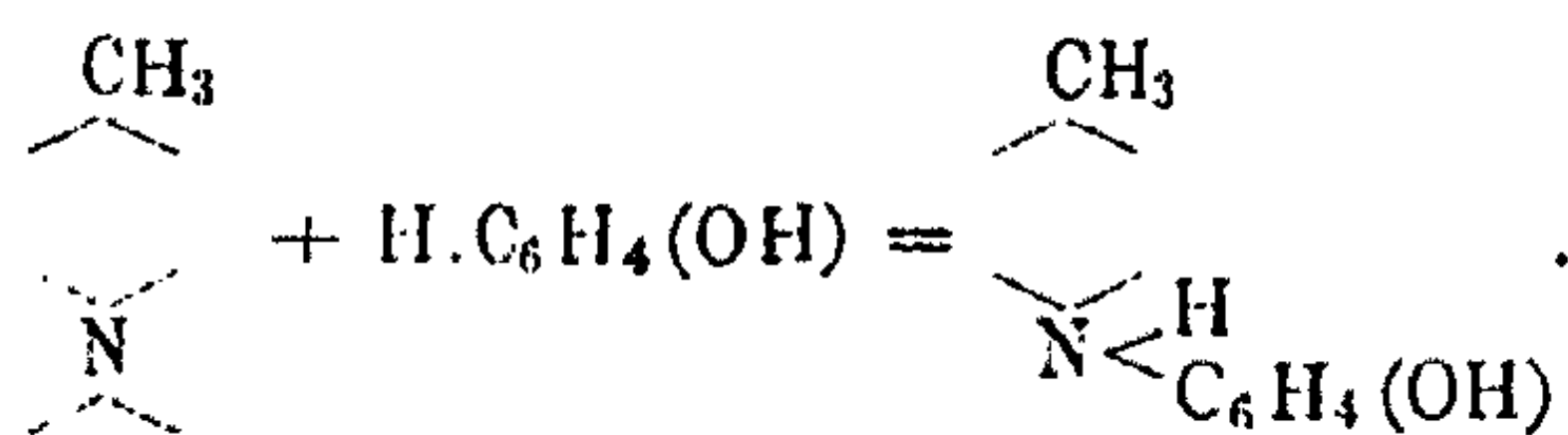


Paraamidodiphenylamin ist auch eines der vielen Producte, welche aus der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin hervorgehen; da bei dieser Reaction zugleich Anilin²⁾ entsteht, so ist die Paraamidodiphenylaminbildung offenbar der Einwirkung des Letzteren auf die Hydroxylaminbase zuzuschreiben.

2. Phenylhydroxylamin verwandelt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (zum geringen Theil) in Paraoxydiphenylamin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$.

Für diesen sonderbaren Reactionsverlauf weiss ich keine andere Erklärung, als dass die Hydroxylaminbase in der oben erörterten Weise in Paraamidodiphenylamin übergeht und dass dieses dann durch die Schwefelsäure in Paraoxydiphenylamin und Ammoniak hydrolytisch zerlegt wird; eine derartige Hydrolyse scheint sich thatsächlich verwirklichen zu lassen.

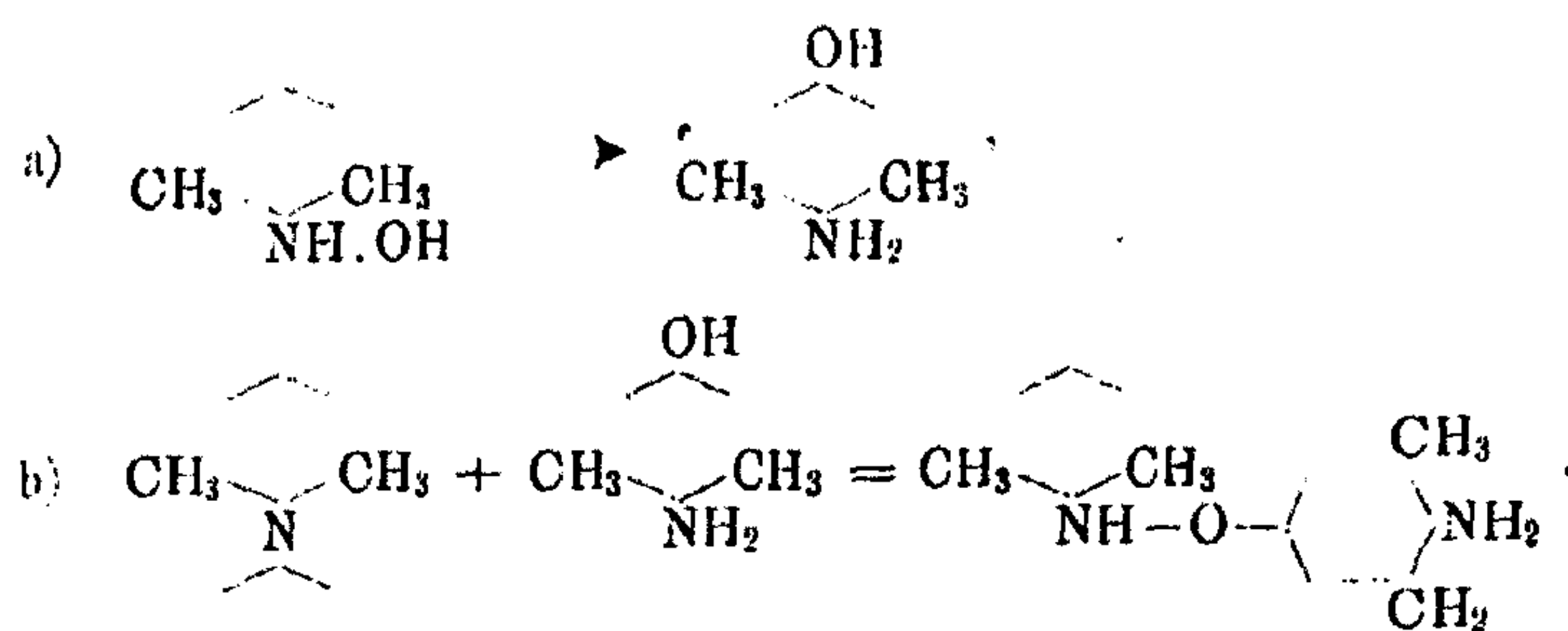
3. Paratolyhydroxylamin vereinigt sich mit Phenol zu Paraoxyphenyl-*p*-tolylamin:



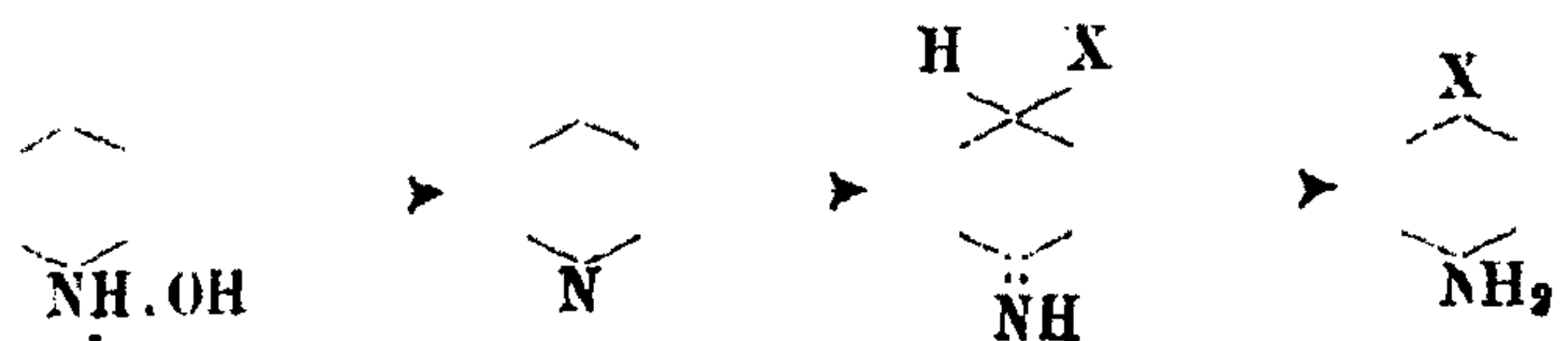
¹⁾ Bamberger und Lagutt, diese Berichte 31, 1500 [1898].

²⁾ Ueber die Entstehungsweise des Anilins siehe diese Berichte 33, 3605 (Fussnote) und 3617 [1900].

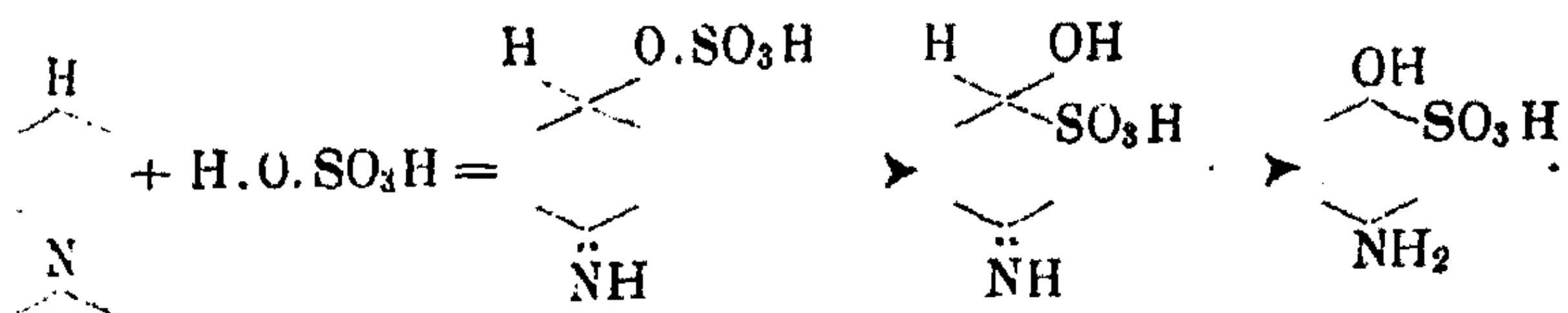
4. 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin liefert bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure eine primäre Aminbase $C_{16}H_{20}N_2O$, welche vielleicht als ein Amidoderivat des tetramethylirten Diphenylhydroxylamins anzusprechen ist; sollte diese (mit allem Vorbehalt ausgesprochene) Vermuthung zutreffend sein, so könnte der Process in folgender Weise dargestellt werden:



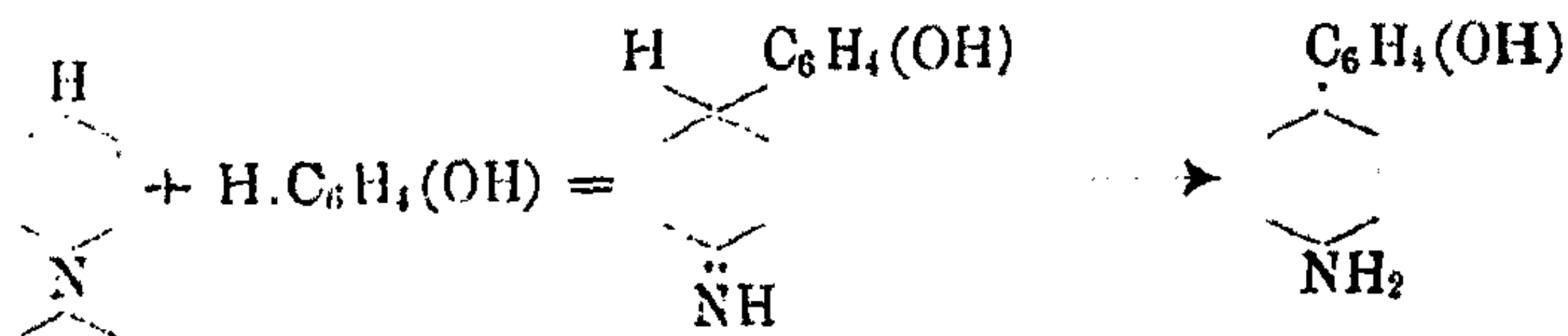
B. Prozesse vom Schema:



1. Phenylhydroxylamin geht bei der Behandlung mit Schwefelsäure zum Theil in Paraamidophenolsulfosäure¹⁾ über:

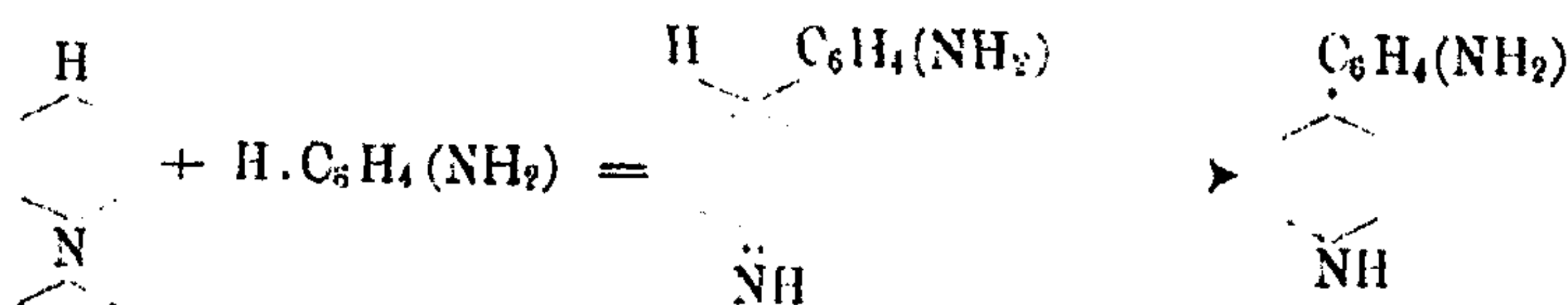


2. Phenylhydroxylamin verwandelt sich unter der Einwirkung des Phenols in Paraoxyparaamidodiphenyl (der Beweis für die Natur des Reactionsproductes wurde durch eine eindeutige Synthese erbracht):



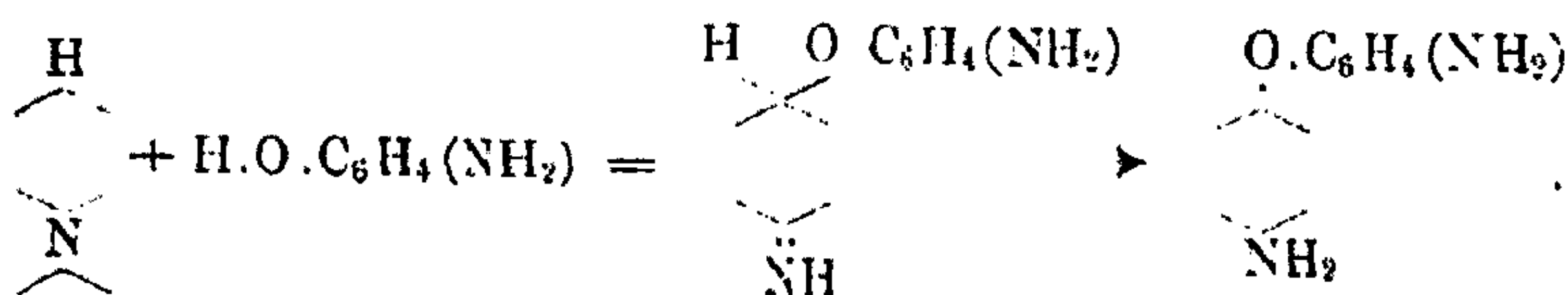
¹⁾ Vergl. die frühere Mittheilung, diese Berichte 33, 3602, 3613 [1900].

3. In ganz analoger Weise bildet sich aus Phenylhydroxylamin und Anilin (unter anderem) Benzidin¹⁾:

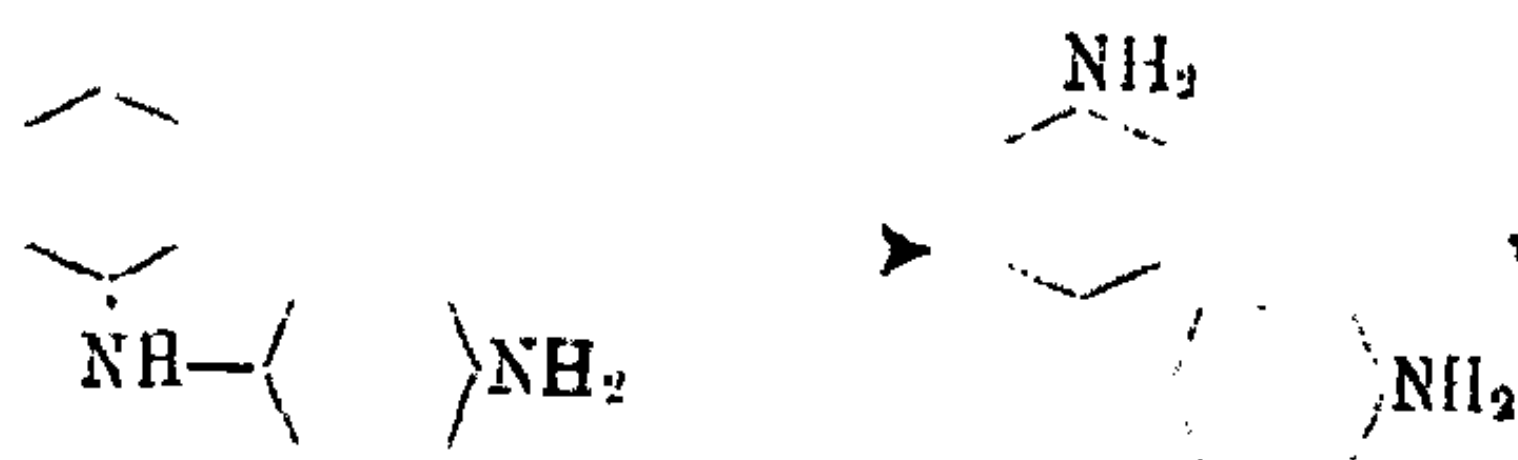


Dasselbe tritt auch unter den Producten der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin auf — offenbar, weil das bei dieser Reaction zugleich entstehende Anilin Gelegenheit hat, auf noch unverändertes Phenylhydroxylamin unter Bildung von Benzidin einzuwirken.

4. Mit conc. Schwefelsäure erzeugt Phenylhydroxylamin (unter Anderem) Diparadiamidodiphenyloxid — in äusserst geringer Menge. Dasselbe dürfte durch Vereinigung primär erzeugten Paraamidophenols mit noch unverändertem Phenylhydroxylamin entstehen:

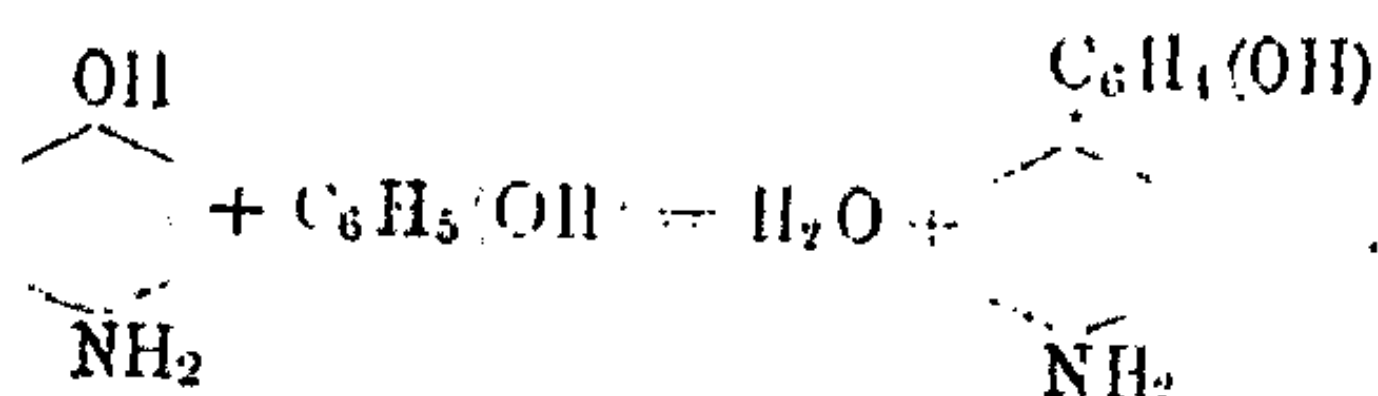


¹⁾ Bamberger und Lagutt, diese Berichte 31, 1500 [1898]. Da Benzidin kann nicht als Umlagerungsproduct des bei derselben Reaction zugleich entstehenden Paraamidodiphenylamins (s. A. 1) aufgefasst werden:



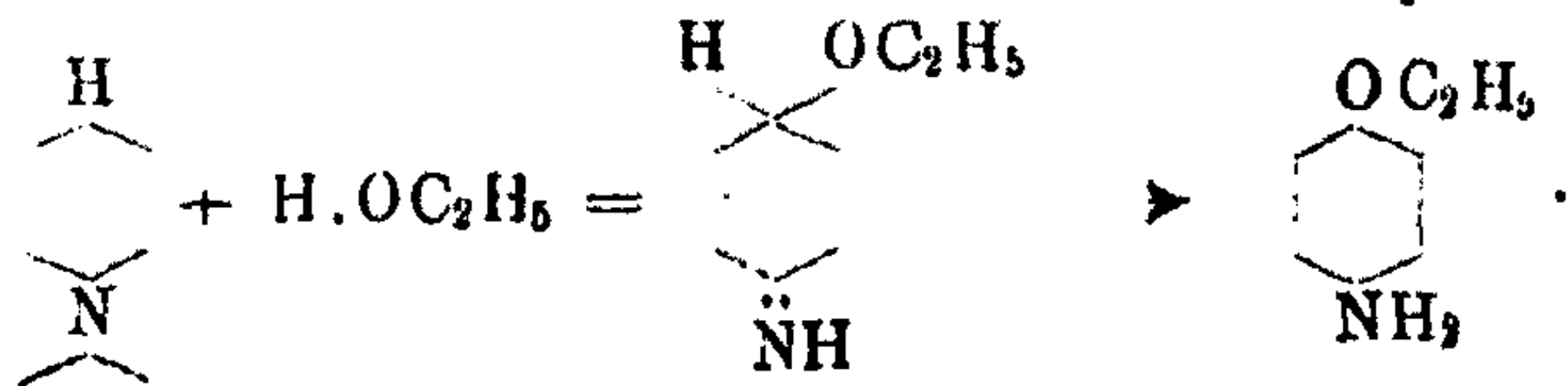
da eine solche Isomerisation unausführbar ist.

Man könnte ferner der Interpretation der Vorgänge B 2 und 3 mit dem Einwand begegnen, dass die Bildung dieser Diphenylderivate der Wechselwirkung zwischen Phenol (bezw. Anilin) einerseits und dem (aus Phenylhydroxylamin so leicht entstehenden) *p*-Amidophenol andererseits zuzuschreiben ist:



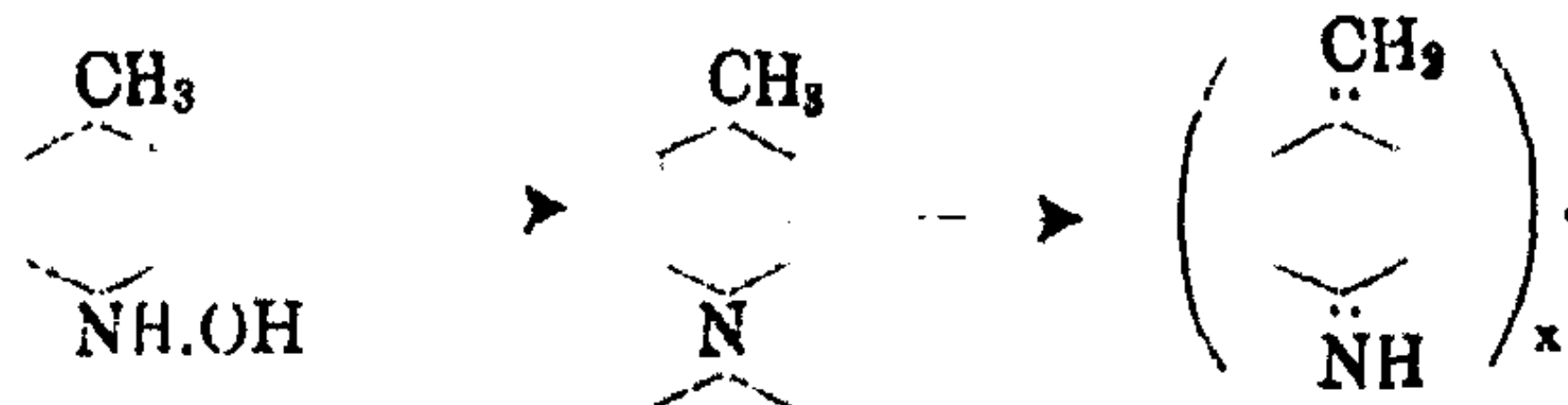
Zur Prüfung dieser Hypothese angestellte Versuche haben ihre Unzulässigkeit ergeben: Paraamidophenol liess sich durch Phenol nicht in Oxyamidodiphenyl überführen.

5. Dass die unter der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure vor sich gehende Umwandlung der Arylhydroxylamine in Phenetidine vielleicht ebenfalls unter den hier vertretenen Gesichtspunkt fällt:

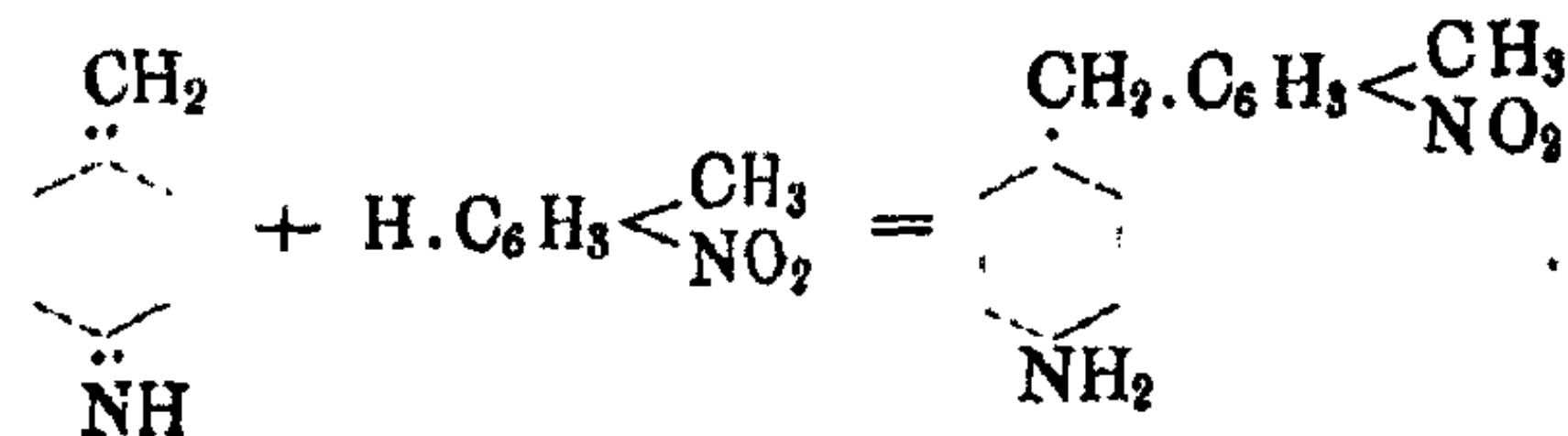


wurde bereits in der früheren Mittheilung erörtert¹⁾.

6. In gleichartiger Weise ist wohl auch der durch concentrirte Schwefelsäure herbeizuführende Uebergang von Paratolyhydroxylamin in (polymeres) Benzylenimid bzw. dessen Hydrat zu interpretiren²⁾:

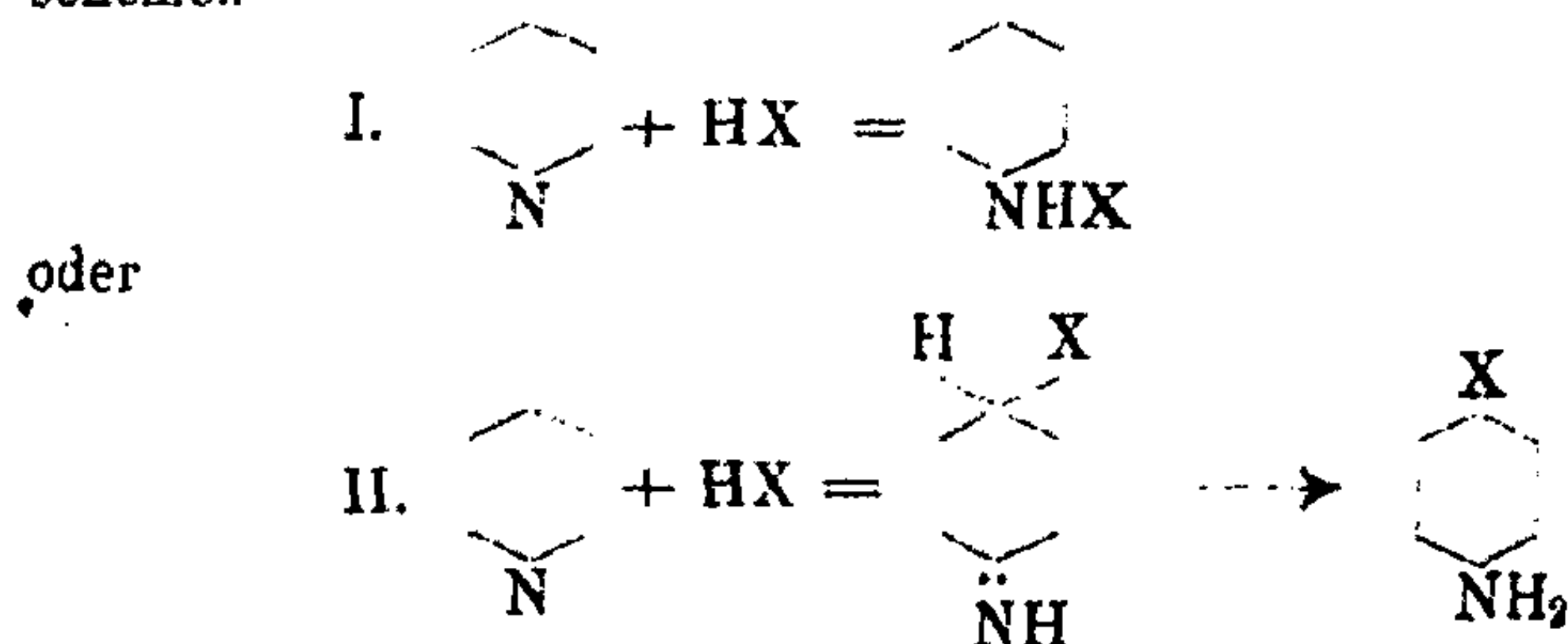


Findet die Einwirkung der Schwefelsäure auf Paratolyhydroxylamin bei Gegenwart von Paranitrotoluol statt, so erhält man nitrirtes Amidophenyl-Tolylmethan, indem das zunächst entstehende, monomolekulare Benzylenimid, bevor es Zeit zur Polymerisation findet, die Molekularbestandtheile des Nitrotoluols additionell aufnimmt:



Dies Diphenylmethanderivat ist identisch mit dem von Gattermann und Koppert bei der Elektrolyse von *p*-Nitrotoluol erhaltenen und durch eine Synthese structurell klargelegten Nitroamidobenzyltoluol³⁾.

In Bezug auf die Frage, welches von den beiden Reactionsschemen



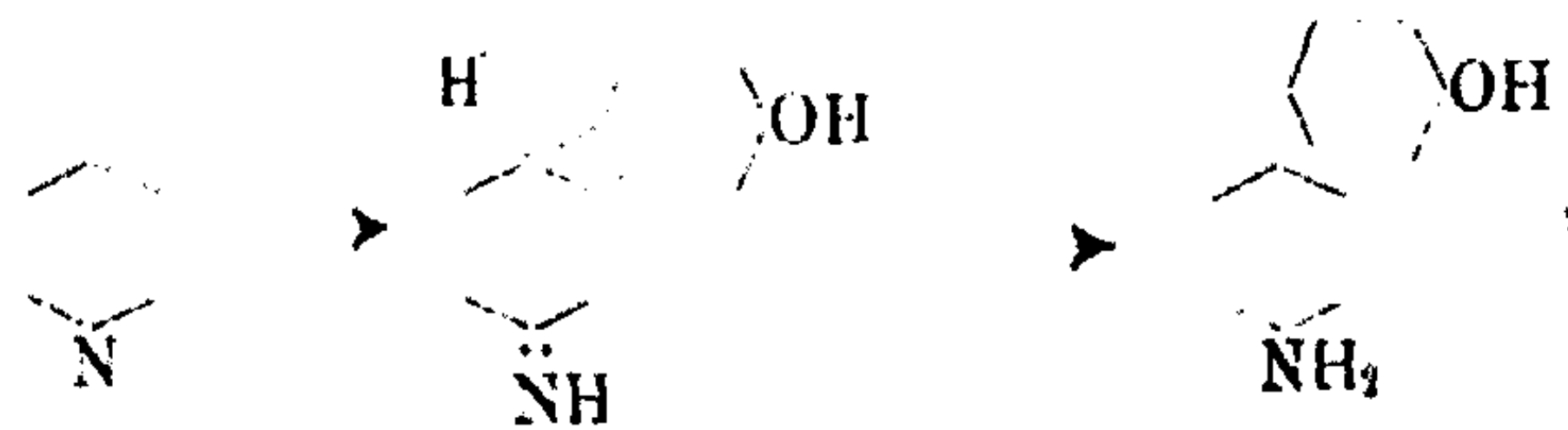
¹⁾ Diese Berichte 33, 3612 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 3605, 3613 [1900].

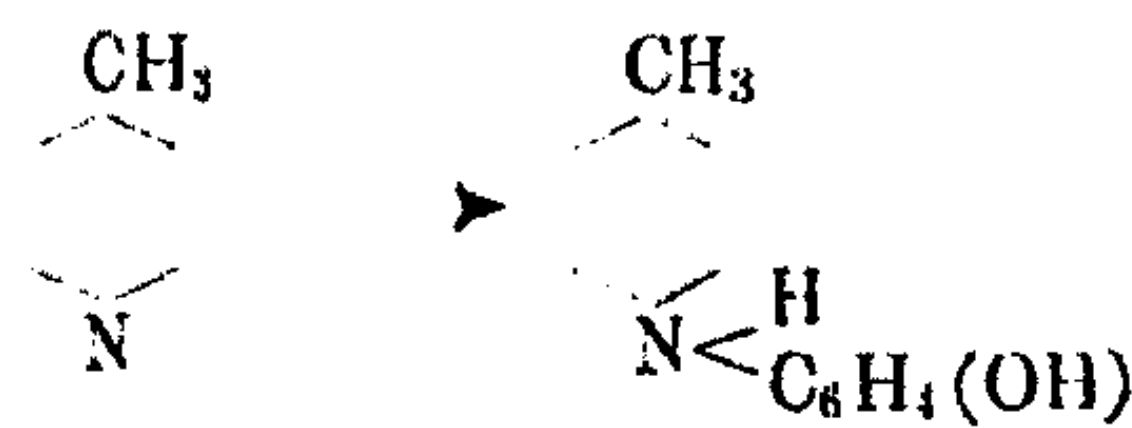
³⁾ Diese Berichte 26, 1852 und 2810 [1893].

sich verwirklicht. ist das Verhalten des Phenyl- und des *p*-Tolyl-Hydroxylamins gegenüber Phenol von Interesse.

Aus Ersterem erhält man ganz überwiegend — nach Schema II — Paraoxyparaamidodiphenyl:



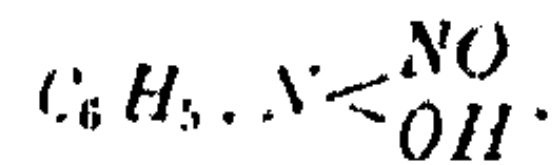
aus Paratolylhydroxylamin dagegen, bei welchem die paraständige Methylgruppe einer Addition im Sinne von II im Wege zu stehen scheint, bildet sich nach Schema I



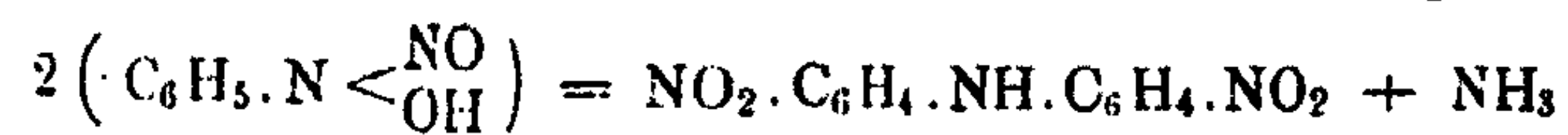
Paraoxyphenyl-Paratolylamin.

Anhang.

Ueber die Selbstzersetzung des Nitrosophenylhydroxylamins,



Ich habe vor einiger Zeit¹⁾ mitgeteilt, das aus dem Nitrosamin des Phenylhydroxylamins, wenn man dasselbe in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt, im Verlauf verhältnissmässig kurzer Zeit ein mannigfaltig zusammengesetztes Gemenge von Zersetzungsproducten erhalten wird, unter welchen der Menge nach *p,p*-Dinitrodiphenylamin überwiegt, im Sinne der Gleichung:



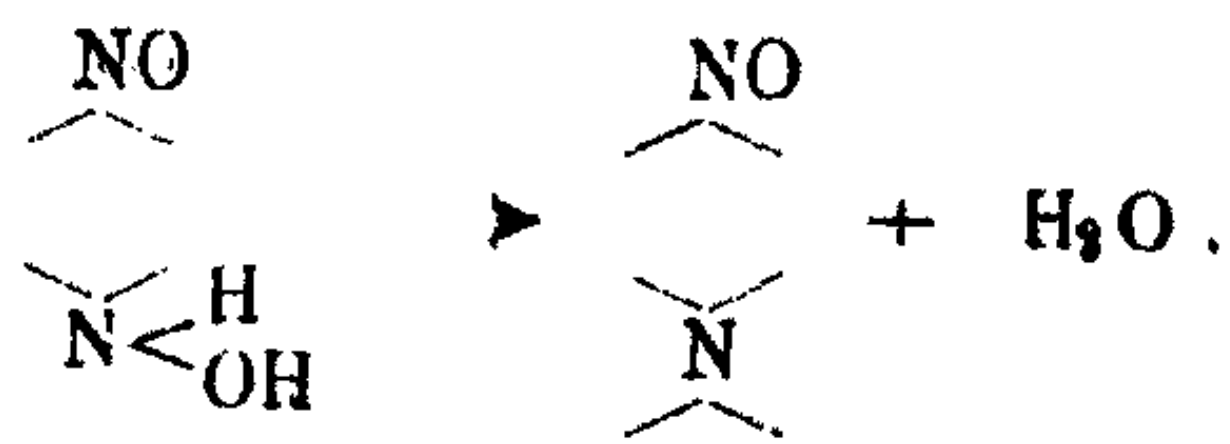
entstehend. Ich theilte diese eigenthümliche Reaction damals mit, ohne einen Erklärungsversuch hinzuzufügen; jetzt dürfte der Zeitpunkt gekommen sein, das Versäumte nachzuholen:

Erste Phase: Umlagerung des *N*-Nitroso-Phenylhydroxylamins in *p*-Nitroso-Phenylhydroxylamin:

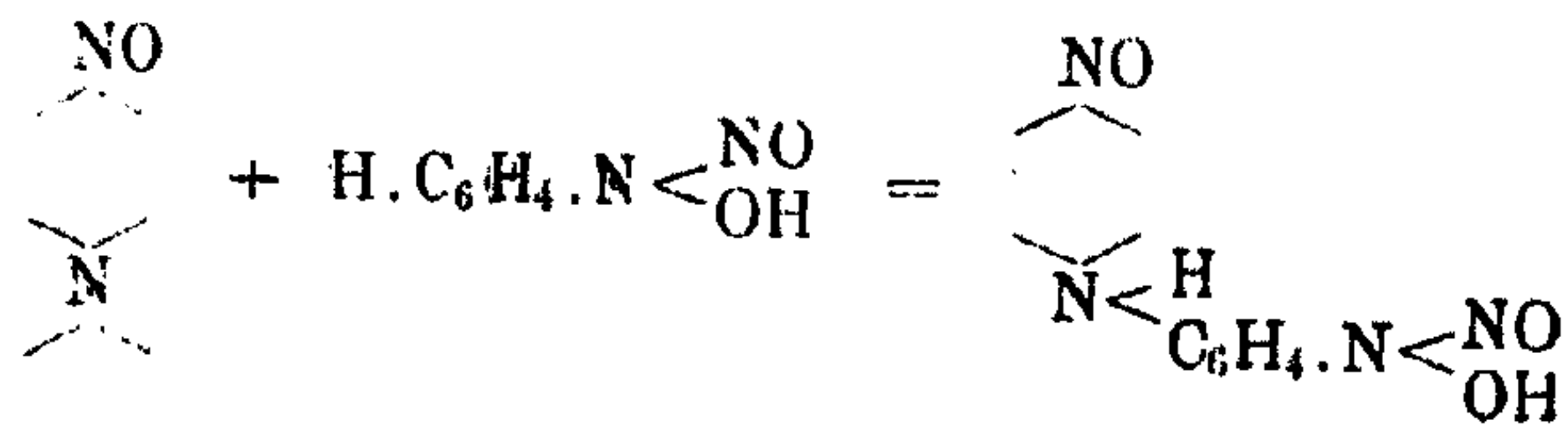
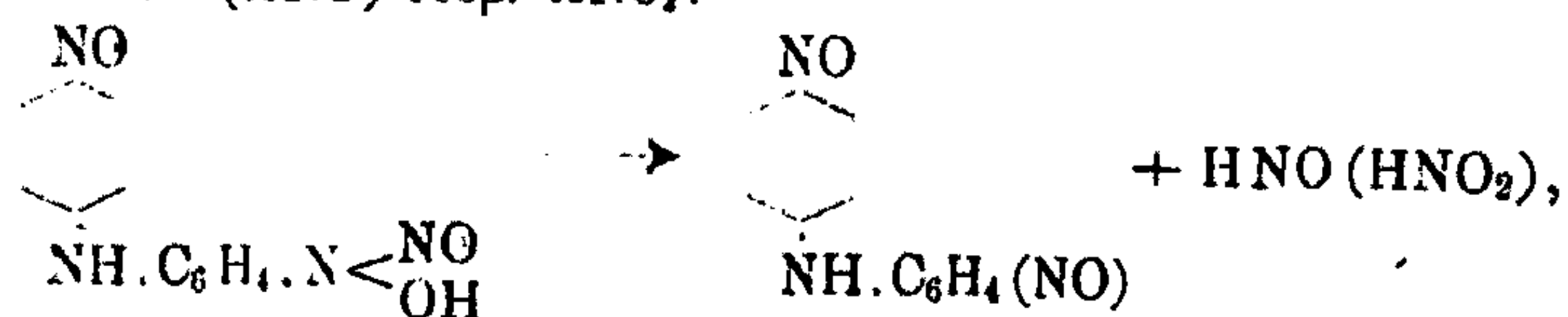
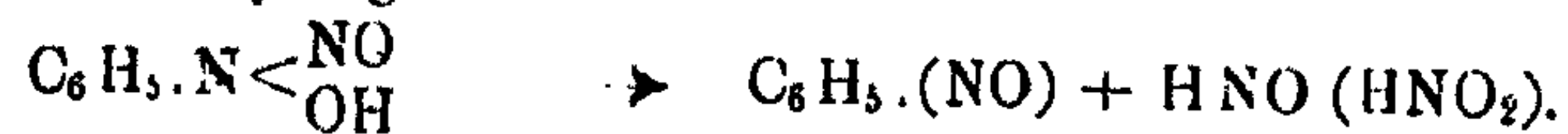


¹⁾ Diese Berichte 31, 574 [1898].

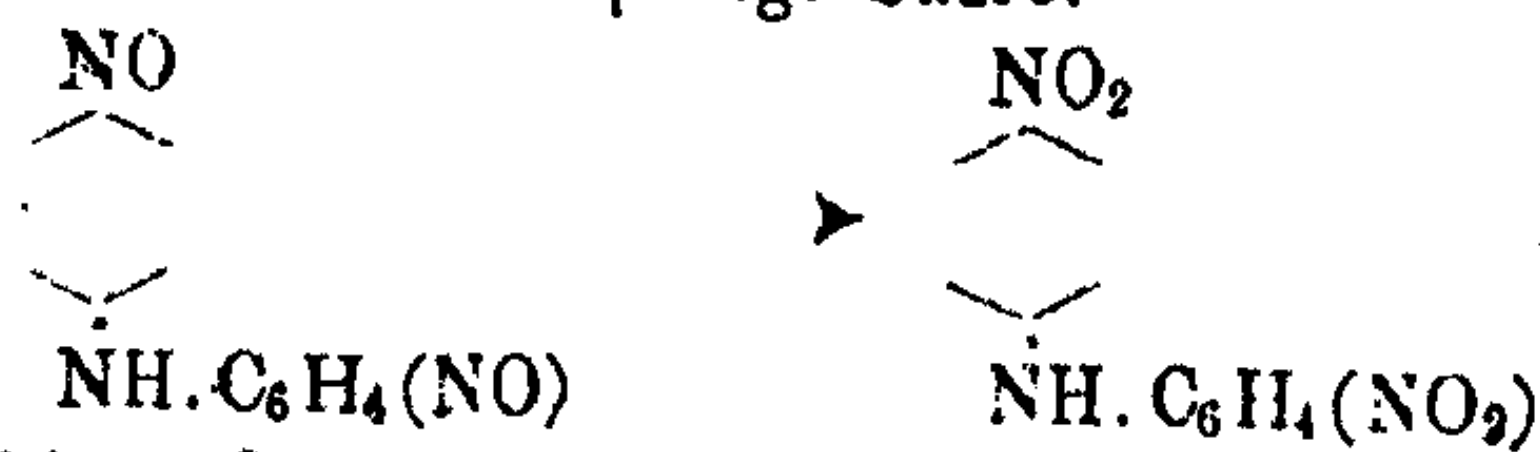
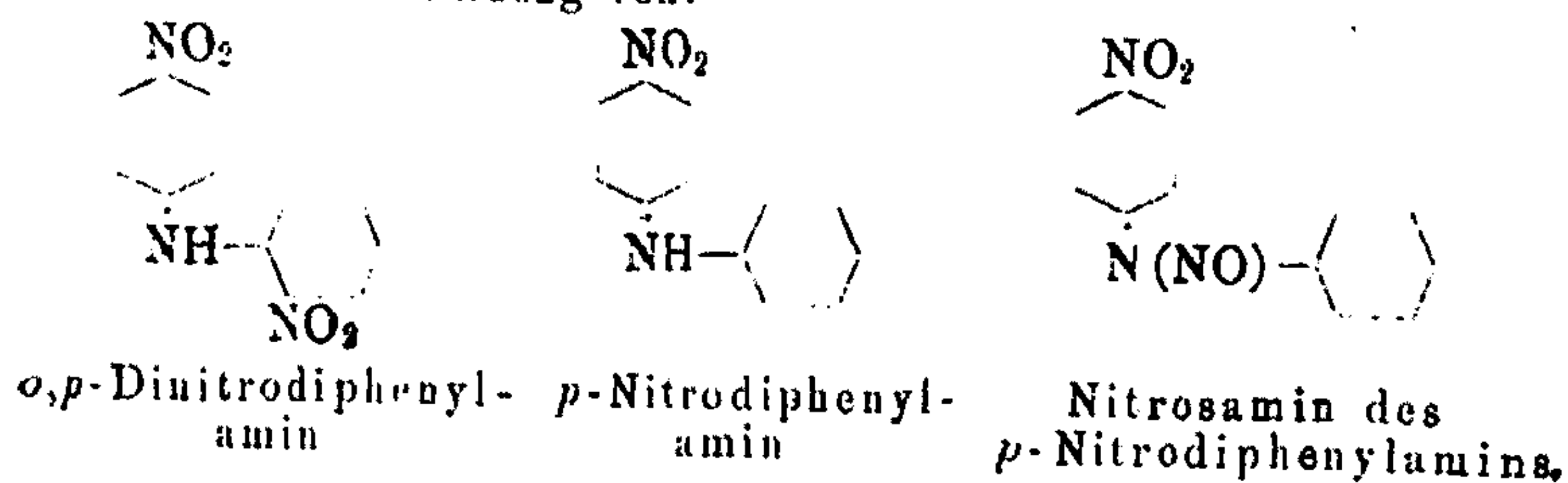
Zweite Phase:



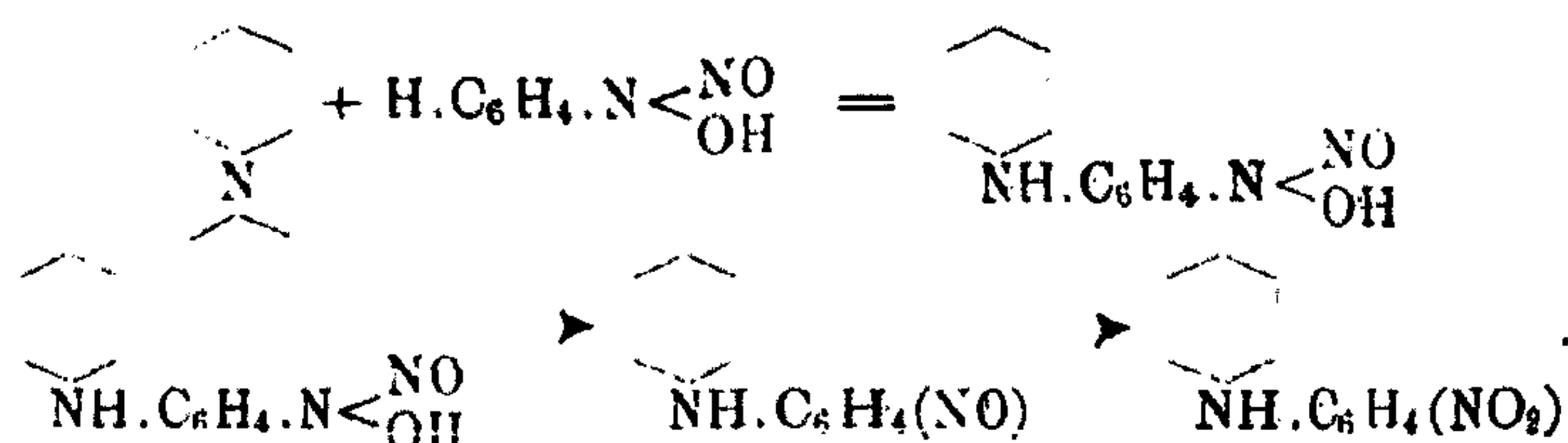
Dritte Phase:

Vierte Phase: Zerfall dieses Nitrosamins in Dinitrosodiphenylamin und (HNO) resp. HNO₂:eine Dissociation, welche genau analog ist der bekanntlich¹⁾ leicht eintretenden Zersetzung des Phenylhydroxylaminnitrosamins in Nitrosobenzol und salpetrige Säure:

Fünfte Phase: Oxydation des Dinitroso- zum Dinitro-Diphenylamin durch die bei der Selbstzersetzung des Phenylhydroxylaminnitrosamins sich bildende salpetrige Säure:

In gleichem Sinne dürfte die Bildung der übrigen Producte der Selbstzersetzung des Phenylhydroxylaminnitrosamins²⁾ zu interpretiren sein, nämlich die Bildung von:¹⁾ Diese Berichte 27, 1554 [1894].²⁾ Diejenigen, deren Genesis schon besprochen wurde (diese Berichte 31, 575 [1898]), sind im Text nicht nochmals erwähnt.

o,p-Dinitrodiphenylamin entsteht selbstverständlich auf analoge Weise wie das *p,p*-Derivat (s. oben). Die Bildung des Paranitrodiphenylamins ist höchstwahrscheinlich auf intermediär (durch spontane Denitrosirung) erzeugtes Phenylhydroxylamin zurückzuführen, welches in dem oben erörterten Sinn mit noch unverändertem Nitrosamin in Wechselwirkung tritt:



Dass sich (bei der Anwesenheit von salpetriger Säure) auch das Nitrosamin des Paranitrodiphenylamins bilden kann, ist selbstverständlich.

Nach der hier wiedergegebenen Auffassungsweise entspricht die Selbstzersetzung des Phenylhydroxylaminnitrosamins in ein Gemenge nitrirter Diphenylamine im Princip durchaus der unter A. 1 besprochenen Bildung von Amidodiphenylaminbasen aus Phenylhydroxylamin und Anilin.

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

11. Johannes Thiele: Ueber Abkömmlinge des Cyclopentadiëns. [Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Acad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 16. Januar.)

Cyclopentadiënkaliüm.

Im Cyclopentadiën lässt sich ein Wasserstoffatom sehr leicht direct durch Kalium ersetzen, wahrscheinlich in der Methylen-Gruppe, deren Wasserstoffatome, wie ich kürzlich nachwies¹⁾, durch die Nachbarschaft der beiden Aethylendoppelbindungen sehr reactionsfähig sind.

20 g Kalium werden durch Schütteln unter warmem Benzol auf das Feinste granulirt und mit etwa 300 ccm Benzol²⁾ in einen mit

¹⁾ Diese Berichte 33, 666 [1900].

²⁾ Ersetzt man das Benzol durch Ligroin, so findet auffallender Weise keine merkliche Einwirkung des Cyclopentadiëns statt.

kräftigem Rückflusskühler versehenem Kolben gebracht. Beim Zutropfen von 40 g mit 150 ccm Benzol verdünntem Cyclopentadien beginnt bei Zimmertemperatur¹⁾ bald eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung unter sehr starker Erhitzung, sodass man Verluste an Cyclopentadien durch gute Eiskühlung des Kolbens verhüten muss. Zum Schluss wird zur Beendigung der Reaction einige Augenblicke zum Sieden erhitzt. Das Cyclopentadienkalium scheidet sich in weissen bis gelblichen Flocken ab, die in Benzol völlig unlöslich sind²⁾. Nach dem Auswaschen mit Benzol oder Gasolin und gutem Absaugen im Exsiccator, mit vorgelegtem Chlorecalciumrohr, bildet die Verbindung ein gelbliches Pulver, welches an der Luft sich in wenigen Augenblicken entzündet. Auf die Analyse wurde daher vorerst verzichtet. Cyclopentadienkalium ist sehr reactionsfähig, von Wasser wird es augenblicklich zersetzt, ebenso reagirt es leicht mit Halogenverbindungen. Näher untersucht wurde zunächst die Einwirkung von Kohlendioxyd.

Käufliches Inden lässt sich unter den gleichen Bedingungen nicht in eine Kaliumverbindung überführen.

Es sollen noch andere Kohlenwasserstoffe mit der Atomgruppierung C:C.C.C:C auf ihr Verhalten gegen Kalium untersucht werden.

Bis-Cyclopentadiencarbonsäure, (C₅H₅.COOH)₂.

In die frisch dargestellte Kaliumverbindung wird, ohne sie abzufiltriren, sorgfältig getrocknetes Kohlendioxyd eingeleitet. Anfangs wird das Gas unter starker Erhitzung (Kühlung wünschenswerth) sehr energisch absorbirt. Zum Schluss muss die Reaction durch anhaltendes Umschütteln beendet werden. Der braun gefärbte, sehr hygroskopische Niederschlag wird mit Benzol oder Gasolin gewaschen und unter Abhaltung der Luftfeuchtigkeit getrocknet.

Ausbeute theoretisch (berechnet auf das angewandte Kalium), doch ist das rohe Salz noch sehr unrein.

Aus der braunen wässrigen Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure die Hauptmenge der dimolekularen Säure als krystallinischen bräunlichen Niederschlag (Schmp. gegen 200°), der nach einigem Stehen abfiltrirt wird. Das Filtrat wird mit einem leicht löslichen Sulfat gesättigt und ausgeäthert, der schmierige dunkelbraune Aetherrückstand lässt mit Wasser angerührt eine weitere Menge gefärbter Säure zurück, die mit der ersten Fällung vereinigt, in ammoniakalischer Lösung längere Zeit mit öfters erneuter

¹⁾ Unter 15° tritt keine Reaction ein.

²⁾ Natrium giebt unter den gleichen Umständen keine Verbindung mit Cyclopentadien.

Thierkohle gekocht und durch verdünnte Schwefelsäure wieder ausgefällt wird. Durch Wiederholung dieser Operation erhält man die Säure schliesslich unter erheblichen Verlusten als weisses krystallinisches Pulver vom Schmp. 208–209° (Zers.). Durch Umwandlung in den Dimethylester und vorsichtige Verseifung wird sie schliesslich ganz rein vom Schmp. 210° erhalten.

0.1730 g Sbst.: 0.4146 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 65.45, H 5.46.

Gef. » 64.36, » 5.71.

Bis-Cyclopentadiëncarbonsäure ist schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in heissem Eisessig, doch scheidet sie sich nur recht langsam wieder in Tafeln oder kurzen Prismen aus. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether, Essigester, Benzol.

Mehrständiges Kochen mit Natronlauge von 25 pCt. verändert die Säure, abgesehen von starker Oxydation und Braunfärbung durch den Luftsauerstoff, nicht, auch von Natriumamalgam wird sie sehr schwer angegriffen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt starker Geruch nach niederen Fettsäuren auf. Permanganat in Soda wird sofort reducirt.

Dimethylester. 6 g Säure werden mit 50 ccm Methylalkohol und 2 ccm concentrirter Schwefelsäure 3 Stunden gekocht. Der durch Wasser gefällte Ester krystallisirt aus Ligroin in warzenförmig gruppirten, weissen Nadeln vom Schmp. 85°.

0.1757 g Sbst.: 0.4350 g CO₂, 0.1027 g H₂O. — 0.8387 g Sbst.: 28.37 g CHCl₃: 0.475° Sdp.-Erhöhg. (nach Landsberger). — 0.5252 g Sbst.: 29.51 g CHCl₃: 0.286° Sdp.-Erhöhg.

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 67.74, H 6.45, M 248.

Gef. » 67.52, » 6.50, » 228, 233.

Von alkoholischem Kali wird der Ester leicht wieder verseift. Beim Erhitzen destillirt schon über 220° ein dickes, nach Benzoe-ester riechendes Oel, wohl der Ester der monomolekularen Säure, aus dem sich beim Stehen allmählich Krystalle des ursprünglichen dimolekularen Esters ausscheiden.

Tetrabromid des Dimethylesters.

Der Dimethylester wird, in Chloroform gelöst, mit 2 Mol.-Gew. Brom versetzt. Im Sonnenlicht wird das Brom unter ziemlich starker Bromwasserstoffentwicklung rasch aufgenommen, ein etwaiger Ueberschuss bleibt unverändert. Der beim Verdunsten bleibende bräunliche Rückstand liefert, aus Essigester mehrmals krystallisirt, in guter Ausbeute ein weisses Krystalpulver, welches sich schon von 140° ab unter Bräunung zersetzt und daher nur unscharf von 180–185° schmilzt.

0.1628 g Sbst.: 0.1773 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.2288 g Sbst.: 0.3031 g Ag Br.

C₁₄H₁₆O₄Br₄. Ber. C 29.58, H 2.82, Br 56.34.

Gef. » 29.70, » 2.87, » 56.37.

Die Analyse wäre allerdings auch mit der Annahme eines um zwei Wasserstoff ärmeren Substitutionsproductes vereinbar, doch würde man in diesem Falle nicht vier, sondern sechs Atome Brom zur Bildung verbrauchen.

Cyclopentadien giebt auch mit Schwermetallen Verbindungen, so entsteht beim Schütteln mit ammoniakalisch-alkalischer Silberlösung ein weisser, sich schnell schwärzender Niederschlag¹⁾. Versetzt man Kupferacetat mit Ammoniak, dann mit Natronlauge und mit soviel Ammoniak, dass der entstehende Niederschlag sich eben wieder löst, so entsteht beim Schütteln mit Cyclopentadien eine helle Fällung, die rasch gelbroth wird. Mit Quecksilberchlorid und Natriumacetat entsteht in alkoholischer Lösung ein schwerer Niederschlag, der sich nicht umkrystallisiren liess. Seine Analysen stimmten annähernd zur Formel C₅H₄(HgCl)₂. Auch Quecksilberacetat giebt eine Verbindung mit Cyclopentadien.

Bei dieser Untersuchung, die fortgesetzt wird, erfreute ich mich der ausgezeichneten Hülfe des Hrn. Dr. Ernst Winter.

12. Carl Bülow und Wilhelm Höpfner: Beiträge zur Kenntniss der Combinationen des Acetondicarbonsäureäthylesters mit Diazoverbindungen und Beobachtungen über die Spaltungsproducte jener Verbindungen.

[Mittheilung aus dem Laborat. des chem. Instituts der Universität Tübingen.]
(Eingeg. am 4. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In ihrer ersten Untersuchung über die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure kamen v. Pechmann und Jenisch²⁾ zu dem Schluss, dass das Reactionsendproduct beider Substanzen als ein Disbenzol-azoacetone von der Formel: [C₆H₅.N:N.]CH₂.CO. CH₂[.N:N.C₆H₅] aufzufassen sei, weil der Körper beim Kochen mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindung gegeben hatte. Diese Thatsache wurde als beweiskräftiger Grund gegen die noch etwa in Betracht kommende Hydrazoneformel angesehen.

Als Bestätigung dieser Folgerung konnte die Mittheilung Bamberger's³⁾ gelten, dass er aus Diazobenzol und Acetessigsäure, bezw.

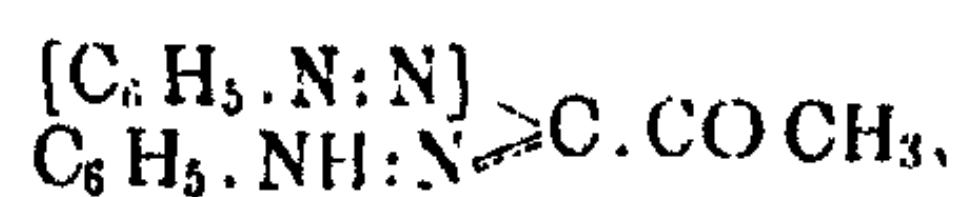
¹⁾ Vergl. Krämer u. Spilker, diese Berichte 20, 554 [1896].

²⁾ Diese Berichte 24, 3255 [1891]. ³⁾ Diese Berichte 24, 3260 [1891].

Aceton einen empirisch gleich zusammengesetzten, indessen physikalisch und chemisch verschiedenen Körper erhalten habe, welcher das wirkliche Hydrazon des Mesoxalaldehyds:

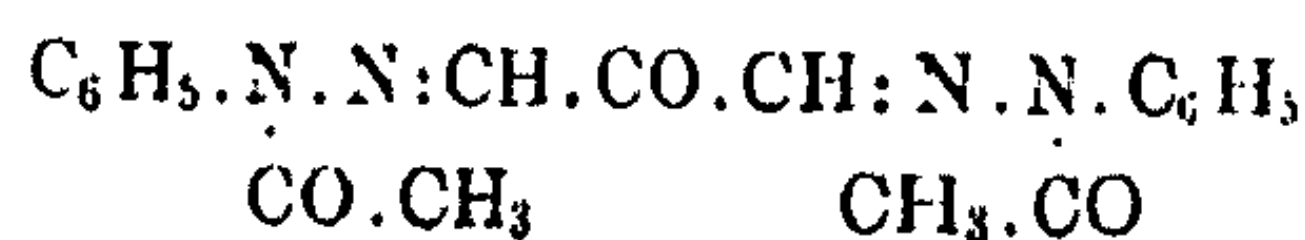


sein sollte. Da sich diese Verbindung indessen späterhin als Formylmethylketon:



erwies¹⁾, und da überdies die Alkalilöslichkeit des »Disbenzol-azoacetons« mit der Azoformel nur dann in Einklang zu bringen war, wenn man übereinstimmend mit Victor Meyer²⁾ annimmt, dass die »Benzol-azo-gruppe« acidificirende Eigenschaften besitzt, so wurde die Untersuchung der genannten Substanz von v. Pechmann und Vanino³⁾ aufs Neue aufgenommen.

Es gelang diesmal, aus ihr, unter Anwendung von Essigsäureanhydrid und Chlorzink, genügende Mengen einer Diacetylverbindung herzustellen, deren Constitution dem Formelbild:



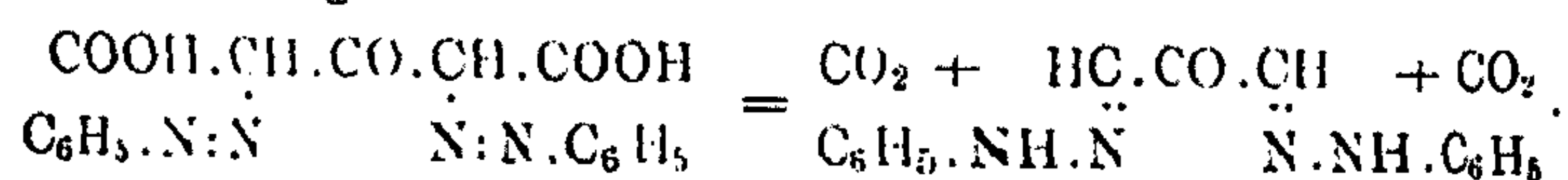
entspricht, weil sie bei der Spaltung durch Reduction Acetanilid⁴⁾ liefert. Aus diesem Grunde musste nunmehr dem seitherigen Disbenzol-azoacetone die Formel:



zuertheilt werden.

Es entsteht also durch Einwirkung von Diazobenzol auf Acetondicarbonsäure unter den von v. Pechmann angegebenen Bedingungen das Dihydrazone des Mesoxaldehyds

Wenn man nun bedenkt, dass seine Bildung aus der genannten Säure unter Abspaltung von zwei Molekeln Kohlendioxyd vor sich geht, so kann man, entsprechend unseren diesbezüglichen Kenntnissen, annehmen, dass die primär entstehende Azocombination unter den obwaltenden Umständen in secundärer Reaction, ähnlich wie beim [Anilin-azo]-diacetbernsteinsäureester⁵⁾, im Sinne folgender Gleichung gespalten wird, indem die Azoverbindung in ein kohlenstoffärmeres Hydrazone übergeht:



¹⁾ Diese Berichte 25, 3210, 3539 [1892].

²⁾ Diese Berichte 21, 11 [1888].

³⁾ Diese Berichte 25, 3190 [1892].

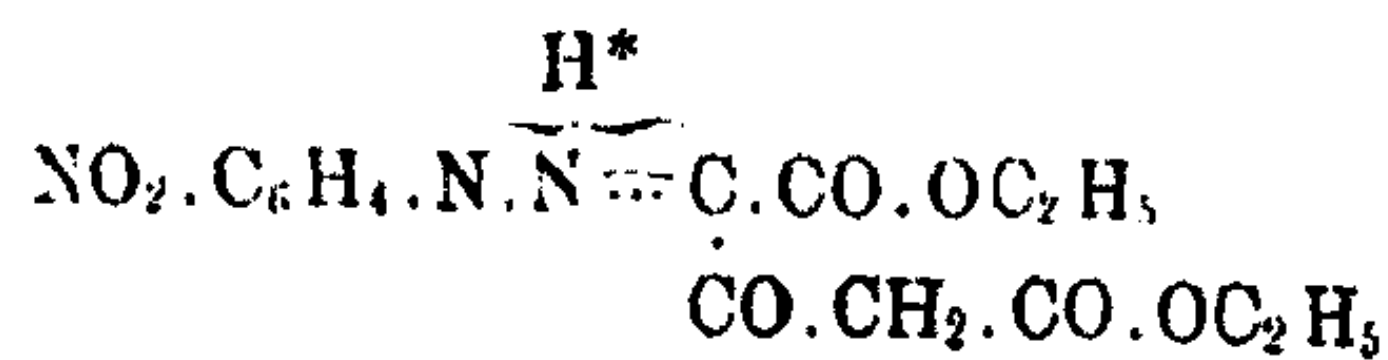
⁴⁾ Diese Berichte 25, 3196 [1892].

⁵⁾ Diese Berichte 32, 2882 [1899].

Weil nun erfahrungsgemäss die den aliphatischen Ketosäuren entsprechenden Kuppelungsproducte der Ketoester beständigere und meist gut isolirbare Verbindungen sind, so erschien es uns angebracht, zunächst einmal die Einwirkung äquimolekularer Mengen von normalen und Isodiazoverbindungen auf eine Molekel Acetondicarbonsäureäthylester zu studiren und die sich bildenden Kuppelungsproducte und ihre Spaltungen und Condensationen genauer zu untersuchen.

Zunächst hat sich herausgestellt, dass bei der Einwirkung der normalen Diazoverbindung des *p*-Nitranilins auf die essigsäure, oder seiner Isodiazoverbindung auf neutrale, soda- oder schwach ätzalkalische Lösung des Acetondicarbonsäureesters die Combination ohne molekulare Spaltung vor sich geht, dass sich ziemlich glatt eine Molekel mit einer Molekel vereinigt, und dass die Endproducte in allen Fällen die gleichen sind.

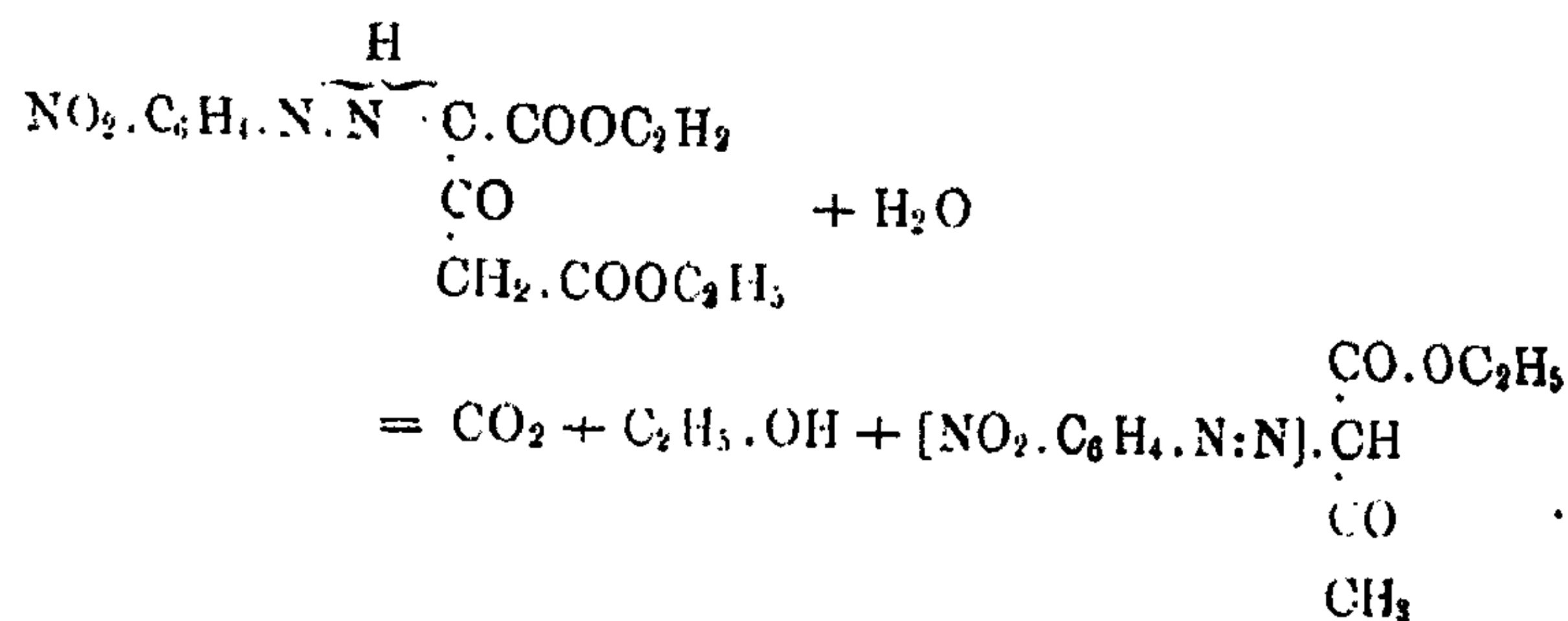
In seinen Eigenschaften reagirt der [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester zum Theil als Hydrazone, zum Theil als Azokörper, weshalb wir ihm die Formel



zuertheilen, um damit die Labilität des mit einem Stern gekennzeichneten Wasserstoffatoms auszudrücken.

Kocht man ihn längere Zeit mit Wasser am Rückflusskühler, so spaltet sich eine Carbäthoxylgruppe ab, und zwar diejenige, welche am entferntesten von der Stickstoffmolekel steht, denn das Endresultat des Vorganges ist der bekannte [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigester¹⁾, bezw. die ihm entsprechende Säure.

Der Vorgang muss demgemäss folgendermaassen formulirt werden:



¹⁾ Diese Berichte 31, 3122 [1898].

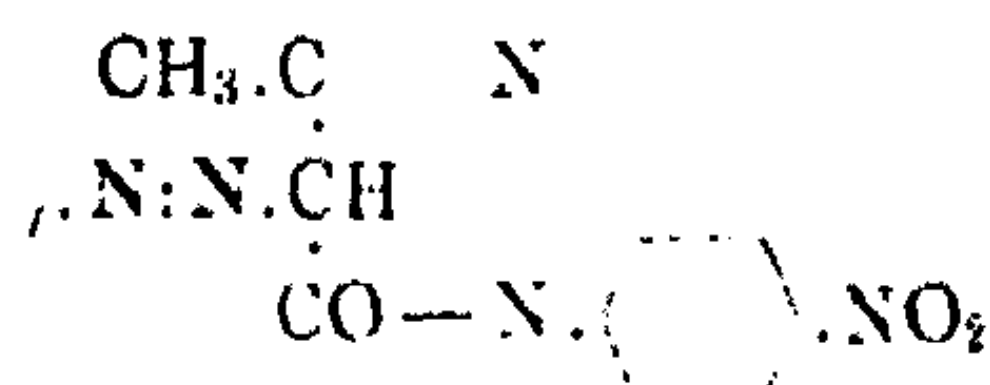
Wendet man hingegen als Verseifungsmittel Salzsäure an, so findet eine zum Theil weitergehende Spaltung statt:

Die primär entstehende (*p*-Nitranilin-azo)acetessigsäure giebt Essigsäure ab; als Zwischenproduct muss das *p*-Nitrophenylhydrazon der Glyoxylsäure entstehen. Dieses liefert durch weitere Spaltung *p*-Nitrophenylhydrazin, welches nun endlich mit noch unzersetztem Ausgangsmaterial sich zu 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon¹⁾ condensirt.

Derselbe Körper wurde bereits früher gewonnen, und zwar entweder durch Dinitriren von 1-Phenyl-3-methyl-4-[Anilin-azo]-5-pyrazolon, oder aber durch Behandlung des 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolons mit Salpetersäure bei einer Temperatur von 55°.

Um die Stellung der Nitrogruppen mit voller Sicherheit zu fixiren, wurde die genannte Dinitroverbindung noch auf zwei anderen, neuen Wegen hergestellt:

1. dadurch, dass [Anilin-azo]-acetessigester zuvörderst mit *p*-Nitrophenylhydrazin zu 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[Anilin-azo]-5-pyrazolon von folgender Constitution:



gekuppelt wurde.

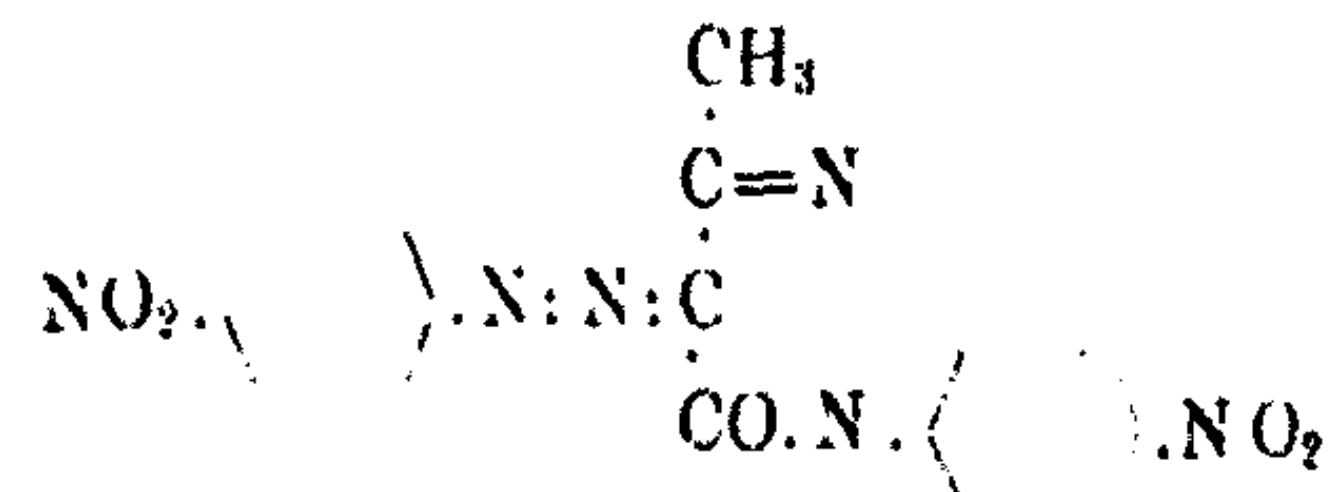
Diese Verbindung unterscheidet sich von der Stellungsisomeren, in welcher die Nitrogruppe in Parastellung zur Azogruppe steht, durch einen um 60° höher liegenden Schmelzpunkt und ausserdem, höchst auffallend, durch ihre besondere Schwerlöslichkeit in den bekannten organischen Lösungsmitteln.

Da man nun durch Behandlung dieser Substanz mit Salpetersäure zu genau dem gleichen Körper gelangt wie beim Nitriren von 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilinazo]-5-pyrazolon, so ist schon durch diese Art der Darstellung seine Constitutionsformel sichergestellt, da in jenem wie in diesem die Stellung der schon vorhandenen primären Nitrogruppe feststeht.

2. wurde das Dinitroproduct auch noch auf die Weise gewonnen, dass wir [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigester mit *p*-Nitrophenylhydrazin condensirten.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3122 [1898].

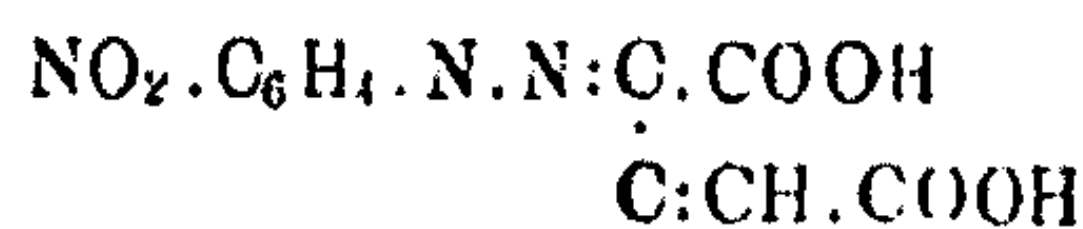
Es kann demnach nicht bezweifelt werden, dass dem oben genannten Salzsäurespaltungsproduct des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureesters die Constitutionsformel



zukommt.

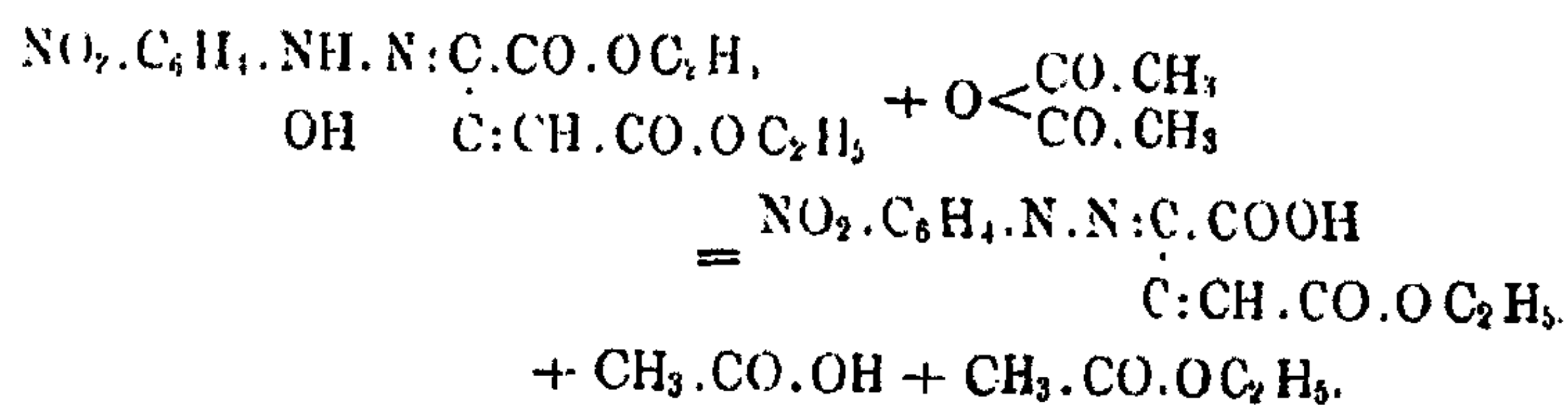
Zerlegt man endlich die Acetondicarbonsäureester-Combination mit Alkalien und fällt dann mit Mineralsäure, so resultirt nach dem Umkrystallisiren des Niederschlages eine farblose, bei 251° schmelzende Säure, welche, wie die Analysen mit Sicherheit ergeben haben, so entstanden sein muss, dass aus der durch vollständige Verseifung des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureesters gebildeten Dicarbonsäure noch eine Molekel Wasser ausgetreten ist.

Aus der ganzen Reihe der dieser Thatsache entsprechenden, theoretisch möglichen Verbindungen stimmt die Annahme am besten mit den gefundenen Eigenschaften, dass die »Anhydro-*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure« als ein dem Formelausdruck:



entsprechender Körper aufzufassen sei, eine Vermuthung, deren Richtigkeit weitere Untersuchungen erhärten sollen.

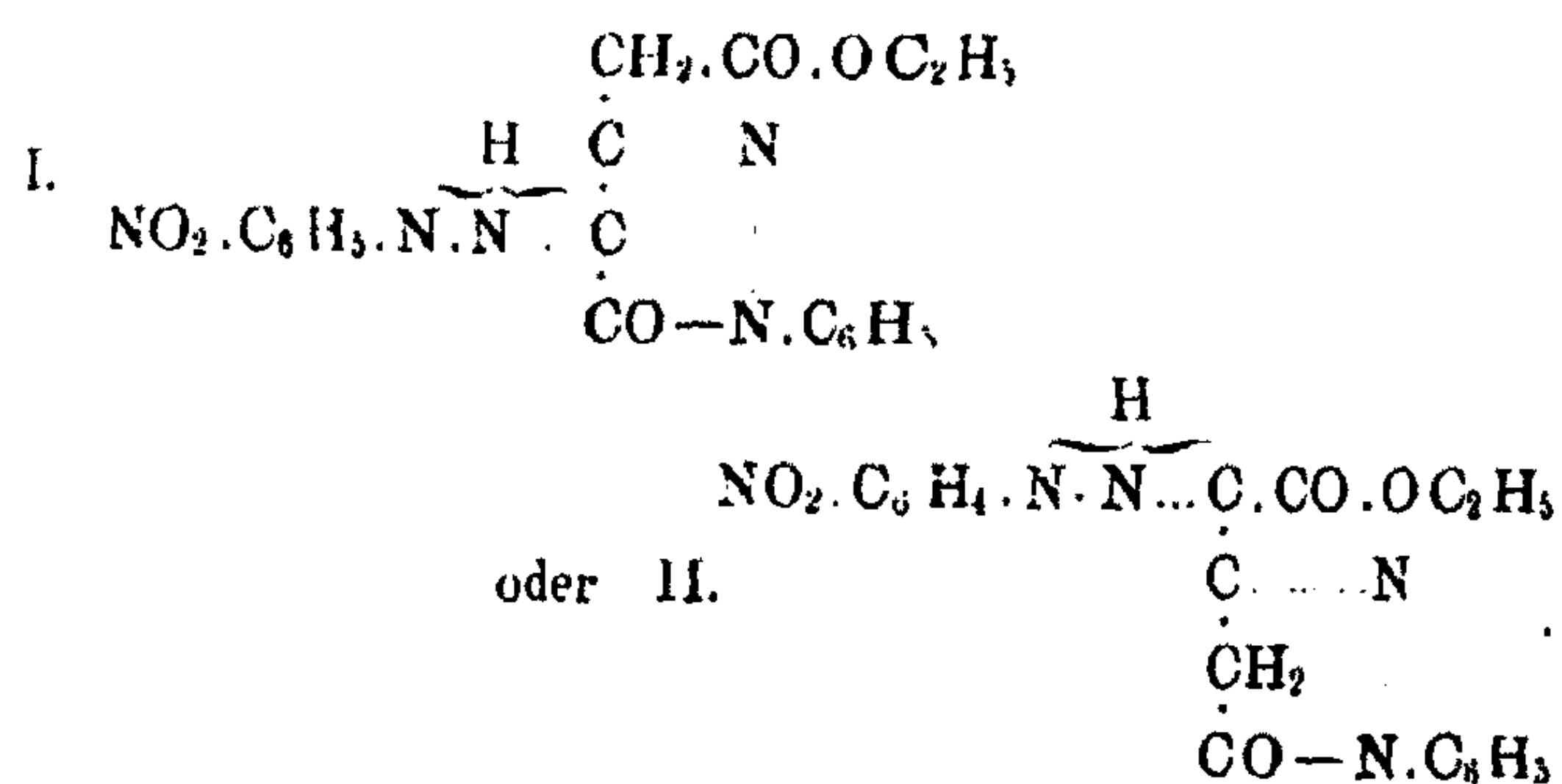
Die »Anhydrosäure« lässt sich mit Aetzalkali in Gegenwart von Phenolphthaleïn glatt und scharf als zweibasische Säure titriren. Durch Einwirkung von Ammoniak auf ihre alkoholische Lösung gewinnt man ein saures Ammoniumsalz, aus dem durch doppelte Umsetzung die ihm entsprechenden Metallsalze hergestellt werden können. Esterificirt man die Dicarbonsäure durch Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholische Lösung, so erhält man ein Monoäthylat, welches auch direct aus dem [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester, neben einem noch nicht untersuchten zweiten Körper, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht, ein Vorgang, der etwa folgendermaassen zu interpretiren sein dürfte:



Kocht man die farblose »Anhydrosäure« mit Barytwasser, so wird sie unter Wasseraufnahme in das nun hellgelb gefärbte, sehr schwer lösliche Barymsalz umgewandelt, welches sich selbst aus stark verdünnten Lösungen schnell in langen feinen Nadeln ausscheidet.

Ganz ähnlich, nur in ihren Nebenwirkungen charakteristischer, ist die Einwirkung von überschüssigem caustischem Kali: Versetzt man die alkoholische Lösung der Säure mit Kalilauge, so scheidet sich das rein gelb gefärbte Dikaliumsalz aus, lässt man sie dagegen mit stark verdünntem, wässrigem Alkali in der Kälte wochenlang stehen, so nimmt die zunächst farblose Lösung langsam eine blauröthliche Färbung an, ein Kennzeichen, dass unter Wasseraufnahme Rückbildung in ein der ursprünglichen Combination nahestehendes Product stattgefunden hat.

Condensirt man den [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureester mit Hydrazinen oder Hydroxylamin, so sind theoretisch zwei verschiedene, stellungsisomere Pyrazolone bezw. Isoxazolone möglich, und zwar bei Anwendung von Phenylhydrazin die Verbindungen:



Das Experiment bestätigt diese Forderung, da thatsächlich zwei verschiedene Pyrazolone erhalten wurden, von denen das eine gelb, das andere orangeröthlich gefärbt ist.

Allen Erfahrungen gemäss, lassen bereits diese Färbungen einen Schluss auf die Constitution zu. Dem orangeröthlichen Körper muss die Formel I zukommen, da die ganze Reihe der bekannt gewordenen, einfachen Azopyrazole diese Färbung besitzt, während dem gelben die Formel II zuzuertheilen wäre, da allen bekannten, aliphatischen Diazoniumkuppelungsproducten diese Nuance eigen ist, und in ihr die Azogruppe gerade an dem aliphatischen Theil des ursprünglichen Acetondicarbon säureester-Restes hängt.

Diesem indirecten Beweise liess sich ein directer zugesellen, da es gelang, durch Verseifung des orangeröthlichen Productes eine Monocarbon säure herzustellen, welche man durch Abspaltung von Kohlen-

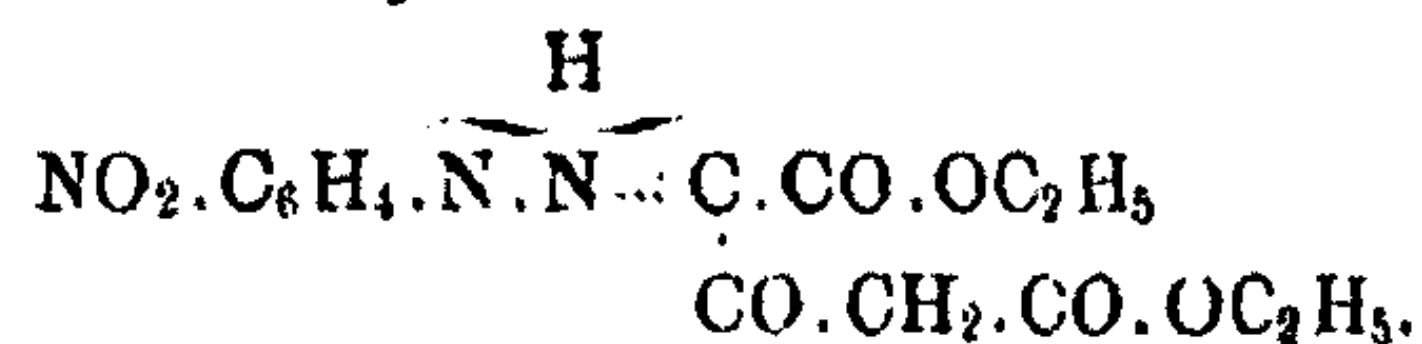
säure in das seiner Constitution nach bekannte, bei 199° schmelzende 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon¹⁾ umwandeln kann.

Damit ist aber auch ohne Weiteres die Constitution des gelben Pyrazolons festgelegt.

Was die den Phenylhydrazincondensationsproducten entsprechenden Oxim- und Semicarbazon-Derivate, sowie die Einwirkung von Ammoniak auf [*p*-Nitranilin-azo]acetondicarbonsäureester anbelangt, so verweisen wir auf den experimentellen Theil der Arbeit, in welchem nun die genaueren Bedingungen, unter denen die neu aufgefundenen und untersuchten Substanzen dargestellt worden sind, beschrieben werden sollen.

Experimenteller Theil.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäurediäthylester,

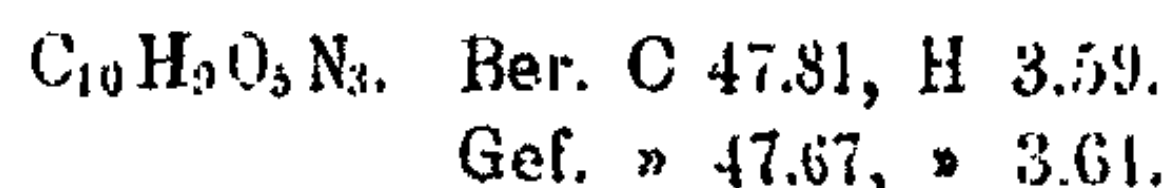


I. 2.2 g Acetondicarbonsäureester werden in 300 g Alkohol von 96 pCt. gelöst, das Ganze durch Zusatz von 40 ccm einer 10-procentigen Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht und nun unter fortwährendem Rühren 82 g 25-procentiges *p*-Nitroisodiazobenzolnatrium (Nitrosaminroth, *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium, *p*-Nitroantidiazobenzolnatrium), gelöst in 300 ccm Wasser, hinzugefügt. Die Temperatur der Mischung betrug 20°. Bereits nach fünf Minuten beginnt die Ausscheidung von feinen, gelben Nadeln aus der bräunlich gefärbten, zunächst ganz klaren Lösung. Nach zweistündigem Stehenlassen, bezw. dann, wenn die Flüssigkeit beginnt, sich merklich dunkler zu färben, filtrirt man den Krystallbrei ab. Ueberlässt man die Mutterlauge abermals mehrere Stunden sich selbst, so gewinnt man eine zweite Krystallisation, die durch anhaftende Zersetzungsproducte röthlich braun gefärbt ist. Erste Ausbeute 12 g, zweite 6 g. Letztere wurde, da ihre Reinigung zeitraubend ist, mit Hilfe von Phenylhydrazin, wie weiter unten angegeben werden wird, auf zwei stellungsisomere Pyrazolone verarbeitet.

Lässt man das sodaalkalische Filtrat einen halben Tag oder länger stehen, so hat sich nach dieser Zeit ein rothbrauner Körper ausgeschieden. Filtrirt man ab, wäscht und kocht mit viel Wasser aus, so bekommt man eine gleichfarbige Lösung, während in geringer Menge ein bläulich-schwarzes Pulver zurückbleibt, welches, isolirt und gereinigt, sich in verdünnter Natronlauge mit rein blauer Farbe auflöst und deshalb wahrscheinlich ein Disazokörper sein dürfte.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3128 [1898].

Das rothbraune, wässrige Filtrat wurde eingedampft, der hinterbleibende Rückstand mit stark verdünnter Sodalösung aufgenommen und nun das Ganze mit Essigsäure schwach übersättigt. Es fällt ein gelber Körper aus, der, aus Eisessig umkrystallisirt, sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als die von Bülow (diese Berichte 31, 3126 [1898]) beschriebene [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure erwies. Seine Analyse ergab dementsprechend:



Versetzt man das essigsäure Filtrat der [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure mit Salzsäure, so scheidet sich eine weisse Verbindung ab, die, aus Wasser umkrystallisirt, bei 251° schmilzt, und sich dadurch als die noch genauer zu beschreibende [*p*-Nitranilin-azo]-anhydroacetondicarbonsäure kennzeichnete.

II. [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester erhält man auch, wenn man *p*-Nitrobenzolisodiazotat mit Acetondicarbonsäureester in schwach ätzalkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammenlegt, eine Versuchsbedingung, welche die Umlagerung des Isodiazotates in die normale, leicht kuppelnde Diazoverbindung ausschliesst. Die sich ergebenden Mutterlaugen verarbeitet man am schnellsten auf das Combinationsproduct, indem man überschüssige Kohlensäure einleitet.

III. Stellt man die normale Diazoniumlösung des *p*-Nitranilins dar und legt sie mit einer alkoholischen Lösung des Acetondicarbonsäureesters, der genügend Natriumacetat zugefügt worden war, zusammen, so gewinnt man in ebenfalls guter Ausbeute das gleiche Reactionsendproduct wie nach den beiden voranstehenden Methoden.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester schmilzt bei 110°; wenn man ihn aus siedendem 80-procentigem Alkohol umkrystallisirt, so scheidet er sich aus der Lösung in langen, derben, gezähnten, gelben Krystallen aus. Er ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in Ligroin, wenig löslich in Wasser. Er wird, was sehr bemerkenswerth ist, von verdünnter Natriumcarbonatlösung, besser aber noch von schwacher, kalter Natronlauge mit kirschrother Farbe aufgenommen und durch sofortiges Einleiten von reiner Kohlensäure unverändert wieder ausgeschieden.

Lässt man die verdünnte wässrige, ätzalkalische Lösung 1—2 Stdn. in der Kälte stehen, so tritt Verseifung ein, und es entsteht das Trinatriumsalz der [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure, dessen Lösung weinroth gefärbt ist. Essigsäure fällt aus ihr ein gelblich weisses Mononatriumsalz aus.

0.1530 g Sbst.: 0.2827 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.1256 g Sbst.: 0.2350 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1155 g Sbst.: 13 ccm N (21°, 738 mm). — 0.0998 g Sbst.: 10.5 ccm N (17°, 740 mm). — 0.1042 g Sbst.: 11.1 ccm N (19°, 739 mm). — 0.0989 g Sbst.: 10.5 ccm N (18.4°, 739 mm).

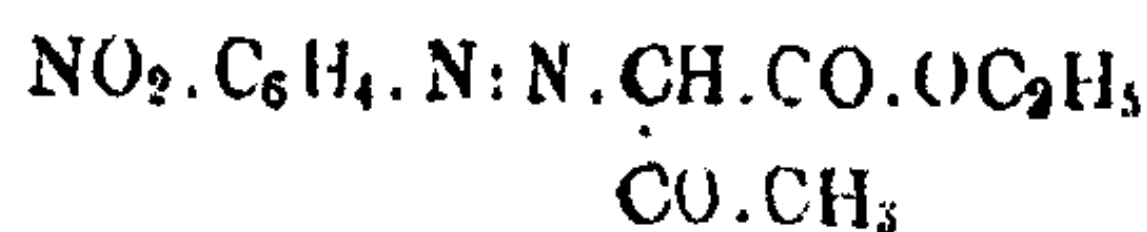
C₁₅H₁₇O₂N₃. Ber. C 51.25, H 4.74, N 11.96.

Gef. » 51.19, 51.03, » 4.60, 4.84, » 12.10, 11.91, 11.95, 11.93.

Verseifung des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure-
äthylesters mit Wasser.

3 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester wurden mit 100 ccm Wasser am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei schmilzt die Verbindung zunächst zu einem hellbraunen, ziemlich beweglichen Oel, von dem sich ein geringer Theil in der heissen Flüssigkeit mit rein gelber Farbe löst. Nach drei Tage langem Kochen hat sich das Oel langsam in eine krystallinische Masse verwandelt, ein Zeichen, dass die Zerlegung des Ausgangsmaterials durchgeführt worden ist.

Krystallisirt man den festen Kuchen mehrmals aus heissem Methylalkohol um, so erhält man einen rein gelben Körper in schönen Nadeln, der constant bei 127° schmilzt, und sich in seinen Reactionen als identisch mit dem von Bülow aus Acetessigester und Nitrosaminroth dargestellten Combinationsproduct der Formel



erwies. Er muss demzufolge aus dem [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester durch Abspaltung derjenigen Carboxäthylgruppe entstanden sein, welche am entferntesten von der Stickstoffmolekel liegt, oder umgekehrt ausgedrückt: Durch den Eintritt eines aromatischen Azoreses in die Molekel des Acetondicarbonsäureesters erlangt die jenem zunächstliegende Carboxylgruppe gegenüber der entfernteren in gewissem Sinne eine grössere Stabilität und Acidität, da sie, im Gegensatz zur zweiten, das mit ihr verbundene Aethyl zu halten vermag, und dadurch selbst gegen Lostrennung vom übrigen Atomcomplex geschützt ist.

0.0989 g Sbst.: 0.1870 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 19.8 ccm N (6°, 726 mm). — 0.1658 g Sbst.: 22.4 ccm N (12°, 728 mm).

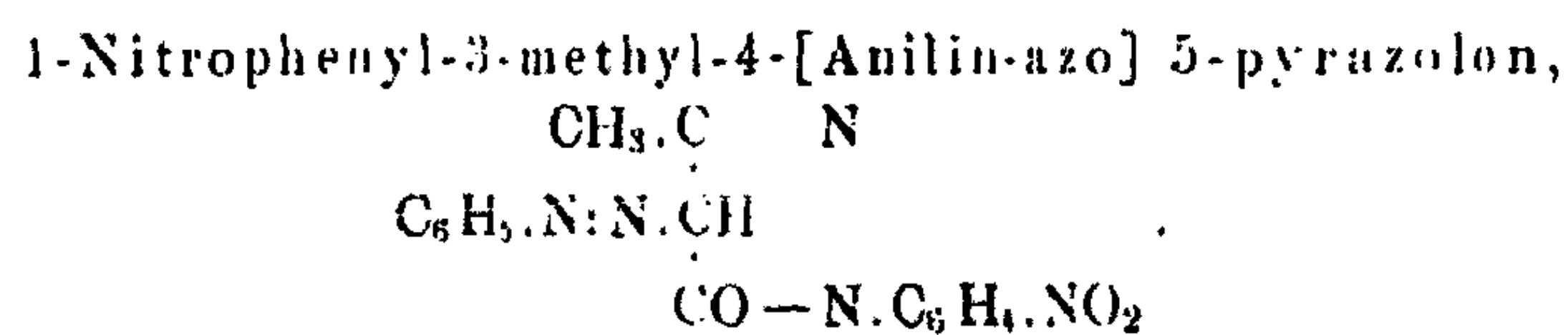
C₁₂H₁₃O₂N₃. Ber. C 51.61, H 4.66, N 15.05.

Gef. » 51.56, » 4.75, » 15.35.

Zur weiteren Identificirung des durch Kochen mit Wasser gewonnenen Spaltungsproductes wurde es in eisessigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in der Siedehitze condensirt. Aus der sich schnell orangeroth färbenden Flüssigkeit krystallisirt nach kurzer Zeit das 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon in dicken rothen Nadeln vom Schmp. 199.5° aus.

Ausserdem stellten wir aus obigem, bei 127° schmelzendem Körper durch Lösen in möglichst wenig siedendem Alkohol und Hinzufügen der 20-fachen Menge concentrirter Ammoniakflüssigkeit, das sich nach einigem Stehen in langen, gelben, haarfeinen Nadeln abscheidende [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäureamid dar. Es schmolz, aus Eisessig umkrystallisirt, bei 225—226° und lieferte bei einer Verbrennung für die Formel C₁₀H₁₀O₄N₄ stimmende Zahlen.

Durch die Herstellung dieser beiden Körper ist die Identität der durch Kochen mit Wasser aus dem [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester erhaltenen Verbindung mit dem [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigester sichergestellt.



Behufs Ermittlung des Einflusses, welchen die Stellung der Nitrogruppe auf die Eigenschaften des Körpers ausübt, wurde die dem 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon isomere Verbindung, das 1-Nitrophenyl-3-methyl-4-[Anilin-azo]-5-pyrazolon, erzeugt, eine Substanz, in der die Nitrogruppe nicht an den Azophenylrest gebunden ist, sondern an jenem C₆H₅ sitzt, welches sich direct mit dem Pyrazolonstickstoff verkettet. Man kann es erhalten durch Condensation von 1 Mol. [Anilin-azo]-acetessigester mit 1 Mol. *p*-Nitrophenylhydrazin, gelöst in der 20-fachen Menge Eisessig, indem man die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich der neue Körper in gelben Krystallnadeln aus, die, einmal aus Nitrobenzol und Eisessig umkrystallisirt, bei 249° schmelzen. In den übrigen, gebräuchlichen, organischen Solventien ist er nicht leicht löslich.

0.1029 g Sbst.: 0.2288 g CO₂. 0.0368 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 0.2238 g CO₂, 0.0370 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₃N₅. Ber. C 59.44, H 4.02.
Gef. » 58.99, 59.30, » 3.97, 4.00.

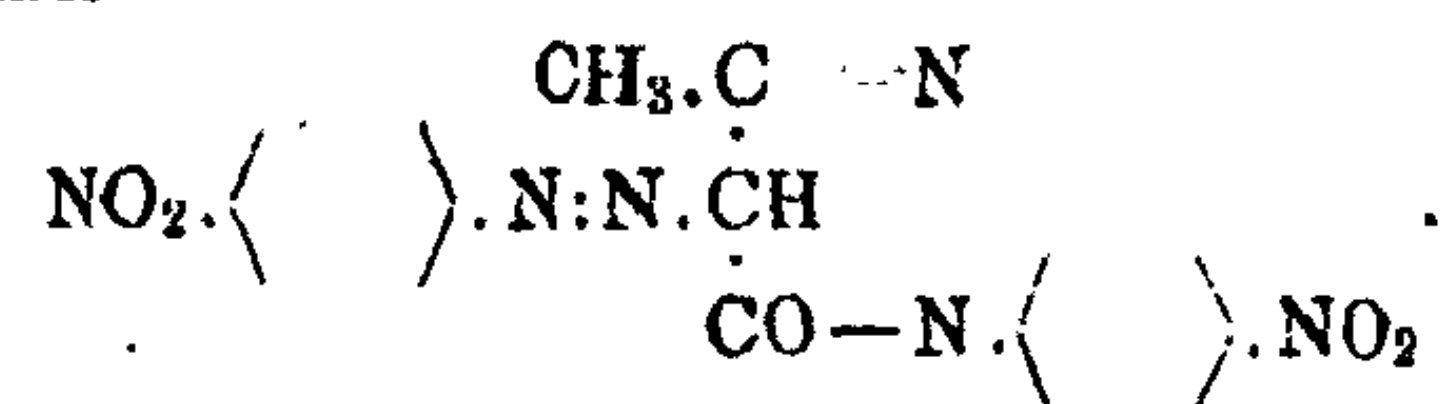
Spaltung des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäurediäthylesters mit Salzsäure.

5 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäurediäthylester wurden mit 100 ccm 10-procentiger reiner Salzsäure 4 Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Die zunächst ölige Masse geht dabei ganz allmählich in ein gelbes, feinkrystallinisches Pulver über, welches, wie die Untersuchung ergab, geringe Mengen des unveränderten Esters, dann [*p*-Nitranilin-azo]-acetessigsäure und als Hauptproduct 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon enthielt.

Um sie von einander zu trennen, kocht man zunächst den abgeseugten Rückstand schnell mit der zehnfachen Menge 80-procentigen Alkohols aus, wodurch der Ester entfernt wird. Man fällt ihn mit Wasser aus und erkennt ihn leicht an seinem Schmelzpunkt und seinem charakteristischen Verhalten gegen Natronhydrat.

Der etwas mit kaltem Wasser gewaschene Rückstand wird zunächst, um die [*p*-Nitrilanilin-azo]-acetessigsäure herauszulösen, mit der zehnfachen Menge Eisessig eine Viertelstunde am Rückflusskühler gekocht; dann filtrirt man heiss ab, wäscht das auf dem Filter verbleibende Product, das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitrilanilin-azo]-5-pyrazolon, mit siedendem Eisessig und nun mit Alkohol aus und trocknet es im Exsiccator.

Der auf diese Weise von den Beimengungen gereinigte Dinitro-körper erwies sich als vollkommen identisch mit dem von Bülow durch Verseifung des [*p*-Nitrilanilin-azo]-acetessigesters erhaltenen Product der Formel



Er ist nahezu unlöslich in fast allen gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von siedendem Nitrobenzol, aus dem er denn auch am besten umkrystallisirt wird, schmilzt bei 296°, verpufft beim schnellen Erhitzen und zeichnet sich durch besonders stark elektrische Eigenschaften aus, wodurch die exacten Wägungen von Substanz für die Analyse beträchtlich erschwert werden.

0.0935 g Subst.: 19 ccm N (17°, 740 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_6$. Ber. N 22.86. Gef. N 22.96.

Seine Constitution wurde, gemäss den im allgemeinen Theil genannten synthetischen Methoden sichergestellt. Die erhaltenen Präparate zeigen übereinstimmende, physikalische und chemische Eigenschaften.

Die folgenden Verbrennungen stammen von einem Product, welches durch Condensation von [*p*-Nitrilanilin-azo]-acetessigsäure mit *p*-Nitrophenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung gewonnen worden war.

0.1011 g Subst.: 0.1940 g CO_2 , 0.035 g H_2O . — 0.1008 g Subst.: 21.5 ccm N (22°, 737 mm). — 0.2280 g Subst.: 47 ccm N (22.8°, 737 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_6$. Ber. C 52.02, H 3.40, N 22.86.

Gef. » 52.32, » 3.74, » 22.05, 22.85.

Verseifung des [*p*-Nitrilanilin-azo]-acetondicarbonsäureesters durch Alkalien.

Löst man 10 g [*p*-Nitrilanilin-azo]-acetondicarbonsäureester in 100 ccm 96-procentigem Alkohol auf und fügt 40 ccm einer 10-pro-

centigen Kalilauge hinzu, so wird die rein gelbe Lösung sofort dunkel kirschroth. Bereits nach zweistündigem Stehen ist die ganze Flüssigkeit zu einem dichten Krystallbrei erstarrt. Man überlässt das Ganze noch 24 Stdn. sich selbst, filtrirt dann ab und wäscht den Rückstand mit Alkohol aus. Derselbe besteht aus einem Filz feiner, gelber Nadeln und stellt das Kaliumsalz einer Säure dar. In Wasser ist es leicht löslich. Versetzt man diese Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so fällt sofort jene als ein rein weisser Niederschlag aus, der abgesaugt und aus heissem Wasser umgelöst, in langen, weissen Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt bei 251° liegt.

Die »Anhydro[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonensäure«, deren empirische Formel $C_{11}H_7O_6N_3$ ist, unterscheidet sich von der [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonensäure $C_{11}H_9O_7N_3$ durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser. Sie ist, ausser in heissem Wasser, auch noch löslich in Alkohol und Eisessig, schwer oder kaum löslich in Aether, Aceton, Benzol und Ligroin.

Ihre wässrige Solution röthet blaues Lakmuspapier stark, wird durch Zusatz von Eisenchlorid röthlich-braun gefärbt und nimmt Brom auf. In concentrirter Schwefelsäure ist die Anhydrodicarbonensäure, was besonders beachtenswerth ist, vollkommen farblos löslich; Zusatz von Oxydationsmitteln ruft keine sichtbare Reaction hervor. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird Kohlensäure abgespalten.

Es wurden 12 Verbrennungen von verschiedenen Herren unseres Laboratoriums ausgeführt, die alle bestens auf die Formel $C_{11}H_7O_6N_3$ stimmen. Wir greifen ohne Wahl die folgenden heraus:

0.1400 g Sbst.: 0.2441 g CO_2 , 0.0355 g H_2O . — 0.1916 g Sbst.: 0.3350 g CO_2 , 0.0465 g H_2O . — 0.1845 g Sbst.: 18.4 ccm N (13.5° , 720 mm). — 0.1065 g Sbst.: 14.8 ccm N (16° , 727 mm).

$C_{11}H_7O_6N_3$. Ber. C 47.6, H 2.5, N 15.2.
Gef. » 47.56, 47.48, » 2.83, 2.71, » 15.27, 15.48.

Eine Titration, ausgeführt mit einer Natronlösung, von welcher 460.1 ccm gleich 100 ccm normal waren, ergab, dass 0.2014 g Sbst. 6.63 ccm dieser Lauge verbrauchen, was bei einem Molekulargewicht von 277 dem Werthe 1982 anstatt 2000 als Anhydrodicarbonensäure entspricht oder aber auf Procente umgerechnet:

$C_{11}H_7O_6N_3Na_2$. Ber. Na 14.3. Gef. Na 14.2.

Saures Ammoniumsalz der »Anhydro[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonensäure.

5 g Säure wurden in absolutem Alkohol gelöst, concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzugefügt und ganz gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit setzen sich weisse, derbe Krystalle ab, die bei 275° schmelzen. Ausbeute 4 g. Das Ammoniumsalz ist in Wasser leicht löslich. Mit Hülfe dieser Lösung konnten durch doppelte Umsetzung

die meist schön krystallisirenden Salze einiger alkalischer Erden und Schwermetalle, wie z. B. das Baryum-, Silber-, Kupfer- und Eisen-Salz, gewonnen werden.

$C_{11}H_{10}O_6N_4$. Ber. C 44.9, H 3.4, N 19.2.
Gef. » 44.77, » 3.20, » 19.43, 19.21.

Phenylhydrazin und Anhydro[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure.

Ganz besonders wichtig für die Constitutionsbestimmung der Anhydro-[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure erschien es, ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin zu untersuchen, um zu sehen, ob die Ketogruppe des ursprünglichen Acetondicarbonsäurediäthylesters noch im Atomcomplex vorhanden sei oder nicht. Die Condensation der Componenten in essigsaurer Lösung führte zu keinem greifbaren Resultat. Dann wurden 1.3 g Säure in absolutem Alkohol gelöst, 10 Tropfen Phenylhydrazin hinzugegeben, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und, da nach 1-stündigem Stehen sich nichts abgeschieden hatte, etwas eingedampft. Nach 24 Stdn. hatten sich weisse, zu Warzen vereinigte Nadeln ausgeschieden, die umkrystallisirt bei 210° schmolzen. Die neue Verbindung ist kein Hydrazon und kein Hydrazid, da sie die Bülow'sche Reaction nicht giebt, sondern das Phenylhydrazinsalz der weissen Säure, denn sie reducirt Fehling'sche Lösung bereits in der Kälte und lässt, nachdem man sie mit ganz verdünnter Natronlauge erwärmt hat, auf Zusatz überschüssiger Salzsäure die Anhydrosäure aus der Lösung fallen, die durch ihren Schmp. 251° charakterisirt wurde. Eine Stickstoffbestimmung ergänzte die Reactionen:

0.0970 g Sbst.: 16.4 ccm N (20°, 733 mm).

$C_{17}H_{15}O_6N_5$. Ber. N 18.2. Gef. N 18.66.

Saures Silbersalz der Anhydrosäure.

Versetzt man die wässrige Lösung des oben beschriebenen, sauren Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung, so fällt das entsprechende saure Silbersalz in feinen, kleinen, weissen Nadelchen aus, die sich an Licht und Luft leicht schwärzen. Sie sind schwer löslich in siedendem Wasser.

0.2029 g Sbst.: 0.0736 g Ag. — 0.2405 g Sbst.: 0.0894 g Ag.

$C_{11}H_6O_6N_3$. Ag. Ber. Ag 28.07. Gef. Ag 27.2, 27.9.

Anhydro-[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäuremonoäthylester.

2.0 g der »Dicarbonsäure« wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, zwölf Stunden lang sich selbst überlassen und dann in 500 ccm einer zehnpromcentigen

Kochsalzlösung, welche von aussen stark abgekühlt worden war, gegossen. Alsbald schieden sich feine weisse Nadeln aus, die abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen und aus verdünntem (80-procentigem) Alkohol umkrystallisirt, bei 180° schmolzen. Der Ester ist wenig löslich in heissem Wasser, langsam in Natriumcarbonat und verdünnter Atzlauge.

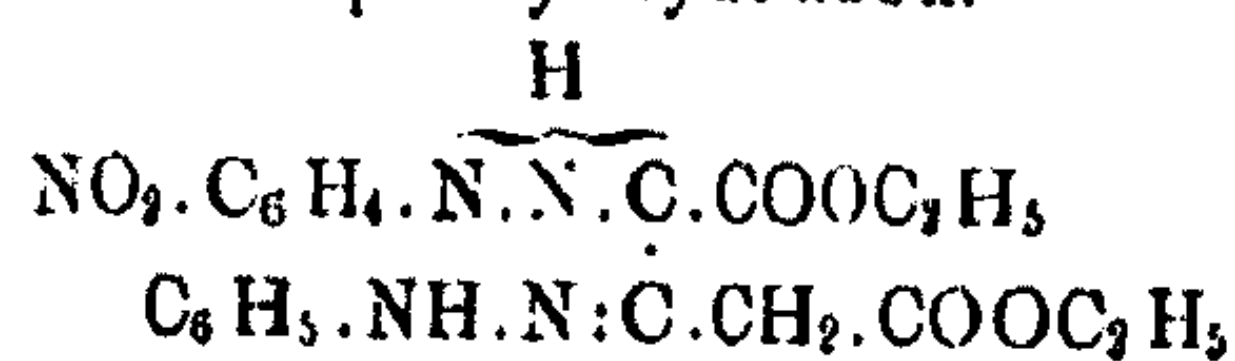
0.1052 g Sbst.: 0.2970 g CO₂, 0.0325 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₆N₃. Ber. C 51.14, H 3.60.

Gef. » 51.07, » 3.42.

Condensation des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureesters mit Phenylhydrazin.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureester-phenylhydrazon.



Das Hydrazon lässt sich nur schwer in analysenreinem Zustande gewinnen, da es unter Alkoholabspaltung besonders leicht, wie das im theoretischen Theil dieser Arbeit des Näheren aus einander gesetzt worden ist, in die zwei möglichen stellungsisomeren Pyrazolonderivate übergeht. Am besten erhält man es, wenn man die alkoholischen Lösungen des [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureesters mit der berechneten Menge Phenylhydrazin ohne irgend welchen weiteren Zusatz mischt und achtundvierzig Stunden lang in der Kälte stehen lässt. Nach dieser Zeit haben sich derbe, rothe Krystalle vom Schmp. 160° abgeschieden.

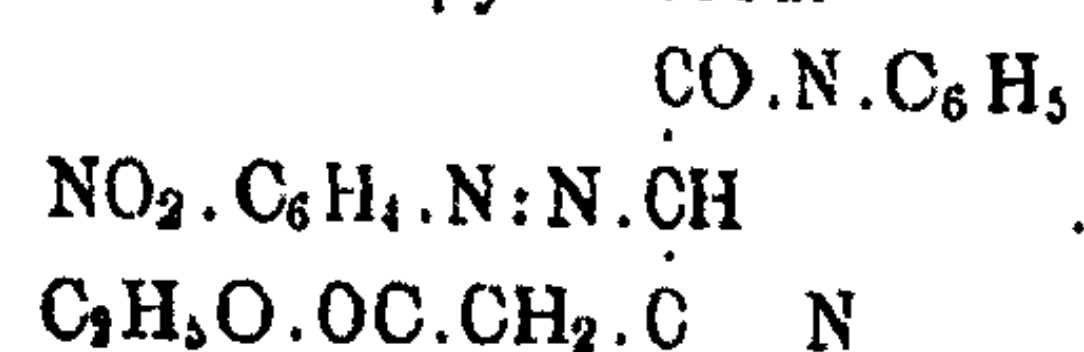
Das Hydrazon unterscheidet sich von dem ähnlich aussehenden rothen Pyrazolon, dem 1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon vor allem durch den Schmelzpunkt und seine rein bläulich-rothe Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure, während die des anderen Körpers orangeroth ist.

0.0880 g Sbst.: 0.1840 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 0.0790 g Sbst.: 10.75 ccm N (12°, 758 mm). — 0.1040 g Sbst.: 14.75 ccm N (10°, 750 mm).

C₂₁H₂₃O₆N₅. Ber. C 57.13, H 5.21, N 15.87.

Gef. » 57.02, » 5.17, » 16.01, 15.80.

1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon.



5 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureester wurden in rein alkoholischer Lösung mit 2 g Phenylhydrazin solange am Rückfluss-

kühler gekocht, bis das Pyrazolon sich in schönen, derben, rothen Krystallen abschied, die sofort heiss von der Mutterlauge abgesaugt werden müssen, da aus ihr beim Erkalten, neben einer weiteren Portion des rothen Körpers, sich auch noch reichliche Mengen des isomeren gelben 1-Phenyl-3-essigester[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolons abscheiden.

Die in der Ueberschrift genannte Verbindung schmilzt bei 189°, ist so gut wie unlöslich in heissem Wasser und Ligroin, nicht besonders löslich in Alkohol und Aether, wird dagegen gut aufgenommen von Eisessig, Benzol und Chloroform und kann aus den Lösungen der beiden letztgenannten Solventien durch Ligroinzusatz wieder krystallinisch abgeschieden werden. Concentrirte reine Schwefelsäure löst sie mit orangerother Farbe, die durch Kaliumbichromat vorübergehend blaugrün wird; auch von verdünnter Natronlauge wird sie gelöst und kann aus ihr durch Einleiten von Kohlensäure wieder abgeschieden werden, ein Verhalten, welches darauf schliessen lässt, dass die Methylengruppe des Acetondicarbonsäureester-Restes auch hier noch befähigt ist, als schwache Säure zu fungiren.

0.1293 g Sbst.: 0.2730 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.1195 g Sbst.: 0.2529 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.1613 g Sbst.: 0.3380 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1371 g Sbst.: 21.8 ccm N (17°, 740 mm). — 0.1035 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 742 mm).

C₁₇H₁₃O₃N₅.

Ber. C 57.72, H 4.30, N 17.62.

Gef. » 57.58, 57.71, 57.45, » 4.65, 4.52, 4.13, » 17.95, 17.94.

1-Phenyl-3-essigsäure-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon,

CO.N.C₆H₅

NO₂.C₆H₄.N:N.CH

HOOC.CH.C = N

3.0 g 1-Phenyl-3-essigsäureester-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon, suspendirt in Alkohol, werden mit überschüssigem Alkali versetzt und zehn Minuten lang gekocht. Nachdem dann die klare Lösung mit Salzsäure übersättigt worden ist, und man von event. ausgefallenem Chlorkalium abfiltrirt hat, lässt man langsam erkalten und erhält so die Pyrazolonessigsäure in Form gut ausgebildeter, gelblich-rother, gezählter Nadeln, die bei 196° unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen. Sie sind löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform.

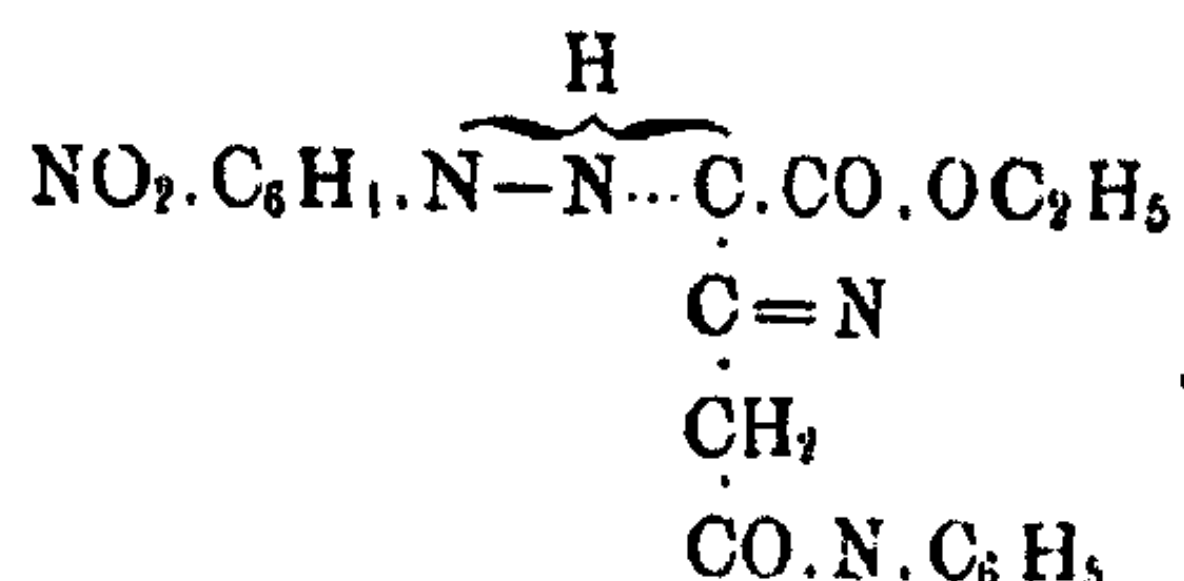
0.1030 g Sbst.: 0.2090 g CO₂, 0.0347 g H₂O. — 0.0873 g Sbst.: 0.1780 g CO₂, 0.0283 g H₂O. — 0.1076 g Sbst.: 18.7 ccm N (17°, 734 mm).

C₁₇H₁₃O₃N₅. Ber. C 55.58, H 3.54, N 19.07.

Gef. » 55.39, 55.60, » 3.74, 3.67, » 19.89.

Erhitzt man 1-Phenyl-3-essigsäure-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon auf eine Temperatur, die etwas über 196° liegt, so geht die Säure unter Abspaltung von Kohlensäure in einen Körper über, der sich reinigen liess dadurch, dass er in verdünntem Alkali aufgenommen wurde und aus seiner orangefarbenen alkalischen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt werden konnte. Aus Essigsäure umkrystallisirt, schmolz er scharf bei 199.5° und zeigte sich auch in seinen sonstigen Reactionen als vollkommen übereinstimmend mit dem von Bülow¹⁾ aus Nitrosaminroth und Acetessigester erhaltenen und seiner Constitution nach bekannten 1-Phenyl-3-methyl-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolon, sodass durch die Zurückführung des 1-Phenyl-3-essigsäureäthylester-4-[*p*-Nitranilin-azo]-5-pyrazolons auf diesen Körper der Mechanismus der Reactionswirkung von Phenylhydrazin auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonensäure festgestellt worden ist.

1-Phenyl-3-[*p*-nitranilin-azo]-essigsäureester-5-pyrazolon,



5 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester und 2 g Phenylhydrazin werden in 40 ccm Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich ein dichter, gelber Krystallbrei ausgeschieden hat, der aus einem Gemenge der beiden isomeren Pyrazolone besteht. Da sich beide durch Krystallisation schlecht trennen lassen, so wurde eine mechanische Trennung vorgenommen, indem man den Brei mit 80-procentigem Alkohol aufschlemmte. Der rothe, specifisch schwerere Körper setzt sich zu Boden, während der gelbe in dem in Bewegung gehaltenen Alkohol suspendirt bleibt und von jenem abgossen werden kann.

1-Phenyl-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-pyrazolon, aus Eisessig umkrystallisirt, kommt in feinen, gelben Nadeln heraus, welche bei 224° unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in heissem Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, gut in Eisessig und Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure und ebenso kalte verdünnte Natronlauge nehmen die Substanz leicht mit gelbrother Farbe auf; aus der alkalischen Lösung wird sie durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt, ein Beweis, dass nicht Carboxyl-

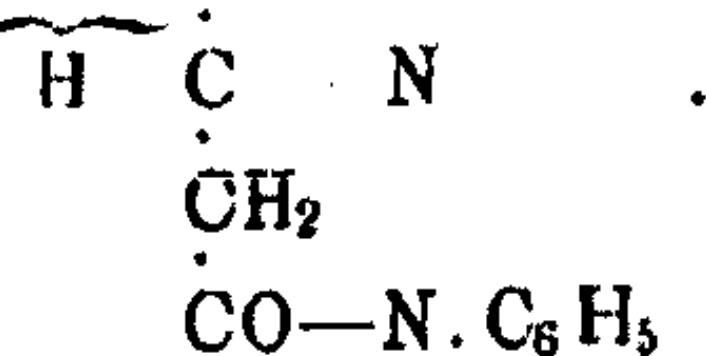
¹⁾ Diese Berichte 31 3128 (1898).

gruppen, sondern anderweitig saure Wasserstoffatome Natrium aufgenommen und mit ihm lockere Salze gebildet haben.

0.1195 g Sbst.: 0.2529 g CO₂, 0.04864 g H₂O. — 0.1371 g Sbst.: 21.8 ccm N (17°, 740 mm).

C₁₉H₁₇O₅N₃. Ber. C 57.72, H 4.30, N 17.62.
Gef. » 57.71, » 4.52, » 17.95.

1-Phenyl-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäure-5-pyrazolon,
NO₂.C₆H₄.N.N.C.COOH



Versetzt man die dieser Säure entsprechende alkoholische Suspension des Esters mit überschüssigem Aetzalkali, so erfolgt beim Erwärmen glatte Lösung. Erhitzt man dann wenige Minuten zum Sieden, bezw. so lange, bis eine Probe, mit Kohlensäure übersättigt, keine organische Substanz ausfallen lässt, und fügt überschüssige verdünnte Salzsäure hinzu, so entsteht ein grünlicher Niederschlag, der aus heissem Eisessig in grünen, derben, kurzen Nadeln krystallisiert. Sie schmelzen bei 205° unter Zersetzung.

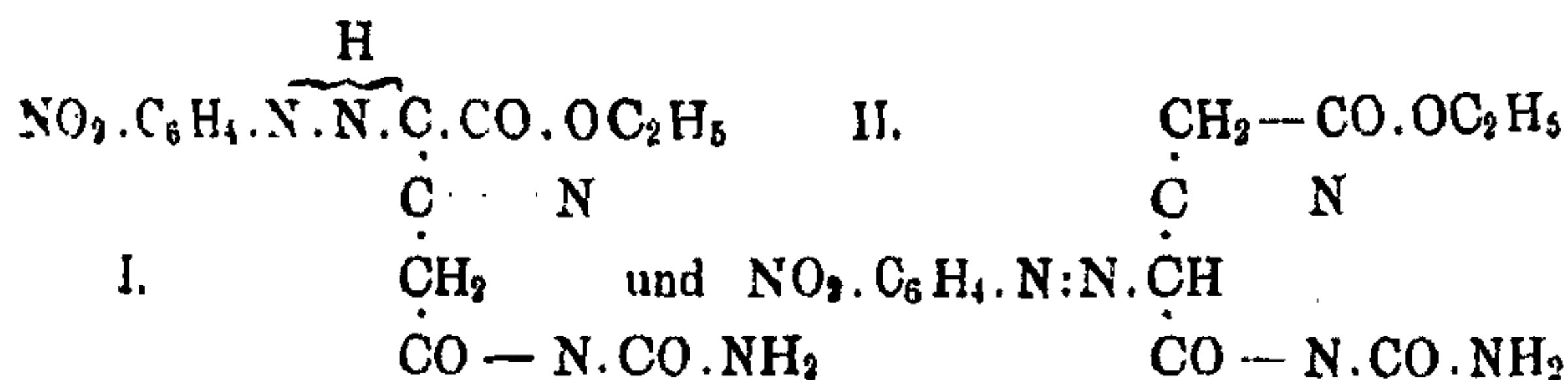
1-Phenyl-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäure-5-pyrazolon ist löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Soda und sehr verdünnter Natronlauge. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit gelber Farbe auf; Kaliumbichromat macht die Lösung rothbraun.

0.1077 g Sbst.: 19 ccm N (20°, 734 mm).

C₁₇H₁₃O₅N₃. Ber. N 19.07. Gef. N 19.38.

Einwirkung von Semicarbazid auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureäthylester.

Wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäure zwei isomere Pyrazolone, ein gelbes und ein rothes, entstehen, so sollten sich auch durch Semicarbazid unter Abspaltung von Wasser und Alkohol die Verbindungen



bilden. Nach Analogie jener Verbindungen müsste No. I gelb, No. II rothorange gefärbt sein. Es ist uns zunächst indessen nur gelungen, den gelben Körper, das

1-Carbamido-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-
5-pyrazolon

zu fassen. Man stellt ihn dar, indem man 6 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureester in 300 ccm Alkohol löst, 2 g Semicarbazidchlorhydrat in 40 ccm Wasser hinzufügt und die Lösung zwei Stunden am Rückflusskühler kocht, wobei sich gelbe Krystallblättchen abscheiden. Wenn man sie heiss abfiltrirt und dann die Mutterlauge nochmals einige Zeit im Sieden erhält, so kann man eine zweite Portion des Condensationsproductes erhalten.

Die Gesamtausbeute an reiner Substanz beträgt 7 g.

1-Carbamido-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-pyrazolon schmilzt bei 214–215°, ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester, leicht löslich aber in Aceton und siedendem Eisessig, aus welchem letzterem es am besten umkrystallisirt wird. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Substanz mit gelber Farbe auf, Bichromatzusatz macht die Lösung zeisiggrün.

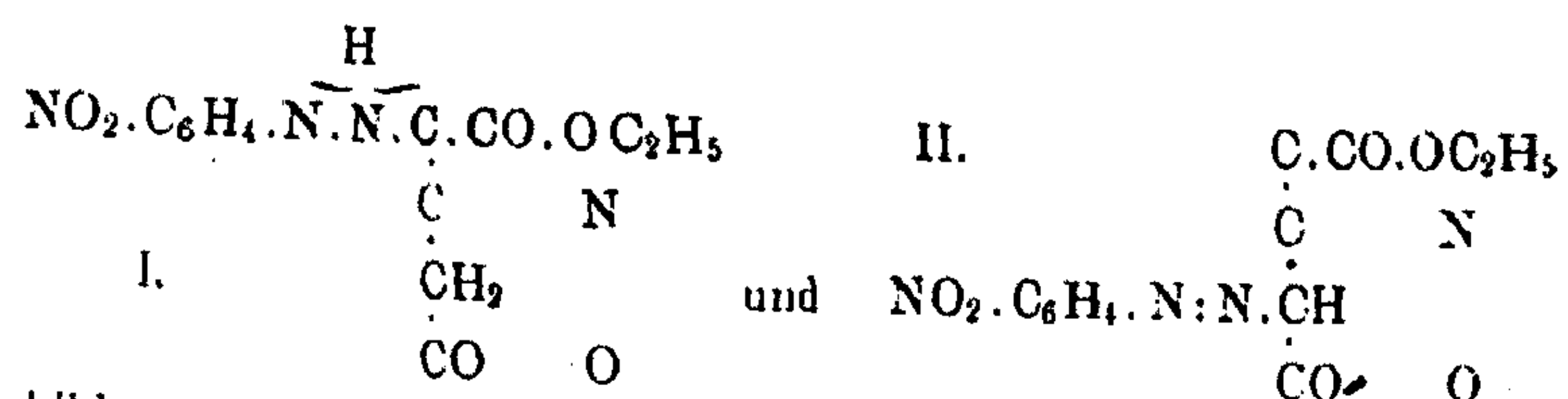
0.0975 g Sbst.: 0.1655 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.0530 g Sbst.: 0.0990 g CO₂, 0.0190 g H₂O. — 0.0907 g Sbst.: 19.5 ccm N (18°, 743 mm).

C₁₄H₁₄O₆N₆. Ber. C 46.40, H 3.86, N 23.20.

Gef. » 46.28, 46.31, » 3.93, 3.98, » 23.13.

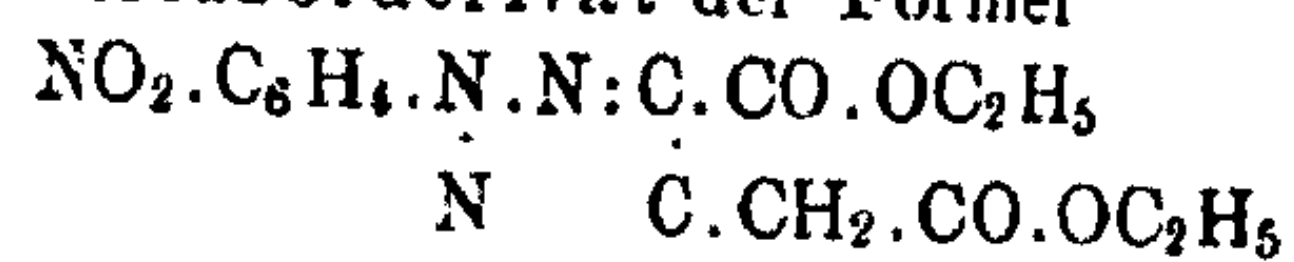
Einwirkung von Hydroxylamin auf [*p*-Nitranilin-azo]-
acetondicarbon säureäthylester.

Lässt man Hydroxylamin auf das Combinationsproduct von *p*-Nitrodiazoniumchlorid und Acetondicarbon säureester einwirken, so muss als erstes Condensationsresultat das normale [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureesteroxim entstehen, und aus ihm werden sich, den vorangehenden Fällen entsprechend, unter Alkoholaustritt die Isoxazolone:



bilden.

Wie bei der Einwirkung von Semicarbazid auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureester nur das 1-Carbamido-3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-pyrazolon gefasst werden konnte, so wurde auch hier aus dem Oxim nur das entsprechende 3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-isoxazon gewonnen, neben einem Körper, der höchst wahrscheinlich als Osotriazolderivat der Formel



anzusehen ist. Ueber ihn und analoge Verbindungen soll besonders berichtet werden.

[*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureester oxim.

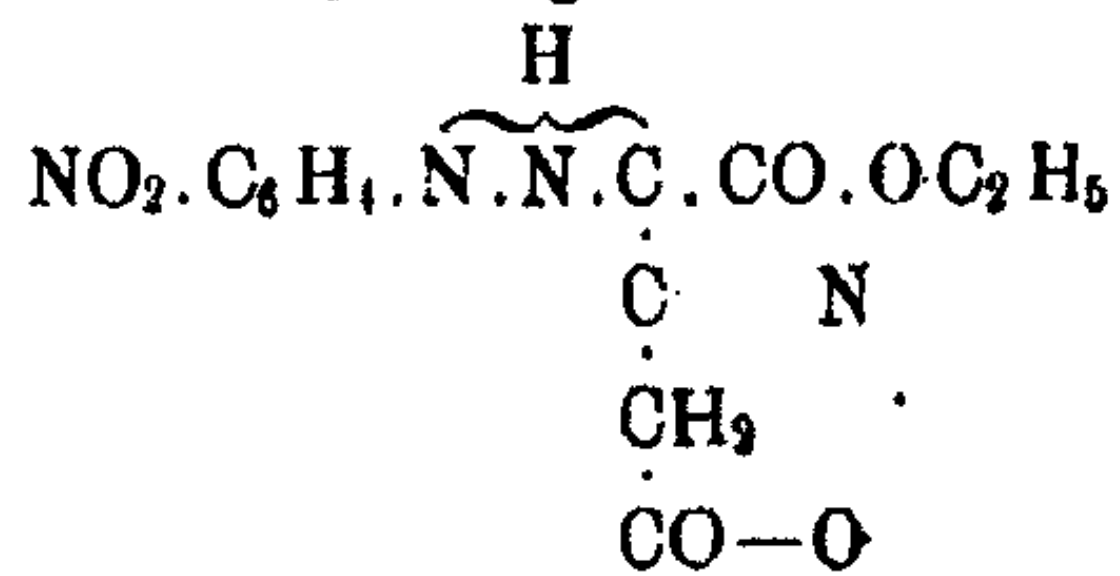
3 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureester werden in 50 cem gewöhnlichem Alkohol gelöst, die Solution auf ca. 60° abgekühlt und nun die 20-procentige Lösung von 0.6 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzugefügt. Nach halbstündigem Stehen scheidet sich das Oxim in langen, feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 160° aus. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und gut löslich in siedendem Eisessig, wobei es indessen gerne in das Isoxazolon übergeht. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Oxim mit gelber Farbe auf, Kaliumbichromatzusatz ändert die Nüance nicht wesentlich.

0.0908 g Sbst.: 0.1630 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 0.1265 g Sbst.: 17.2 cem N (20°, 741 mm). — 0.0945 g Sbst.: 13.4 cem N (23.5°, 733 mm).

C₁₅H₁₈O₇N₄. Ber. C 49.18, H 4.91, N 15.3.

Gef. » 48.95, » 5.01, » 15.15, 15.33.

3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-isoxazolon.



5 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureester werden in 50 cem Alkohol gelöst und zur siedenden Flüssigkeit 0.6 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in wenig Wasser, hinzugegeben. Das Gemisch lässt man zwei Stunden lang am Rückflusskühler kochen, wobei sich das Isoxazolon in sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 162—163° schmelzen. Ausbeute 2 g.

3-[*p*-Nitranilin-azo]-essigsäureester-5-isoxazolon ist in Wasser nur wenig, viel besser löslich aber in Aceton, Benzol und Eisessig. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelbgrüner, von verdünnter Natronlauge mit rothgelber Farbe aufgenommen. In letzterem Falle tritt schnell Verseifung ein, da durch Essigsäurezusatz nichts, wohl aber durch Salzsäure Fällung erfolgt.

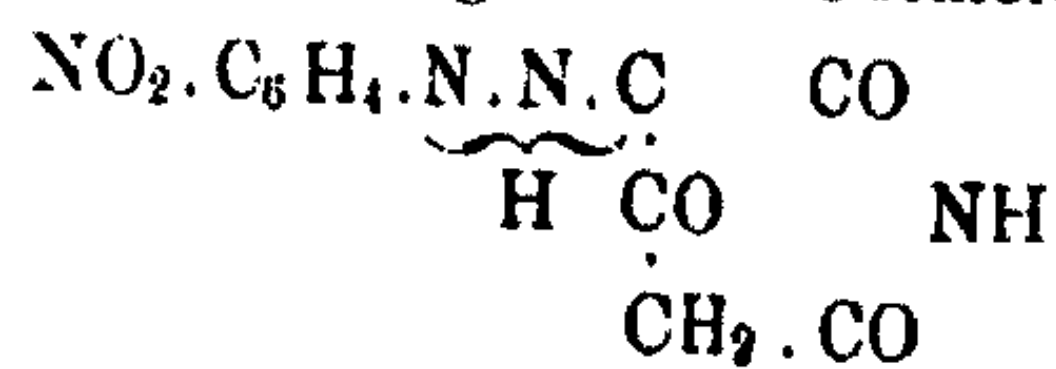
C₁₃H₁₂O₆N₄. Ber. N 17.50. Gef. N 17.45.

Einwirkung von Ammoniak

auf [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbon säureäthylester.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Kuppelungsproduct entstehen in reichlicher Menge ein rothbrauner und in Nebenreaction ein weisser, in schönen Nadeln vom Schmp. 296° krystallisirender Körper, über den wir uns besondere Untersuchung vorbehalten. Die

dem ersteren zukommende Bruttoformel $C_{11}H_8O_5N_4$ dürfte unseren vorläufigen Untersuchungen zufolge in das Formelbild



aufzulösen sein, wonach die Verbindung als β -[*p*-Nitranilin-azo]- γ -keto-glutarimid anzusehen wäre. Sie spaltet dieser Auffassung entsprechend beim Kochen mit Aetzalkalien Ammoniak ab und liefert unter geeigneten Bedingungen ein Hydrazon.

β -[*p*-Nitranilin-azo]- γ -keto-glutarimid.

5 g [*p*-Nitranilin-azo]-acetondicarbonsäureester werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst. Fügt man 50 ccm concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzu, so nimmt die Lösung sofort eine tief rothbraune Farbe an, und nach 2–3 Stdn. beginnt die Ausscheidung eines rothen Körpers. Nach eintägigem Stehen, oder wenn sich der Niederschlag nicht mehr vermehrt, trennt man ihn durch Absaugen von der Mutterlauge. Die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkalien und aus diesen Lösungen durch geringen Ueberschuss von Säure wieder fällbar. Aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt, erhält man sie in feinen, orangegelben Nadeln, die in Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin schwer oder unlöslich sind. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit gelber Farbe auf.

$C_{11}H_8O_5N_4$. Ber. C 47,8, H 2,9, N 20,3,
Gef. » 47,98, 47,37, » 2,87, 2,85, » 20,35, 20,4.

Das Phenylhydrazon der Verbindung $C_{11}H_8O_5N_4$ entsteht, wenn man Letztere in Eisessig löst und die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzufügt. Erhitzt man die Flüssigkeit unter Rückfluss zum Sieden, so scheidet sich nach und nach ein krystallinischer, brauner Körper ab, dessen Menge beim Erkalten der Lösung zunimmt. Er schmilzt bei 175° , ist schwer löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, so gut wie unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Von Natronlauge wird er orangegelb aufgenommen.

$C_{17}H_{14}O_4N_6$. Ber. N 22,9. Gef. N 22,65.

Die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die Verbindungsproducte von Diazoniumverbindungen und Acetondicarbonsäureester soll für sich untersucht werden, da neben den [Ar-azo]anhydroacetondicarbonsäuremonoäthylestern noch andere wohlcharakterisirte Verbindungen entstehen.

18. H. Bruhns: Ueber das Dichloracetobrenzcatechin und das Dichloracetopyrogallol.

[Aus dem Laboratorium des Prof. Nencki in Petersburg.]

Eingegangen am 7. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Während die Phenole mit den Fettsäuren, unter Anwendung von Condensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Phosphoroxychlorid oder Chlorzink, sich leicht zu Ketonen vereinigen, ist dies bei den chlor- resp. brom-substituirten Fettsäuren nichtimmer der Fall.

Wie schon Nencki und seine Mitarbeiter nachgewiesen haben, verbinden sich von den Phenolen nur zwei mit den halogensubstituirten Säuren, nämlich das Brenzcatechin und das Pyrogallol, als Phenole mit benachbarten Hydroxylgruppen. Was die anderen Phenole anbetrifft, so bilden sie entweder harzartige Farbstoffe oder treten überhaupt nicht in Reaction.

Da bis jetzt nur mit den monohalogen-substituirten Fettsäuren Versuche angestellt worden sind und auch Ketone mit den beiden obengenannten Phenolen erhalten werden, so war es interessant zu erfahren, wie sich die Phenole den di- resp. tri-halogen-substituirten Fettsäuren gegenüber verhalten würden.

Meine Versuche beziehen sich nun auf das Verhalten der Phenole gegenüber der Dichloressigsäure und der Trichloressigsäure, und kann ich gleich hier schon erwähnen, dass bei den weiteren Versuchen ebenfalls nur das Brenzcatechin und das Pyrogallol in Betracht kommen, da auch hier die übrigen Phenole mit der Dichloressigsäure entweder Farbstoffe bildeten oder auch nicht in Reaction traten. Ebenso führten die Versuche mit der Trichloressigsäure zu keinen Resultaten, da sich die Säure beim Erwärmen zerlegte und nicht in Reaction trat.

Was die Condensationsmittel anbetrifft, so stellte ich meine Versuche sowohl mit Chlorzink, als auch mit Phosphoroxychlorid an. Während beim Pyrogallol mit beiden wasserentziehenden Mitteln die Versuche zu positiven Resultaten führten, konnte ich mit Brenzcatechin nur bei Gegenwart von Chlorzink Ketonbildung erzielen. Bei Anwendung von Phosphoroxychlorid konnte ich dagegen trotz mehrfacher Versuche kein Keton, sondern nur unverändertes Brenzcatechin isoliren. Ueberhaupt geht aus allen Versuchen hervor, dass die beiden Phenole viel schwerer mit der Dichloressigsäure als mit der Monochloressigsäure in Reaction treten. So konnte ich, trotz vielfach variirter Versuche, beim Pyrogallol ein Keton zu höchstens 25 pCt. der theoretischen Menge erzielen, beim Brenzcatechin sogar nur bis 12 pCt.; auch habe ich eine solche Ausbeute nur dann erhalten, wenn ich mit

kleinen Portionen arbeitete, wie z. B. 10–15 g Pyrogallol resp. Brenzcatechin, bei grösseren Mengen verharzte der grösste Theil. Das Verhältniss, bei welchem ich die besten Resultate erzielte, war: 1 Theil Phenol, $1\frac{1}{2}$ Theile Dichloressigsäure und $1\frac{1}{2}$ Theile Chlorzink. Bei allen anderen Verhältnissen war die Ausbeute eine geringere.

Dichloracetobrenzcatechin.

Um das Dichlorproduct darzustellen, nahm ich 10 g Brenzcatechin, 15 g Dichloressigsäure und 15 g Chlorzink und erwärmte sie in einem trocknen Kolben auf dem Drahtnetze. Die Flüssigkeit nahm allmählich eine rosa Färbung an, und wurde, je höher die Temperatur stieg, um so dunkler und dickflüssiger. Bei etwa 145° fängt die Reaction an. Man erwärmt bis 150° so lange, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet und keine Salzsäure mehr entweicht. Die Temperatur darf hierbei nicht über 150° steigen. Die noch warme Flüssigkeit wird mit Wasser versetzt und bei ca. 50° mit Benzol ausgeschüttelt. Von der Benzollösung wird der grösste Theil abdestillirt und der Rest verdunsten gelassen. Es hinterblieb eine syrupartige, dunkelbraune Flüssigkeit, aus der auch beim Einengen keine Krystalle resultirten. Um nun die Verbindung zu erhalten, kann man entweder noch einmal, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Benzol ausschütteln oder die verdünnte Flüssigkeit im Dampfstrom destilliren, wobei sich die mit übergegangene Dichloressigsäure verflüchtigt. Die restirende Flüssigkeit wird noch eingeengt, wobei sich allmählich Krystalle ausscheiden. Die erhaltenen Krystalle, nochmals aus Benzol umkrystallisirt, gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1920 g Sbst. (mit Bleichromat verbrannt): 0.3082 g CO_2 , 0.0524 g H_2O .
— 0.1676 g Sbst.: 0.2687 g CO_2 , 0.0446 g H_2O . — 0.2789 g Sbst.: 0.3623 g AgCl .

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$. Ber. C 43.43, H 2.71, Cl 32.12.
Gef. » 43.77, 43.72, » 3.03, 2.95, » 32.13.

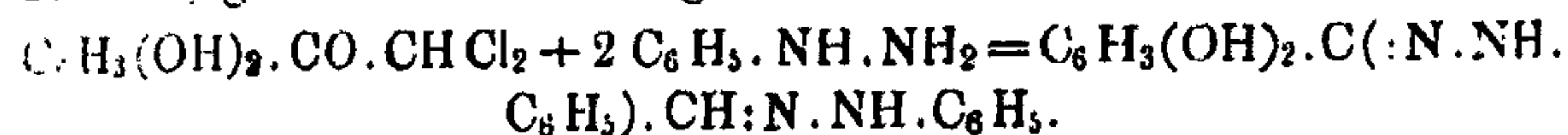
Das Dichloracetobrenzcatechin, wie ich diesen Körper aus weiter unten anzuführenden Gründen nennen werde, krystallisirt in prismatischen Blättchen und schmilzt bei 112° . Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, etwas weniger leicht in Benzol. Von Alkalien wird es schnell unter Braunfärbung zersetzt. Ammoniak giebt schon mit Spuren der Substanz eine kaffeebraune Färbung. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung grün, auf Zusatz von Soda roth. In trockenem Zustand zerstäubt, irritirt es die Schleimhäute, doch in geringerem Maasse als das Monochlorproduct. Dasselbe gilt auch von dem weiter unten beschriebenen Dichloracetopyrogallol.

Dass das von mir erhaltene Product auch wirklich das gesuchte Keton ist, geht schon daraus hervor, dass dieser Körper, gleich wie die anderen Oxyketone mit Hydroxylen in der ortho-Stellung, ge-

leizte Baumwolle anfärbt, und zwar die Thonerdebeize hellgelb, die Eisenbeize graugrün.

Ein weiterer Beweis für die Ketonnatur dieses Körpers ist sein Verhalten gegen Phenylhydrazin und Semicarbazid.

Um das Phenylhydrazon darzustellen, löste ich das Keton in Wasser auf und setzte ca. die 4-fache Menge Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung hinzu. Nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen scheiden sich schon in der Wärme und mehr noch beim Erkalten der Lösung seiden-glänzende, gelbe Krystallnadeln ab. Die abfiltrirten Krystalle werden am besten aus 50-proc. Methylalkohol umkrystallisirt. Wie die Elementaranalyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Krystalle ergab, sind hier zwei Moleküle Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser und Salzsäure in das Molekül des Ketons eingetreten, gemäss der Gleichung:



0.1235 g Sbst.: 0.3150 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.2156 g Sbst.: 30.2 ccm N (18.9°, 761.5 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 69.36, H 5.20, N 16.18.

Gef. » 69.55, » 5.54, » 16.20.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 153°. Es löst sich leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, sowie in Aether. An der Luft zersetzt es sich allmählich unter Grünfärbung.

Um das Verhalten des Semicarbazids zu Dichloracetobrenz- catechin kennen zu lernen, löste ich Letzteres in wenig Alkohol auf und setzte eine alkoholische Lösung von Semicarbazid hinzu. Letztere bereitete ich mir, indem ich das salzsaure Semicarbazid, in wenig Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat versetzte und nach dem Erkalten vom abgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirte. Das Gemisch liess ich bei Zimmertemperatur stehen. Nach circa 24 Stunden wurde die Flüssigkeit dunkler und nach 3 Tagen schieden sich aus derselben allmählich Krystalle ab. Nachdem ich das Gemisch noch einige Tage stehen gelassen hatte, filtrirte ich ab, presste die Krystalle zwischen Fliesspapier und trocknete sie über Schwefelsäure.

0.2059 g Sbst.: 0.2744 g CO_2 , 0.0805 g H_2O . — 0.2084 g Sbst.: 50.6 ccm N (16.3°, 741.5 mm). — 0.2000 g Sbst.: 46 ccm N (12°, 759.4 mm).

Die Substanz war chlorhaltig und schmolz bei 215—217°. Die erhaltenen Zahlen entsprechen annähernd der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_6 \cdot \text{HCl}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_6 \cdot \text{HCl}$. Ber. C 37.91, H 4.11, N 26.58.

Gef. » 36.34, » 4.34, » 27.65, 27.63.

Da ich nun Kohlenstoff zu wenig, Stickstoff dagegen zu viel erhalten hatte, versuchte ich, die Substanz zu reinigen, dass sie mit unverändertem Semicarbazid verunreinigt wäre. Durch Auflösen in viel heissem Wasser, wobei sie sich beim Erkalten sehr

langsam in prismatischen Blättchen ausschied, gelang es mir, die Substanz umzukrystallisiren. Diese Krystalle waren aber chlorfrei und gaben, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Analyse nunmehr folgende Zahlen:

0.1676 g Sbst.: 0.2490 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1274 g Sbst.: 31 ccm N (14.8°, 750.9 mm).

Diese Zahlen stimmen überein mit der Formel C₁₀H₁₂O₄N₆ + H₂O.

C₁₀H₁₂O₄N₆ + H₂O. Ber. C 40.26, H 4.69, N 28.18.

Gef. » 40.54, » 4.71, » 28.30.

In der That verloren die Krystalle, bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet, ein Molekül Wasser, und das trockne Präparat ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

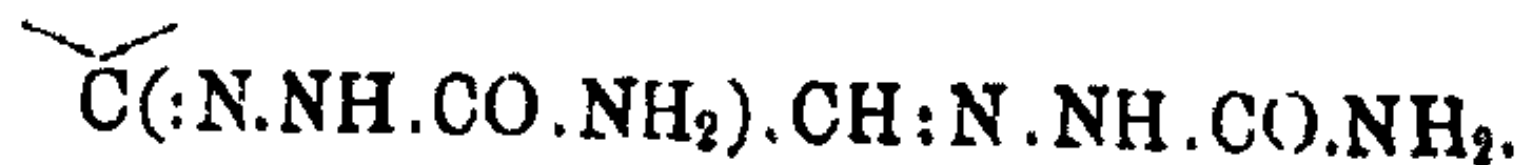
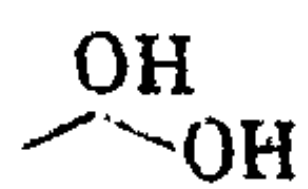
0.1165 g Sbst.: 0.1842 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1128 g Sbst.: 29 ccm N (15°, 757.5 mm).

C₁₀H₁₂O₄N₆. Ber. C 42.85, H 4.28, N 30.00.

Gef. » 43.11, » 4.59, » 30.10.

Hieraus geht nun klar hervor, dass das Molekül Wasser als Krystallwasser gebunden war.

Somit wirkt das Semicarbazid auf gleiche Weise, wie das Phenylhydrazin auf das Dichloracetobrenzcatechin ein, und die Constitution des Körpers C₁₀H₁₂O₄N₆ ist daher folgende:



Auch hier sind also 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Wasser ausgetreten.

Das Semicarbazon ist beständiger als das Phenylhydrazon und als das gechlorte Keton, speciell den Alkalien gegenüber. Wie aus der Darstellung hervorgeht, bildet das Semicarbazon mit Salzsäure ein wenig beständiges Salz, das schon durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Die wässrige Lösung ist neutral. In kaltem Wasser löst es sich schwer, etwas leichter in kochendem. In Aethyl- und Methyl-Alkohol ist es ebenfalls schwer löslich. Kalilauge färbt eine Lösung des Semicarbazons rothbraun, Ammoniak gelbroth, welche Farbe ganz allmählich etwas dunkler wird. Durch Barytwasser wird die Lösung gelb gefärbt, jedoch ohne nachzudunkeln. Das reine Semicarbazon schmilzt unter Zersetzung bei 222—223°.

Dichloracetopyrogallol.

Um das Dichlorgallacetophenon zu erhalten, erhitze ich in einem Kolben auch hier 1 Theil Pyrogallol, 1½ Theile Dichloressigsäure und 1½ Theile Chlorzink auf dem Drahtnetze, bis keine Gasentwicklung mehr stattfand und keine Salzsäure mehr entwich. Zu der noch

heissen Flüssigkeit setzte ich Wasser hinzu und schüttelte mit Benzol aus. Von der Benzollösung wurde der grösste Theil überdestillirt und der Rest in einer Abdampfschale verdunstet. Im Gegensatz zum Brenzcatechin erhält man hier gleich nach dem Verdunsten der ersten Benzolausschüttelung Krystalle. Nur wenn zu wenig Wasser zugesetzt wurde, erhält man auch hier eine syrupartige Flüssigkeit, aus der sich aber nach kurzer Zeit ein Theil der Substanz krystallinisch ausscheidet. Die erhaltene Substanz, aus Benzol oder aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, ergab bei den Analysen folgende Zahlen:

0.1533 g Sbst.: 0.2300 g CO_2 , 0.0398 g H_2O . — 0.1632 g Sbst.: 0.2450 g CO_2 , 0.0436 g H_2O . — 0.2470 g Sbst.: 0.3702 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.2592 g Sbst.: 0.3148 g AgCl.

Diese Analysen wurden mit einem Product ausgeführt, welches mit Hülfe von Chlorzink dargestellt war, doch entsteht die gleiche Substanz, wenn auch mit etwas geringerer Ausbeute, wenn als Condensationsmittel Phosphoroxychlorid angewendet wird. Den Analysen entspricht die Formel des Dichlorgallacetophenons, wie aus folgender Zusammensetzung ersichtlich ist:

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$. Ber. C 40.50, H 2.53, Cl 29.95.
Gef. » 40.87, 40.93, 40.91, » 2.77, 2.96, 2.88, » 30.01.

Das Dichlorgallacetophenon krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen rhombischen Säulen, aus Aether erscheinen dieselben zu Drusen vereint. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 165—166°. Es ist leicht löslich in kochendem, wenig löslich in kaltem Wasser, weswegen es sich leicht aus Wasser reinigen lässt. In Aether, Alkohol, Benzol und Amylalkohol löst es sich recht leicht, schwer in Chloroform. Gebeizte Baumwolle wird ebenfalls beim Erwärmen mit der wässrigen Lösung angefärbt. Eisenbeize grauschwarz-schwarz, Thonerde gelb, doch schwächer als durch das Monochlorgallacetophenon, Chromerde grünlich. Fixe Alkalien färben die Lösung an der Luft bald dunkel, Kalkwasser und Barytwasser gelb, Ammoniak zuerst orange, dann schnell in rothbraun übergehend. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung olivengrün, auf Zusatz von Soda bräunlich.

Um das Phenylhydrazon zu erhalten, löste ich das Keton in Wasser auf und setzte ca. die 4-fache äquivalente Menge Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung hinzu. Schon beim Zusatz, des Letzteren zu der noch etwas warmen Lösung des Ketons, noch mehr beim Kochen, schieden sich gelbe Krystalle ab. Ein längeres Aufkochen, wie es beim Brenzcatechin erforderlich war, ist hier nicht nöthig. Nach dem Erkalten liess ich das Gemisch noch einen Tag stehen und filtrirte dann ab, reinigte das erhaltene Product durch Umkrystallisation aus reinem Methylalkohol und trocknete es im Exsiccator über Schwefelsäure.

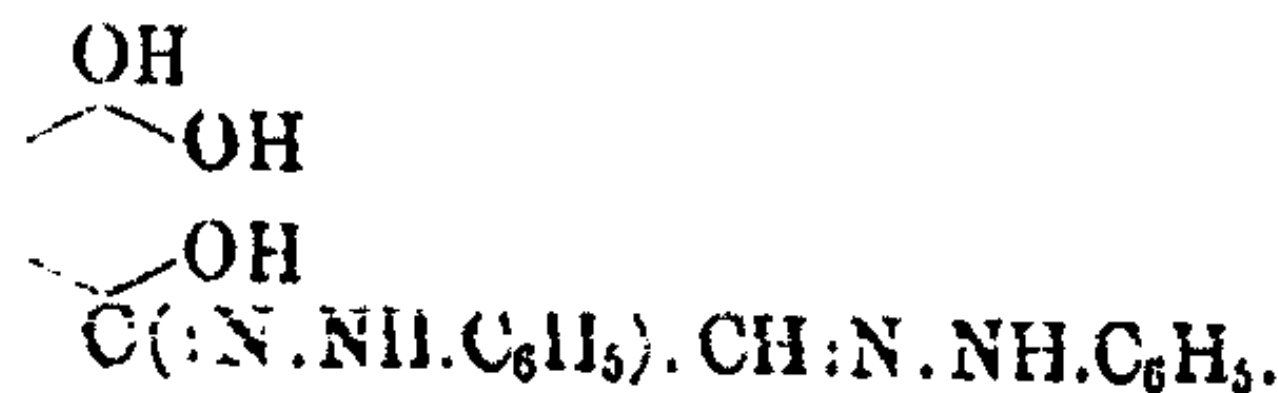
0.2254 g Sbst.: 0.5562 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 15.8 ccm N (16.5°, 753 mm).

C₂₀H₁₈O₃N₄. Ber. C 66.29, H 4.97, N 15.48.

Gef. » 66.41, » 5.29, » 15.77.

Dieses Phenylhydrazon krystallisirt aus Methylalkohol in Nadeln und schmilzt bei 235°. In Alkohol, Aether, Benzol und Aceton ist es leicht löslich, Wasser scheidet es aus seinen Lösungen ab. Es sind also auch hier wie beim Brenzcatechin 2 Mol. Phenylhydrazin in Reaction getreten, unter Austritt von 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Wasser.

Die Structurformel dieses Hydrazons wäre demnach:



Mit Semicarbazid, Hydrazin und Hydroxylamin konnte ich dagegen trotz vielfach variirter Versuche keine krystallinische Verbindung aus dem Dichloracetopyrogallol erhalten. Es entstanden entweder harzige Producte oder das Keton blieb unverändert.

Von reiner concentrirter Schwefelsäure wird das Dichlorgallacetophenon mit schön rother Farbe gelöst. Durch Zusatz von nur wenig Wasser und Abkühlen auf 0° scheiden sich daraus Krystalle ab, die sich aber schon durch geringen Ueberschuss von Wasser sofort wieder auflösen. Da allem Anscheine nach hier eine Sulfosäure entstanden war, so suchte ich daraus die entstandene Säure in Form eines Salzes abzuscheiden. Sehr geeignet hierfür erwies sich eine 20–30-procentige Natriumacetatlösung, indem nach Zusatz der Letzteren die Lösung alsbald zu einem Brei von gelben glänzenden Nadeln erstarrte. Die abfiltrirten, mit wenig Wasser nachgewaschenen und zwischen Fließpapier abgepressten Krystalle erwiesen sich als wenig beständig; beim Trocknen zersetzten sie sich unter Grünfärbung und Abspaltung von Chlor. Ich habe daher die nur kurze Zeit zwischen Fließpapier getrockneten Krystalle analysirt und erhielt Zahlen, welche dem Natriumsalze einer Disulfosäure des Dichlorgallacetophenons entsprechen.

C₂H₄Cl₂O₄(SO₃Na)₂. Ber. Cl 16.09, S 14.51, Na 10.48.

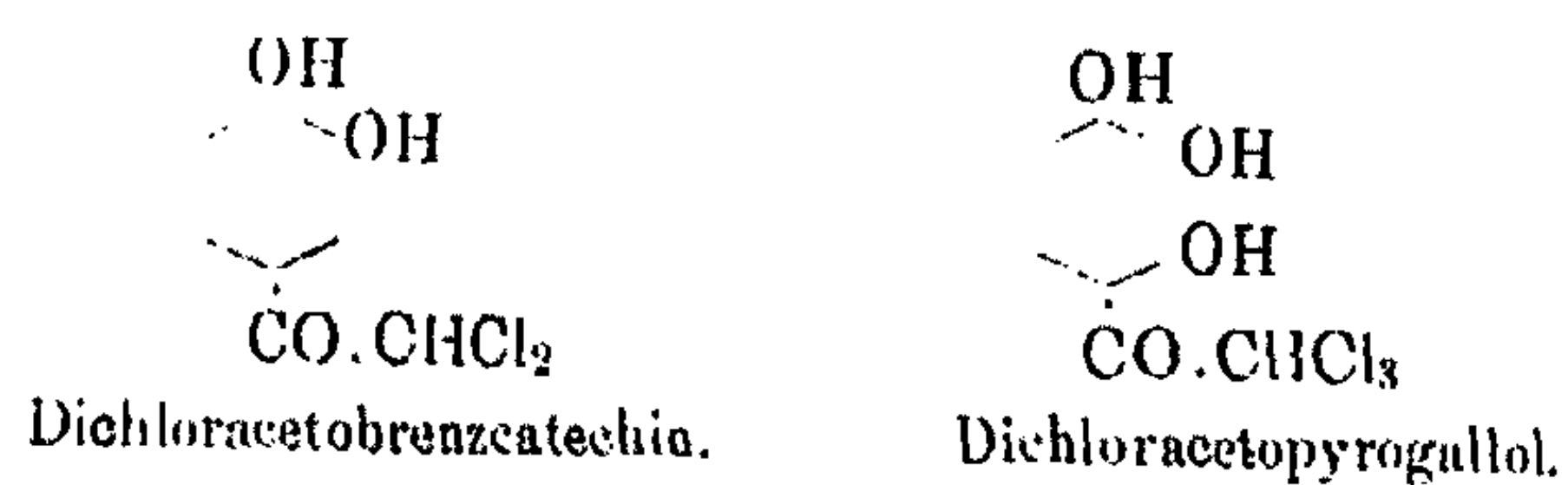
Gef. « 15.73, » 14.81, 14.71, » 10.48.

Bei Zusatz verschiedener Metallsalze zur Lösung des Ketons entstanden amorphe Niederschläge. Bleisalze gaben einen orangefarbenen Niederschlag, der sich beim Kochen bräunte, Kupfersalze einen olivgrünen, Zinksalze einen orangefarbenen Niederschlag, der sich ebenfalls beim Kochen bräunte, Silbersalze einen dunkelgrünen Niederschlag. Ich habe diese Metallverbindungen, da sie nach vorläufigen Versuchen Gemische mit verschiedenem Metallgehalte waren, nicht weiter untersucht.

Was die Constitution der beiden gechlorten Ketone betrifft, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass die Dichloressigsäure sowohl im Breuzcatechin, als auch im Pyrogallol das gleiche Wasserstoffatom wie die Monochloressigsäure ersetzt.

Wie schon Nencki in diesen Berichten 27, 2737 [1894] mitgeteilt hat, geben das Gallacetophenon, das Chlorgallacetophenon und das Gallobenzophenon, sowie die Pyrogallolcarbonsäure in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst mit Spuren von Salpetersäure charakteristische violette Färbungen. Das Dichlorgallacetophenon, in gleicher Weise behandelt, zeigte die Reaction etwas schwächer, indem die schwefelsaure Lösung nach Zusatz von Salpetersäure im ersten Augenblick farblos ist und erst nach wenigen Minuten eine schön violette Färbung annimmt. Das Dichloracetobrenzcatechin, in gleicher Weise behandelt, zeigt diese Reaction nicht.

Die Constitution der beiden gechlorten Ketone kann man daher durch folgende Structurformeln veranschaulichen:

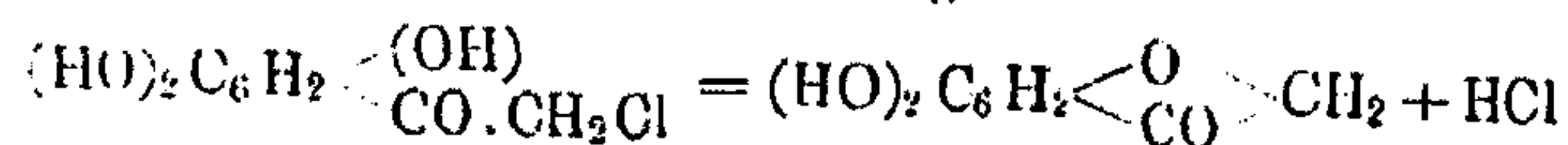


14. H. Bruhns: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die gechlorten Oxyketone.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Nencki in Petersburg.]

Eingegangen am 7. Januar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Bei der Beschreibung des Monochlorgallacetophenons wurde von Nencki angegeben, dass dasselbe schon beim Aufkochen seiner Lösung mit Calciumcarbonat unter Abspaltung von Salzsäure in das Anhydroglykopyrogallol nach der Gleichung:



übergeht.

Monochloracetobrenzcatechin giebt keine derartige Anhydroverbindung, offenbar weil in diesem Keton der sauren chlorhaltigen Gruppe kein Hydroxyl benachbart ist. Versuche, in den beiden Monochlorketonen das Chlor durch Hydroxyl mittels Alkalien zu ersetzen, haben, wie mir Prof. Nencki mittheilte, nicht das gewünschte Re-

sultat ergeben. Nach der Patentschrift von Cassella in Frankfurt a. M.¹⁾ dagegen soll bei der Einwirkung von verdünnten Alkalien auf Chlorgallacetophenon Gallacetophenonalkohol entstehen. Um diesen Widerspruch aufzuklären, habe ich die Einwirkung der Alkalien auf die gechlorten Oxyketone einer erneuten Prüfung unterworfen.

Da die Alkalihydroxyde bei Luftzutritt unter Braunfärbung zersetzend auf die Ketone einwirken, so führte ich alle meine Versuche im verschlossenen Kolben im Wasserstoffstrom durch, und erst nachdem aus dem Kolben die Luft durch Wasserstoff völlig verdrängt worden war, liess ich mittels Scheidetrichter die Alkalilauge zu der Ketonlösung hinzufliessen. Zuerst untersuchte ich die Einwirkung von Kalihydrat, resp. versuchte, das Chlor durch die Hydroxylgruppe des Kalihydrats zu ersetzen.

Im ersten Versuche setzte ich zur wässrigen Chlorgallacetophenonlösung das sechsfache Aequivalent Kalihydrat in 5-procentiger Lösung hinzu und erwärmte kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Std. liess ich Salzsäure bis zur sauren Reaction zufließen. Der Uebergang von der alkalischen zur sauren Reaction ist sichtbar, insofern, als sich die Lösung des Ketons bei Zusatz von Kali gelb färbt, nach Zusatz aber von Salzsäure allmählig rothbraun wird. Nach dem Erkalten schüttelte ich mit Aether aus, destillirte den grössten Theil des Aethers ab und liess aus einer Abdampfschale den Rest verdunsten. Hierbei resultirten Krystalle, die aber unter dem Mikroskop nicht einheitlich waren. Um die verschiedenen Producte zu trennen, digerirte ich sie mit absolutem Alkohol, wobei sich ein Theil leicht löste, der andere in kaltem Alkohol nur schwer löslich war. Diesen Umstand benutzte ich zur Trennung und digerirte mehrmals mit kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung verdunstete ich auf dem Wasserbade und krystallisirte den Rückstand aus Wasser um. Den in Alkohol schwer löslichen Theil reinigte ich durch Umkrystallisiren aus Wasser. Beide Producte waren chlorfrei und reizten nicht mehr die Schleimhäute. Der in Alkohol leicht lösliche Theil schied sich in Blättchen aus, während der in Alkohol schwer lösliche Theil prismatische kleine Krystalle bildete. Bei den Analysen erhielt ich folgende Resultate: Der in Alkohol leicht lösliche Theil lieferte folgende Zahlen:

0.1094 g Subst.: 0.2306 g CO₂, 0.0594 g H₂O.

Diese Substanz schmolz bei 168° gleich wie das Gallacetophenon. Aus dem Schmelzpunkt und aus den Analysen ergibt sich, dass es das Gallacetophenon ist. Die Reaction ist hier so vor sich gegangen, dass das Chlor durch ein Wasserstoffatom ersetzt worden ist.

C₈H₇O₄. Ber. C 57.14, H 4.76.
Gef. » 57.48, » 5.11.

¹⁾ Diese Berichte 29. 1191 [1896].



Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung der in Alkohol schwer löslichen Substanz ergab folgende Zahlen:

0.1924 g Subst.: 0.4077 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

Die Substanz schmolz bei 224°. Hier stimmt alles mit den Zahlen für Anhydroglykopyrogallol überein.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.83, H 3.61.

Gef. • 57.79, • 3.58.

Wie bei der Einwirkung von Calciumcarbonat ist aus dem Chlorgallacetophenon das Anhydroproduct entstanden. Andere Producte, ausser diesen beiden, habe ich nicht erhalten. Da nun bei diesem Versuche das Chlor allerdings ausgetreten war, an seine Stelle aber keine Hydroxylgruppe trat, und ich annahm, dass die Einwirkung, weil in der Wärme, vielleicht zu energisch war, so wiederholte ich den Versuch in der Kälte. Das hierbei erhaltene Product erwies sich aber als chlorhaltig und war bei näherer Untersuchung unverändertes Monochloracetopyrogallol. Auch bei meinen weiteren Versuchen, bei welchen ich längere und kürzere Zeit erwärmte, erhielt ich immer nur die beiden, schon oben genannten Producte. Auch als ich ceteris paribus statt Kalihydrat Barythydrat angewendet hatte, erhielt ich das gleiche Resultat wie mit Kali. Somit konnte ich die Angabe in der Patentschrift von Cassella nicht bestätigen.

Ich versuchte auch die Alkalien durch frisch gefälltes Bleioxyd zu ersetzen und kochte das Keton kürzere und längere Zeit mit dem Bleioxyd. Auch hier trat eine Reaction ein; ich erhielt das Anhydroglykopyrogallol, aber nur dieses allein. Hieraus und aus meinen Versuchen mit Kali- und Baryt-Hydrat, die ich im Wasserstoffstrome unternahm, geht hervor, dass bei Einwirkung von Alkalien auch nur das Anhydroglykopyrogallol gebildet wird, und die Bildung des Gallacetophenons nur auf die Einwirkung des Wasserstoffes zurückzuführen ist. Auch beim Erwärmen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 200° im Verlaufe von 6 Stdn. gelang es mir nicht, den Alkohol zu erhalten, sondern nur das Anhydroglykopyrogallol.

Ebenso stellte ich dann Versuche mit dem Chloracetobrenzcatechin an. Bei der Behandlung mit Kalihydrat und Barythydrat verharzte das Keton, ebenso beim Erwärmen auf 200° mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Beim Kochen dagegen mit frisch gefälltem Bleioxyd resultirte unverändertes Chlorketon.

Was nun die Einwirkung von Alkalien auf die Dichlorketone anbetrifft, so wirken sie darauf, bei Zutritt von Luft, ebenso oxydirend, wie auf die Monochlorketone.

Die Versuche führte ich daher bei Luftabschluss aus, unter denselben Verhältnissen, wie mit den Monochlorketonen. Beim Zusatz von Salzsäure schied sich reichlich Harz aus, das chlorhaltig und

nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Als das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt wurde, hinterliess es ebenfalls einen harzigen Rückstand. Auch durch Behandlung mit Bleioxyd und Silberoxyd konnte ich aus dem Dichlorgallacetophenon kein chlorfreies krystallinisches Product erhalten. Nach Entfernen des Silbers mit Schwefelwasserstoff habe ich das Filtrat eingeeengt und mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Benzols hinterblieb ein geringer krystallinischer Rückstand, der sich bei der Untersuchung als unverändertes Dichlorgallacetophenon erwies.

Zum Schluss will ich noch über eine Verbindung des Semicarbazids mit Monochloracetobrenzcatechin kurz berichten.

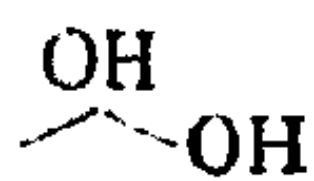
In der bei der Darstellung des Semicarbazons des Dichlorketons angegebenen Weise brachte ich das Semicarbazid und das Monochlorketon in Reaction. Nach 8-tägigem Stehenlassen verdunstete ich die alkoholische Flüssigkeit und krystallisirte den Rückstand aus Wasser um. Die erhaltenen Krystalle, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt, gaben folgende Zahlen:

0.1130 g Sbst.: 0.1994 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1340 g Sbst.: 20.4 ccm N (7.2°, 768.1 mm).

C₉H₁₁O₁N₃. Ber. C 48.00, H 4.85, N 18.66.
Gef. » 48.10, » 4.97, » 18.83.

Die Substanz schmilzt bei 187° und krystallisirt in Nadeln. Sie ist leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser. Löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Die entsprechende Structurformel wäre folgende:



Es ist hier also nur das Chlor des Ketons unter Austritt von 1 Molekül Salzsäure in Reaction getreten.

15. D. Lawrow: Ueber die Spaltungsproducte des Oxyhämoglobins des Pferdes.

[Aus dem Laboratorium von Prof. M. v. Nencki in St. Petersburg.]

(Eingegangen am 28. December 1900.)

Das Oxyhämoglobin des Pferdes liefert bei seiner Spaltung ca. 94 pCt. Eiweiss¹⁾. Dieses Eiweiss, das Globin, ist nach den Angaben von Schulz ein Histon²⁾. Eine schärfere Charakterisirung der Histone gegenüber anderen Eiweisskörpern ist im Wesentlichen von dem Studium ihrer Spaltungsproducte zu erwarten. Für das Histon, und zwar für das Histon der Leucocyten, ist von A. Kossel gezeigt worden, dass es ungefähr 40 pCt. Stickstoff in Form von Hexonbasen enthält³⁾. Nach meinen Bestimmungen liefert das Histon der Leucocyten bei der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure alle drei Hexonbasen, und zwar 25 pCt. seines Gewichtes⁴⁾.

Angesichts der Angaben von W. Hausmann, nach welchen das Globin (des Pferdes) ca. 29 pCt. Stickstoff als Diaminostickstoff enthält⁵⁾, war es wünschenswerth, Spaltungsproducte dieses Histons, und zwar zunächst die Hexonbasen, kennen zu lernen. Ich benutzte hierfür das Oxyhämoglobin des Pferdes, theilweise einmal umkrystallisirt (ca. 70 g), theilweise zweimal umkrystallisirt (ca. 247 g). Das bei 100–105° getrocknete Oxyhämoglobin wurde durch 72-stündiges Kochen mit Salzsäure und Zusatz von Zinn gespalten. Auf 317 g Substanz kamen 60 g Zinn und 2 L. 20-procentige Salzsäure. Nach der Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff wurde die Lösung der Zersetzungsproducte durch Phosphorwolframsäure gefällt. Der abgesaugte, dreimal sorgfältig ausgewaschene Niederschlag wurde bei 60–65° durch Barytwasser zerlegt. Das Barytphosphorwolframat wurde dreimal mit heissem Wasser extrahirt und durch die vereinigten Filtrate Kohlensäure hindurch geleitet. Der Gehalt der nach Abdampfen und Filtriren gewonnenen Lösung an organischen Substanzen betrug 60–65.3 g; daneben waren 1.75 g anorganische Substanzen vorhanden.

Es geht hieraus hervor, dass die Quantität der bei Zersetzung des Pferdeglobins durch Salzsäure entstehenden Hexonbasen, resp. basischen Producte, ungefähr 20.3 pCt. vom Gewichte des Globins beträgt.

¹⁾ D. Lawrow, Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 343–349.

²⁾ Schulz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 24, 449–481.

³⁾ Fr. Müller, Deutsche med. Wochenschr. 1899, 13.

⁴⁾ Lawrow, Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 388–398.

⁵⁾ W. Hausmann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 29, 136–145.

Eine vorläufige Untersuchung der besprochenen wässrigen Lösung ergab, dass sie alle drei Hexonbasen, und zwar Histidin, Arginin und Lysin, enthielt. Die zwei erstgenannten Basen wurden von der letzten durch Silbernitrat und Aetzbaryt und von einander durch Silbernitrat und Ammoniak, und zwar als Silberverbindungen, getrennt.

Die Basen wurden in krystallinischem Zustande, und zwar das Histidin als Dichlorhydrat, das Arginin als Argininkupfernitrat und das Lysin als Pikrat, dargestellt.

Ich werde demnächst an anderem Orte ausführlich über meine Versuche berichten und die relativen Quantitäten der erhaltenen Basen angeben.

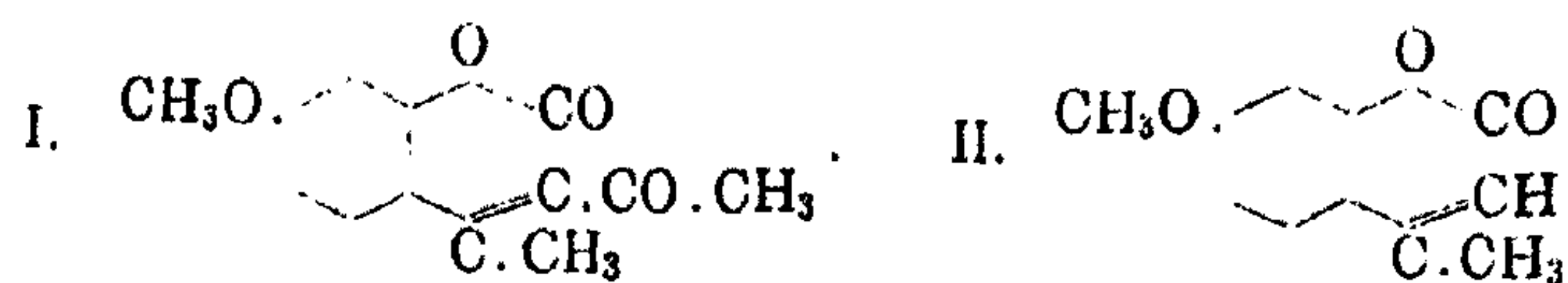
16. St. v. Kostanecki und A. Rózycki: Ueber eine Bildungsweise von Chromoderivaten.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Im Jahre 1892 haben Nagai¹⁾ und Tahara²⁾ über Condensationsproducte berichtet, die aus Resacetophenonmonomethyläther (Paeonol) bezw. aus Resacetophenon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat entstehen.

Aus Paeonol hat Nagai zwei isomere Condensationsproducte von der Formel $C_{13}H_{17}O_4$ erhalten, die er Dehydrodiacetylpaenol und Isodehydrodiacetylpaenol nennt.

Das Isodehydrodiacetylpaenol sprach Tahara als α -Acetyl- β -Methylumbelliferonmethyläther (I) an, da beim Stehen der alkoholischen Lösung dieser Verbindung mit Ammoniak unter Abspaltung der Acetylgruppe β -Methylumbelliferonmethyläther (II) entstand.

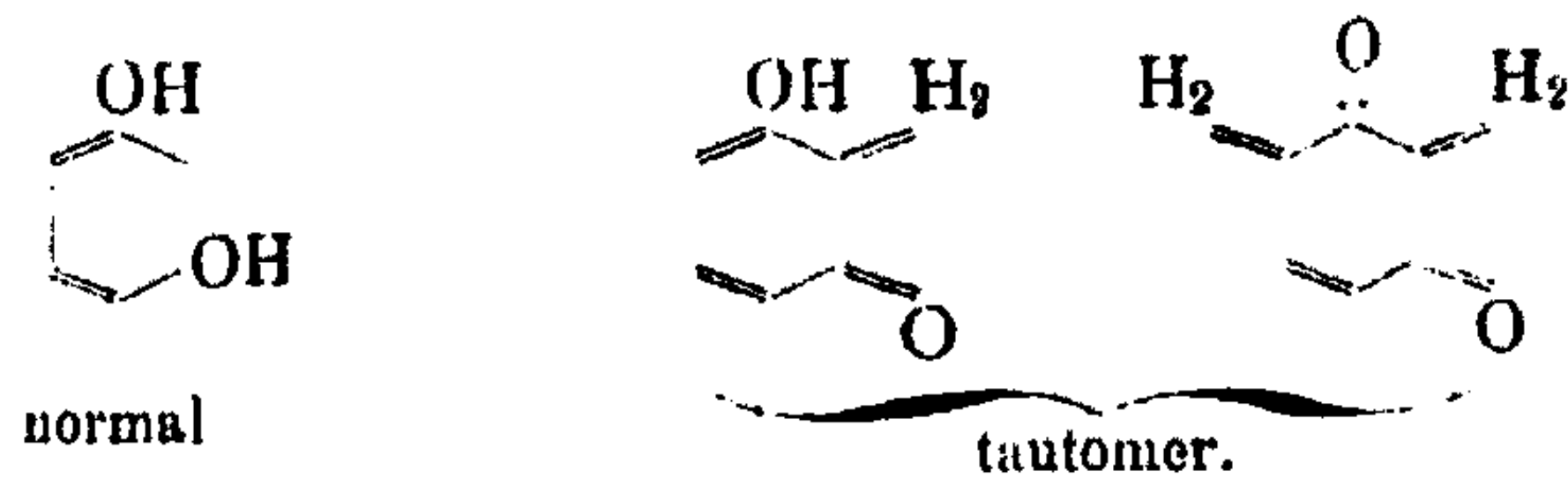


Entsprechend der Bildung des α -Acetyl- β -Methylumbelliferonmethyläthers aus Paeonol hat Tahara auch aus Resacetophenon eine geringe Menge von Acetyl- β -Methylumbelliferon als Nebenproduct erhalten, aus welchem durch Verseifung β -Methylumbelliferon selbst gewonnen wurde. Um diese Perkin'sche Reaction zu erzielen, muss man aber das Gemenge von Resacetophenon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat längere Zeit stark kochen. Bei nur etwa dreistündigem Erhitzen resultirt dagegen fast ausschliesslich das Acetyldehydrodiacetyl-

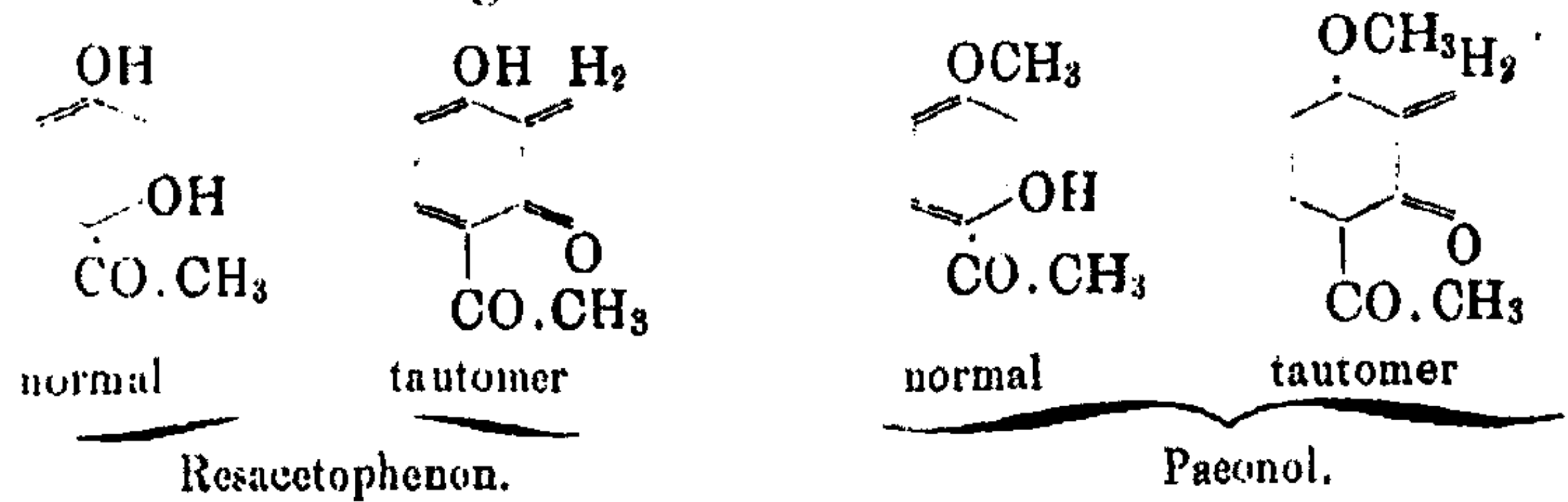
¹⁾ Diese Berichte 25, 1284 [1892]. ²⁾ Diese Berichte 25, 1292 [1892].

resacetophenon, welches dem aus dem Paeonol entstehenden Dehydrodiacetylpaëonol entspricht.

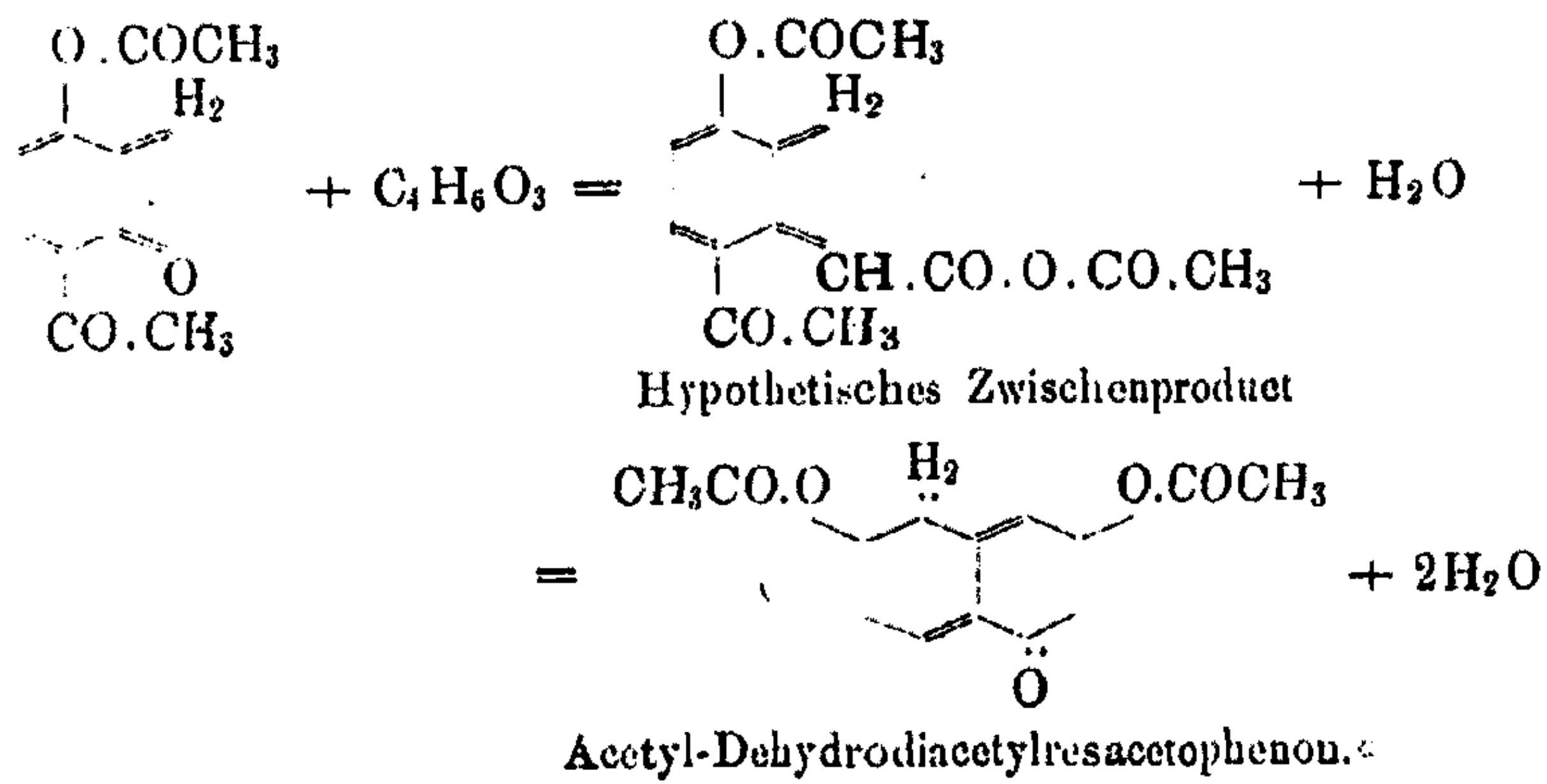
Dem Dehydrodiacetylpaëonol und dem Acetyldehydrodiacetylresacetophenon widmeten Nagai und Tahara sehr sorgfältige Untersuchungen. Da jedoch beim damaligen Stande der Wissenschaft die Interpretation der beobachteten Vorgänge schwierig war, so nahm Tahara seine Zuflucht zur Tautomerie. »Nach den schönen Arbeiten von Herzig und Zeisel!«, sagt er, »tritt Resorcin bekanntlich, ausser in seiner normalen Form, in verschiedenen tautomeren Formen auf:



Danach könnte man auch nachstehende je zwei Formen bei Paeonol, resp. Resacetophenon annehmen, welche ja mit Resorcin in nahem Zusammenhange stehen.

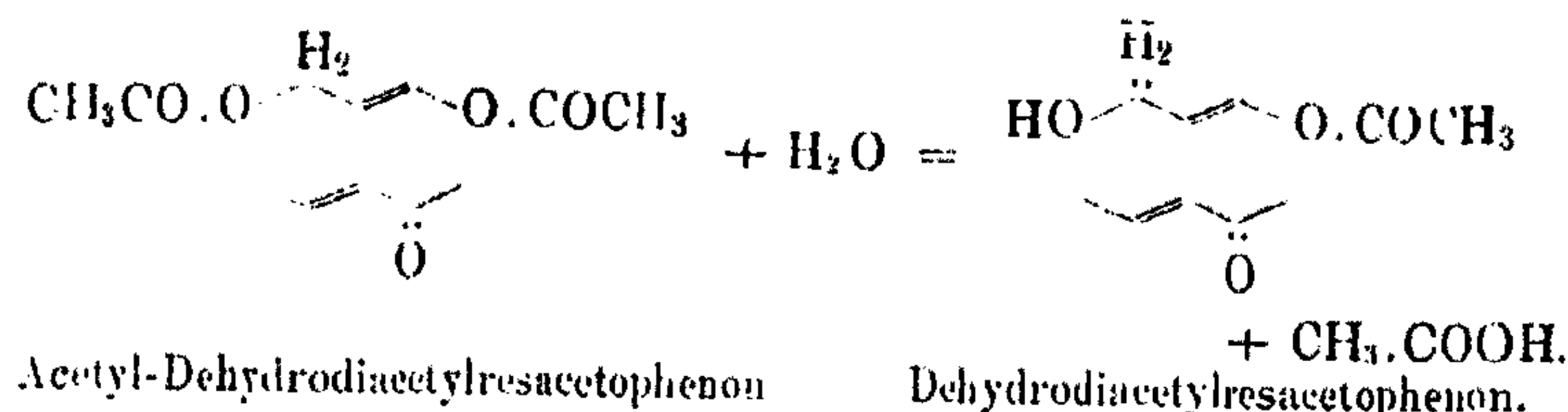


Wirkt nun auf die tautomeren Formen von Resacetophenon resp. Paeonol Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat ein, so vollzieht sich die Reaction im Sinne folgender Gleichung:

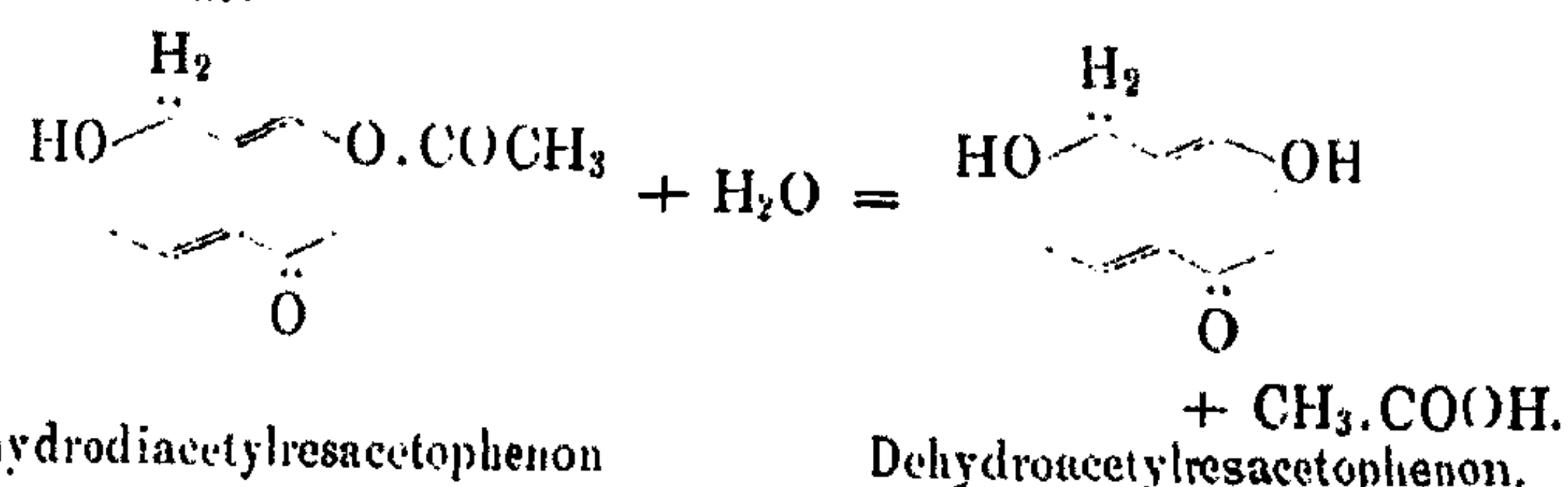


Entsprechend dieser Ansicht, formulirte Tahara die Umwandlungsproducte des Acetyldehydrodiacetylresacetophenons als Naphthalinderivate und zwar folgendermaassen:

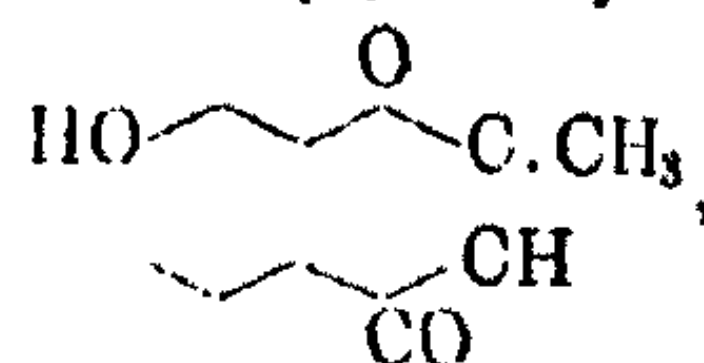
1. Abspaltung einer Acetylgruppe durch Stehenlassen mit Ammoniak:



2. Abspaltung einer zweiten Acetylgruppe durch Kochen mit Natriumcarbonat:



Unsere Aufmerksamkeit wurde dadurch auf diese Condensationsproducte gelenkt, dass das 3-Oxy- β -Methylchromon,



von Bloch und Kostanecki¹⁾ genau die Eigenschaften besass, die Tahara für das Dehydroacetylresacetophenon angab.

Wir haben deshalb das Dehydroacetylresacetophenon nach den Angaben Tahara's dargestellt und können seine experimentellen Resultate bestätigen; es löste sich in concentrirter Schwefelsäure genau ebenso wie das 3-Oxy- β -Methylchromon mit blauvioletter Fluorescenz.

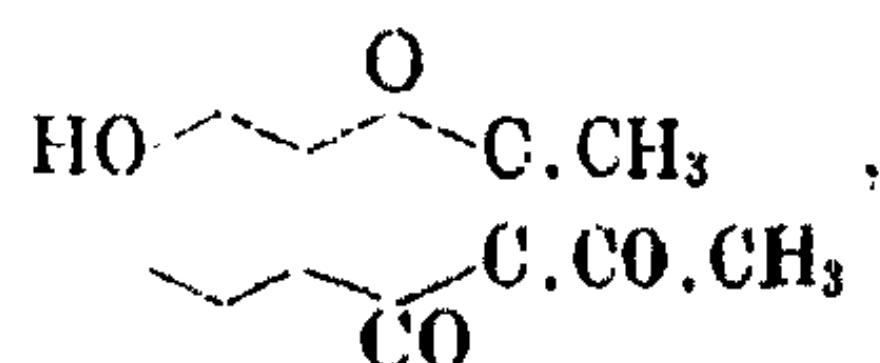
Um die Identität beider Verbindungen noch sicherer zu beweisen, haben wir zusammen mit Hrn. P. Liebermann das Dehydroacetylresacetophenon von Tahara äthylirt und einen Aethyläther erhalten, der sich als identisch mit dem 3-Aethoxy- β -Methylchromon von Bloch und Kostanecki erwies. Andererseits haben wir das 3-Oxy- β -Methylchromon methyirt und das erhaltene Product mit dem Dehydroacetylpaenonol von Nagai verglichen, wobei sich abermals die völlige Identität beider Körper ergab. Demnach ist kein Zweifel darüber möglich, dass das Dehydroacetylresacetophenon von Tahara als 3-Oxy- β -Methylchromon aufzufassen ist.

Diese Erkenntniss gestattet nun, die Natur auch der anderen, von Nagai und Tahara isolirten Condensationsproducte zu erkennen.

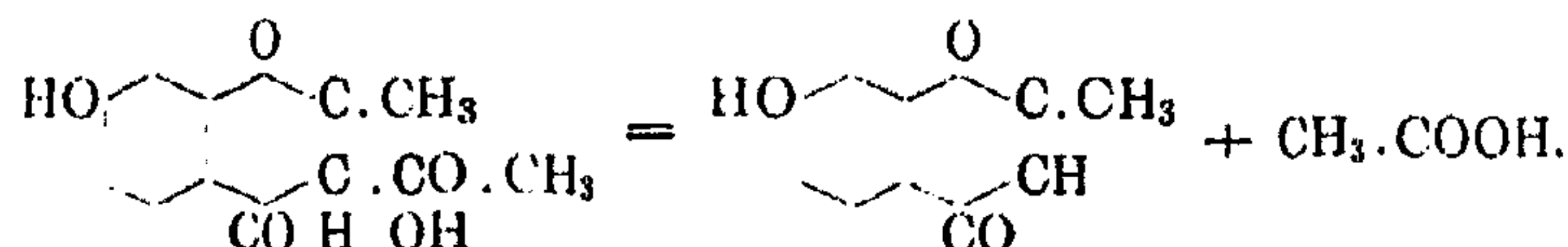
¹⁾ Diese Berichte 33, 571 [1900].

Das Dehydrodiacetylresacetophenon enthält eine Acetylgruppe mehr als das 3-Oxy- β -Methylchromon. Es kann keine Acetoxyverbindung des 3-Oxy- β -Methylchromons sein, denn es enthält noch ein freies Hydroxyl. Es lässt sich nämlich acetyliren, wobei das Acetyl-Dehydrodiacetylresacetophenon entsteht, und beim Methylieren liefert es das Dehydrodiacetylpaenol von Nagai. Ausserdem ist es, wie der directe Vergleich mit dem 3-Acetoxy- β -Methylchromon uns gezeigt hat, von demselben ganz verschieden. In dem Dehydrodiacetylresacetophenon kann somit die Acetylgruppe nur an einem Kohlenstoffatom stehen, und zwar 1) ein Wasserstoffatom des Benzolkernes oder 2) ein Wasserstoffatom der Methylgruppe oder 3) das α -Wasserstoffatom des γ -Pyronringes ersetzen.

Die beiden ersteren Annahmen sind nach unseren bisherigen Kenntnissen unwahrscheinlich, da die Acetylgruppe schon durch Kochen mit Natriumcarbonatlösung abspaltbar ist; hingegen würde die Auffassung der in Rede stehenden Verbindung als 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon,

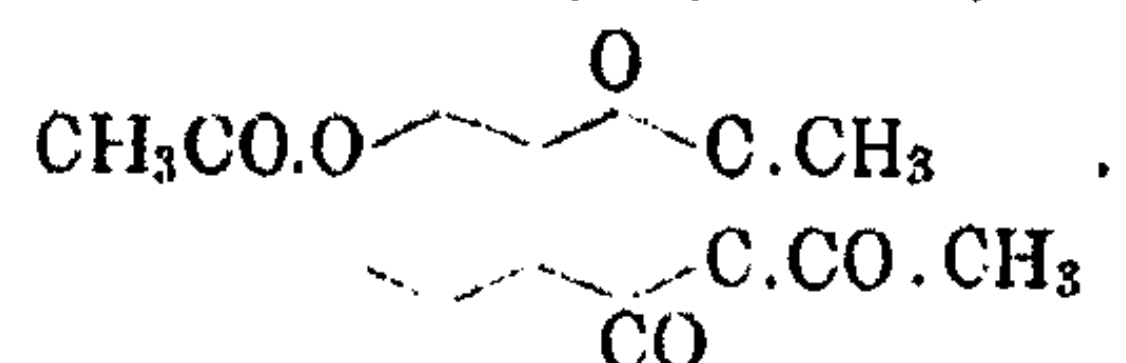


die leichte Abspaltbarkeit der Acetylgruppe in einleuchtender Weise erklären. In letzterer Verbindung ist nämlich die Acetylgruppe in ähnlicher Weise wie im Acetessigester gebunden und man wird es begreiflich finden, dass eine so constituirte Verbindung unter Abspaltung der Essigsäure in 3-Oxy- β -Methylchromon übergeht, indem der Acetessigsäurerest eine Säurespaltung erleidet:



Den directen Beweis für die Richtigkeit letzterer Ansicht können wir heute noch nicht erbringen, hoffen indessen, dass uns dies durch weiteres Studium des Dehydrodiacetylresacetophenons und des Dehydrodiacetylpaenols gelingen wird.

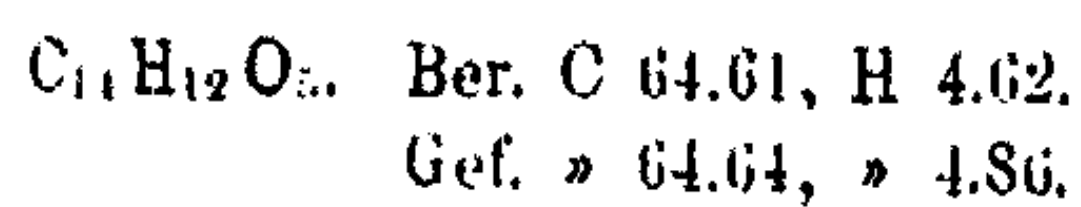
3-Acetoxy-(α ?) - Acetyl- β -Methylchromon,



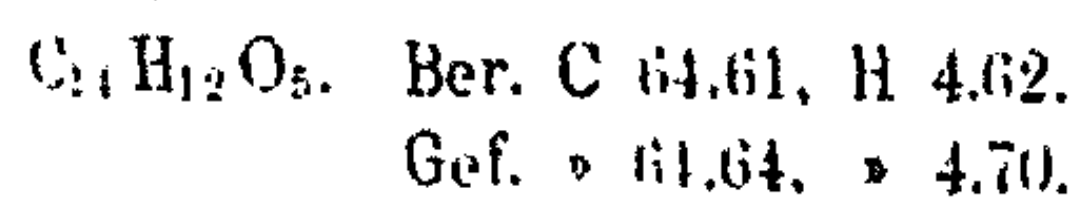
(Acetyl-Dehydrodiacetylresacetophenon von Tahara.)

Entsprechend den Angaben Tahara's, werden 10 g Resacetophenon mit dem gleichen Gewicht wasserfreiem Natriumacetat und

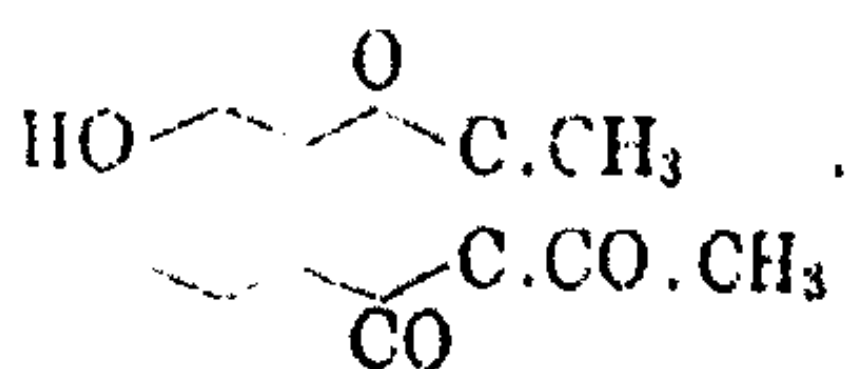
dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid während drei Stunden gelinde gekocht. Man trägt alsdann den Kolbeninhalt in Wasser ein, rührt häufig um, um das Essigsäureanhydrid möglichst vollständig zu zersetzen, und bringt die schmierige, braune, krystallinische Masse auf poröses Porcellan. Zur Reinigung wird die Substanz so lange aus Alkohol umkrystallisirt, bis die erhaltenen weissen Nadeln den constanten Schmelzpunkt 127° aufweisen.



Leichter erhält man diese Verbindung in vollständiger Reinheit, wenn man das 2–3-mal aus Alkohol umkrystallisirte Reactionsproduct durch Schütteln mit Ammoniak verseift, das erhaltene 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigt und dasselbe durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat acetylirt.



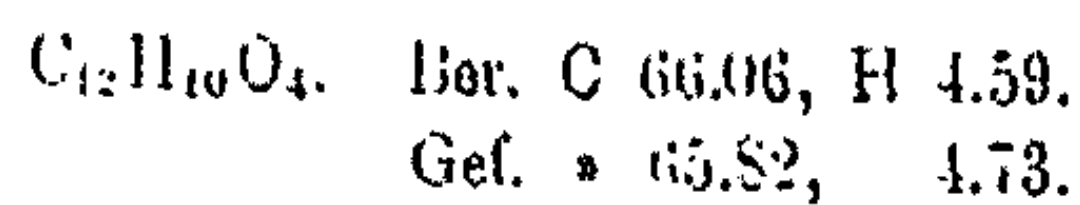
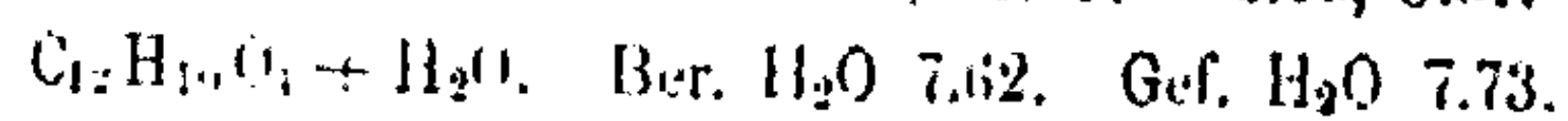
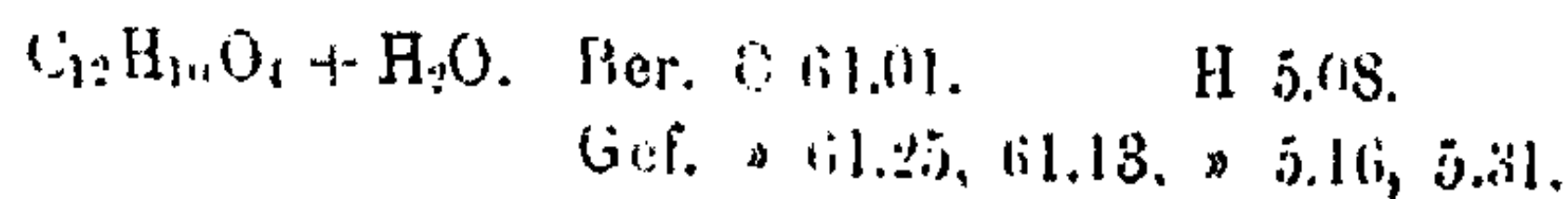
3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon,

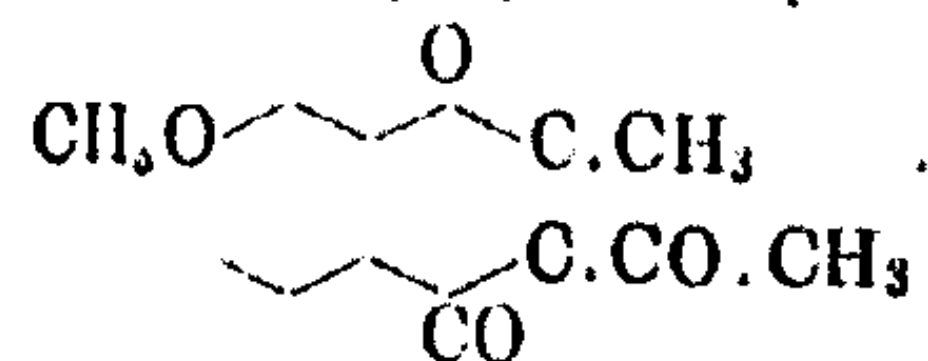


(Dehydrodiacetyltresacetophenon von Tahara.)

Schüttelt man das 3-Acetoxy- α -Acetyl- β -Methylchromon mit wässrigem Ammoniak, so löst es sich darin ziemlich rasch unter Abspaltung der Acetylgruppe auf. Beim Ansäuern dieser Lösung fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der mehrmals mit ziemlich viel Benzol ausgekocht wird. In dem ungelöst gebliebenen Rückstand ist hauptsächlich 3-Oxy- β -Methylchromon vorhanden, dessen Menge sehr wechselnd ist, je nach der Reinheit des für die Verseifung benutzten Materials.

Das 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon fällt beim Erkalten der Benzollösung fast vollständig aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es breite, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. $182 \text{--} 184^{\circ}$ dar, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, welches sie langsam im Exsiccator, schnell beim Erhitzen auf 100° verlieren.



3-Methoxy- α -Acetyl- β -Methylchromon,

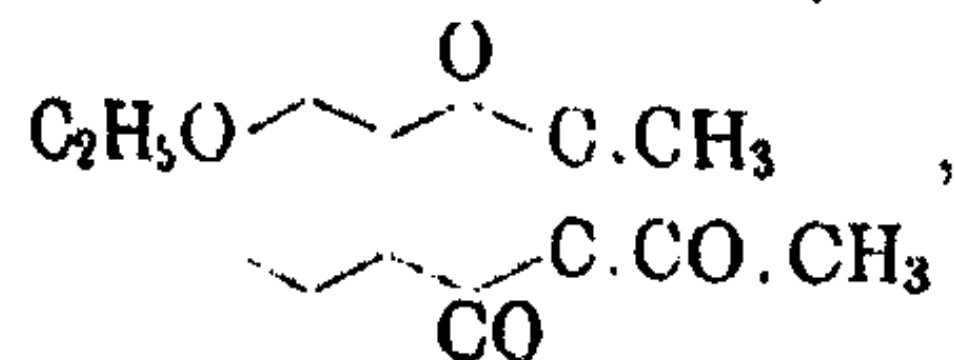
(Dehydrodiacetylpaconol von Nagai.)

Das 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon lässt sich, wie bereits Tahara gefunden hat, leicht methylieren und liefert einen aus Alkohol in gelblichen Krystallblättchen vom Schmp. 160° krystallisierenden Methyläther.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4$. Ber. C 67.22, H 5.17.
Gef. » 67.17, » 5.31.

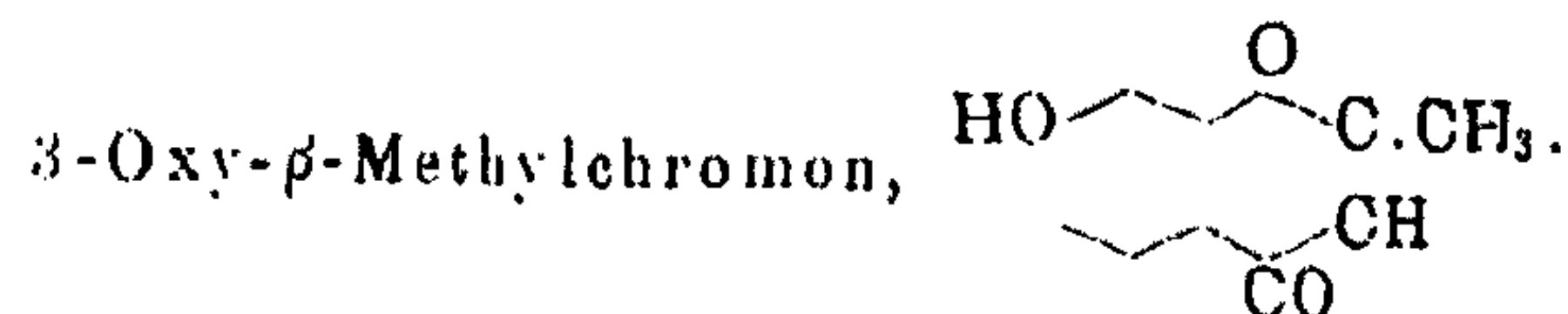
Dieser Methyläther ist identisch mit derjenigen Verbindung, die Nagai durch 16-stündiges Erhitzen von Paeonol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat, neben dem α -Acetylmethylchromonmethyläther erhalten hat.

Das

3-Aethoxy- α -Acetyl- β -Methylchromon,

wurde dargestellt, indem eine alkoholische Lösung des 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromons mit Kalihydrat und Aethyljodid unter Rückfluss gekocht wurde. Es krystallisierte aus verdünntem Alkohol in langgestreckten, gelblich gefärbten Blättchen vom Schmp. 130°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 68.29, H 5.69.
Gef. » 68.00, » 5.92.

3-Oxy- β -Methylchromon,

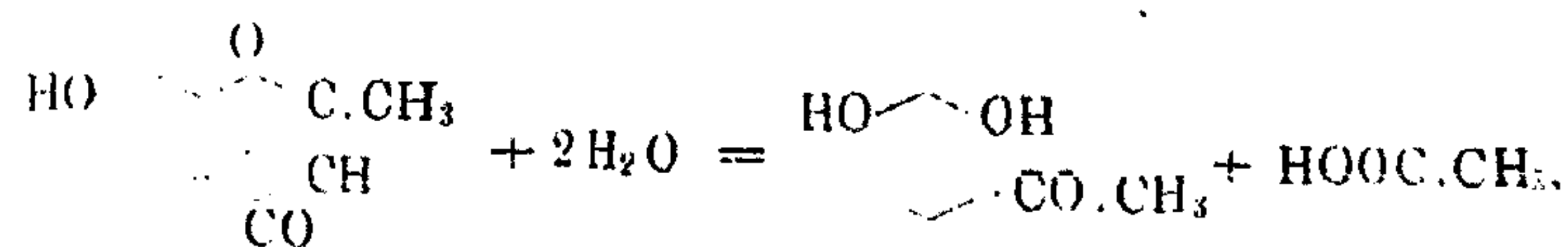
(Dehydroacetylresacetophenon von Tahara.)

Kocht man das 3-Oxy- α -Acetyl- β -Methylchromon, wie Tahara es angibt, etwa 15 Minuten mit Natriumcarbonatlösung, so geht es unter Essigsäureabspaltung in das von Bloch und Kostanecki beschriebene 3-Oxy- β -Methylchromon über. Säuert man die Carbonatlösung an, so fällt das 3-Oxy- β -Methylchromon in Form eines Krystallpulvers aus.

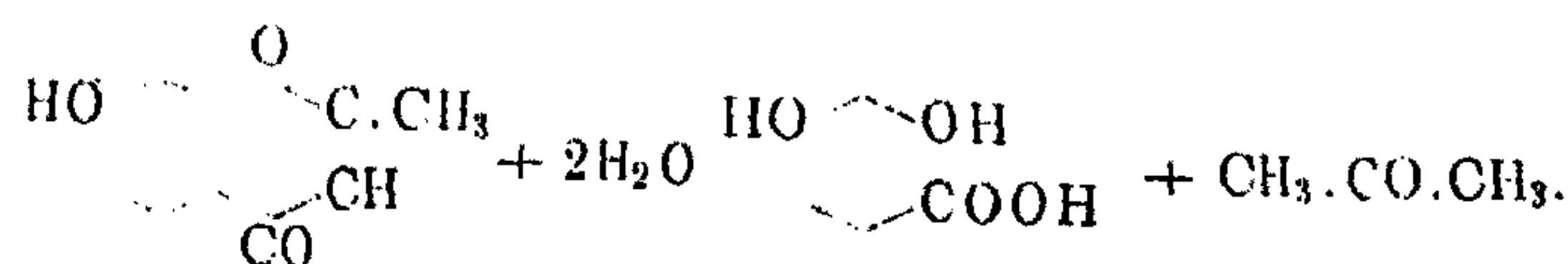
Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt es weisse Krystallkrusten dar, die unter dem Mikroskop als kurze, dicke, gut ausgebildete Prismen erscheinen. Schmp. 249–250°. Sie sind selbst in heissem Wasser fast unlöslich. In heissem Alkohol und Eisessig lösen sie sich ziemlich leicht auf.

In Aether sind sie sehr schwer löslich, leicht löslich hingegen in Alkalien und Ammoniak. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid, entgegen Tahara's Angabe, nicht gefärbt. Die Lösung der Krystalle in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und besitzt blauviolette Fluorescenz.

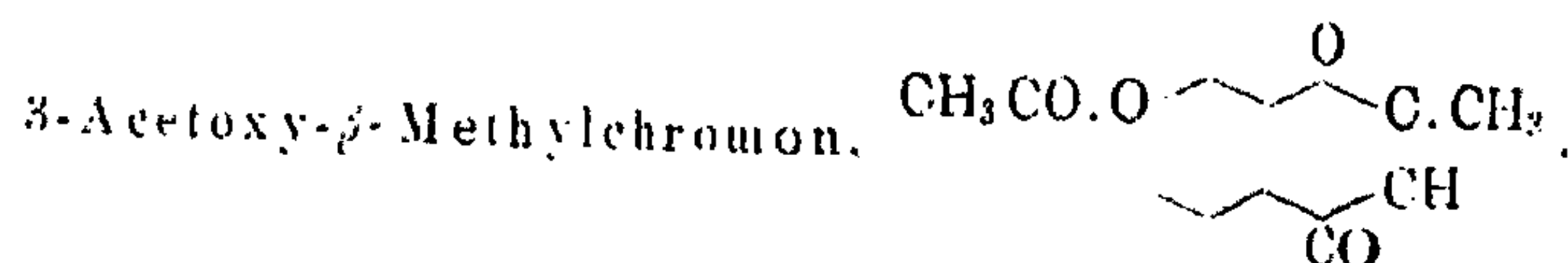
Die Beobachtung Tahara's, dass diese Verbindung durch längeres Kochen mit Kalilauge eine Spaltung in Resacetophenon, Essigsäure und eine kleine Menge β -Resorcylsäure erfährt, stimmt mit der Auffassung dieser Verbindung als 3-Oxy- β -Methylchromon sehr gut überein. Offenbar verdankt die β -Resorcylsäure ihre Entstehung dem Umstande, dass ein Theil des 3-Oxy- β -Methylchromons nicht die Säurespaltung:



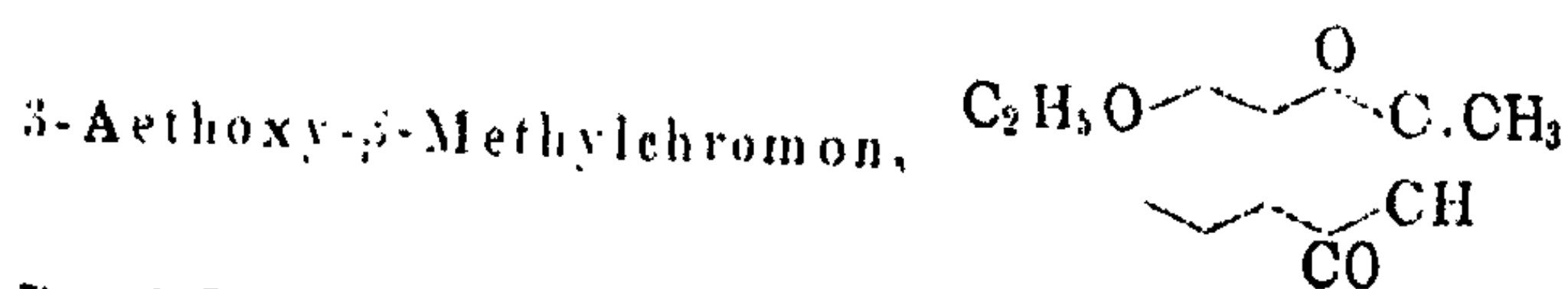
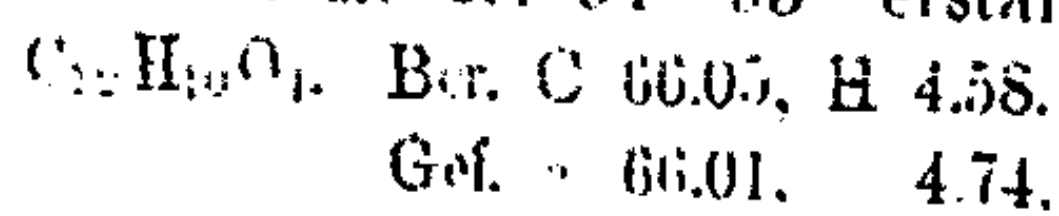
sondern die Ketonspaltung:



erlitten hat.

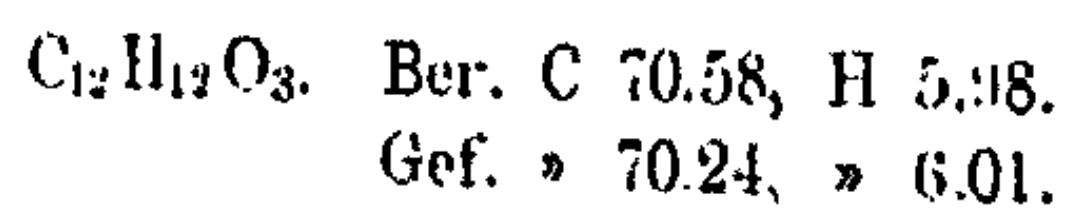


Kocht man das 3-Oxy- β -Methylchromon kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat und setzt zu dem erkalteten Kolbeninhalt Wasser, so fällt die entstandene Acetylverbindung, wenn man nicht zu viel Essigsäureanhydrid genommen hat, als Oel aus, das bei starkem Schütteln zu weissen Nadelchen erstarrt. Erfolgt die Ausscheidung nicht, so ist das Acetylproduct der Lösung durch Ausschütteln mit Aether zu entziehen. Nach dem Umkrystallisiren der Verbindung aus verdünntem Alkohol erhält man weisse, kleine, dicke Kryställchen, die bei 94—95° erstarren.

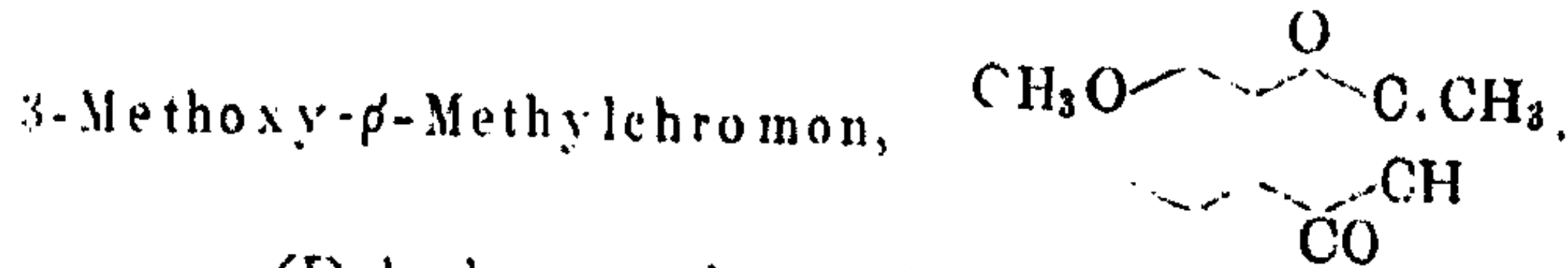
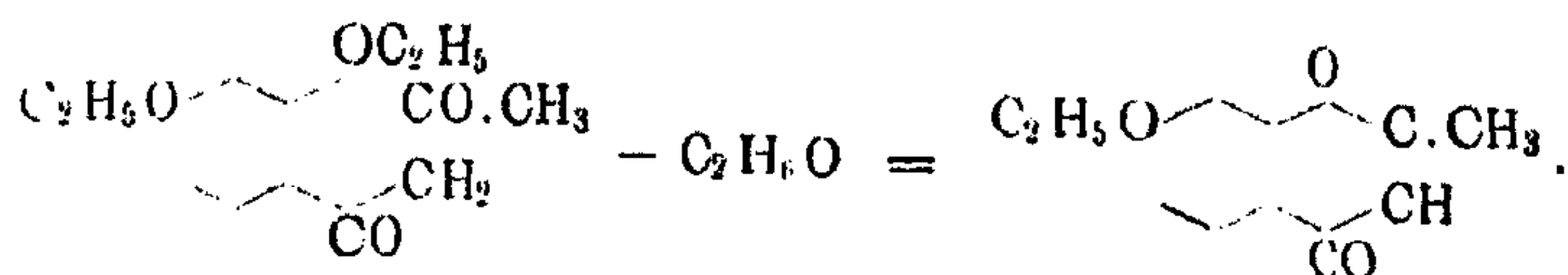


Das 3-Oxy- β -Methylchromon lässt sich sehr leicht durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kalihydrat und Aethyljodid äthyliren.

Der entstandene Aethyläther krystallisirte aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, seidenglänzenden, langen, breiten Spiessen vom Schmp. 123–124°.



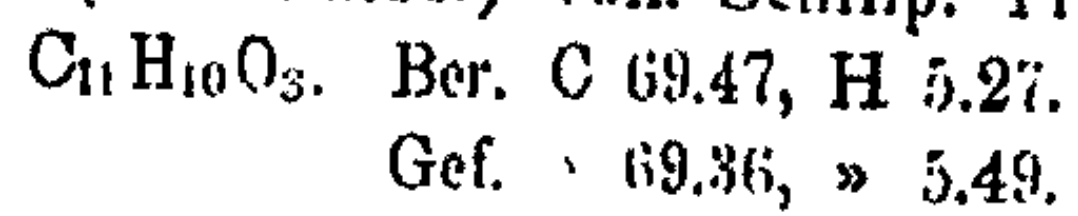
Mit concentrirter Schwefelsäure lieferte er eine farblose Lösung, die eine schöne, violet-blaue Fluorescenz besass. Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass diese Verbindung identisch ist mit dem 3-Aethoxy- β -Methylchromon, welches Bloch und Kostanecki durch Kochen des 2,4-Diäthoxy-Acetylacetophenons mit Jodwasserstoffsäure erhalten haben.



(Dehydroacetylpinonol von Nagai).

Das 3-Methoxy- β -Methylchromon erhielten wir: 1. der Angabe von Nagai folgend, durch Kochen des 3-Methoxy- α -Acetyl- β -Methylchromons mit Natriumcarbonatlösung; 2. durch Methylierung des nach der Methode von Bloch und Kostanecki dargestellten 3-Oxy- β -Methylchromons.

Weisse Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 113°.



Beim Eintragen der Krystalle in concentrirte Schwefelsäure erhält man eine farblose Lösung, die eine schöne, violett-blaue Fluorescenz besitzt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Bern, Universitätslaboratorium.

37 St. v. Kostanecki und J. Steuermann: Ueber das 1,3,3'-Trioxyflavon.

Ergeg. am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

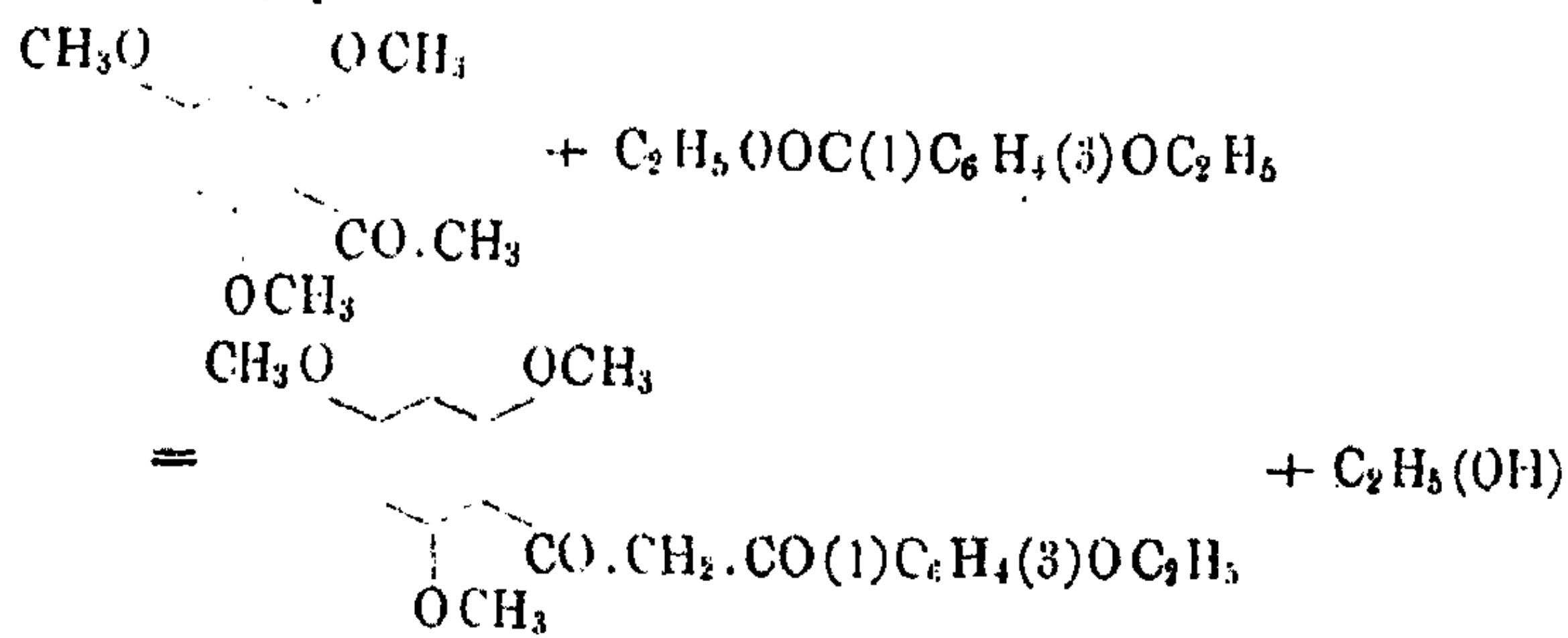
Von keinem Chromogen leitet sich eine so grosse Zahl von natürlichen Farbstoffen ab, wie vom Flavon. Die meisten der bekannten gelben Pflanzenfarbstoffe, die aus Pflanzen ganz verschiedener Familien isolirt wurden, sind als mehrfach hydroxylierte Flavone oder deren Aether erkannt worden. Da nun in fast allen Pflanzen gelbe Pigmente sich in grösserer oder geringerer Menge vorfinden, so

ist es nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich, dass noch weitere Polyoxyflavone in den Pflanzen aufgefunden werden.

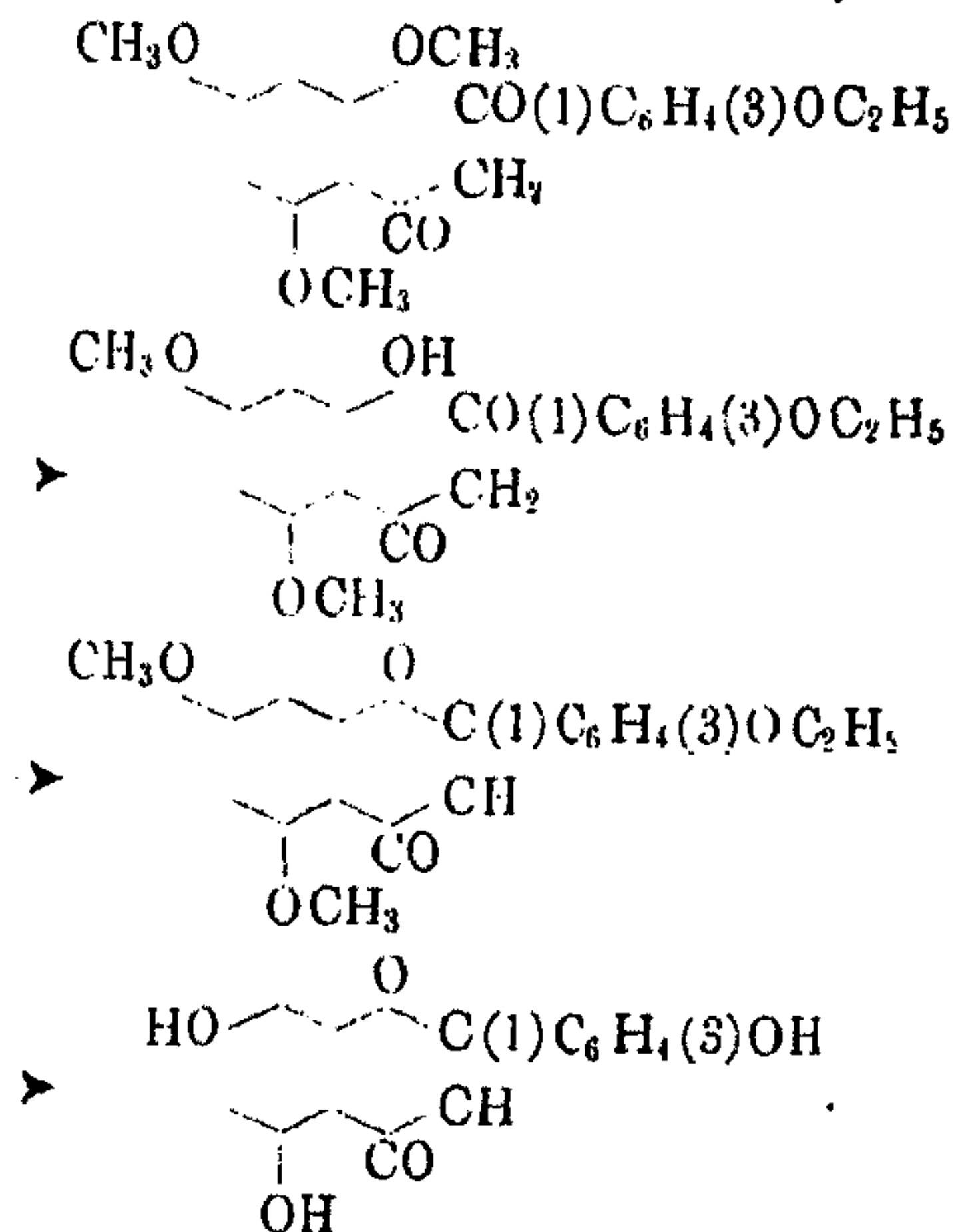
Wir möchten deswegen die Synthesen in der Flavongruppe nicht auf diejenigen Farbstoffe beschränken, die wegen ihres Vorkommens und ihrer Verbreitung in der Pflanzenwelt ein allgemeineres Interesse beanspruchen, sondern die Polyoxyflavone in systematischer Weise darstellen, so weit das notwendige Ausgangsmaterial sich beschaffen lassen wird.

In der heutigen Mittheilung berichten wir über ein Isomeres des Apigenins, zu dem wir in analoger Weise wie zum Chrysin, Apigenin und Luteolin gelangt sind.

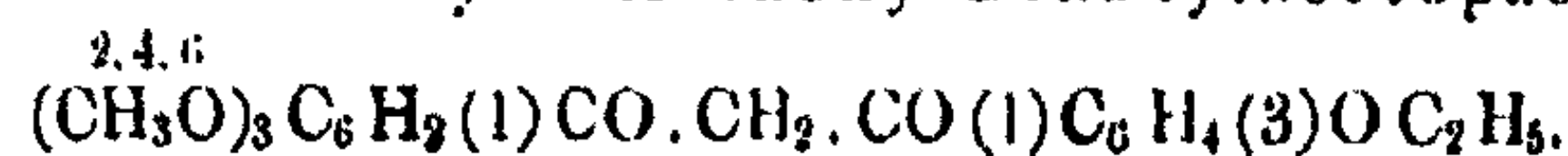
m-Aethoxybenzoesäureäthylester wurde bei Gegenwart von metallischem Natrium mit Phloracetophenontrimethyläther zu einem β -Diketon gepaart:



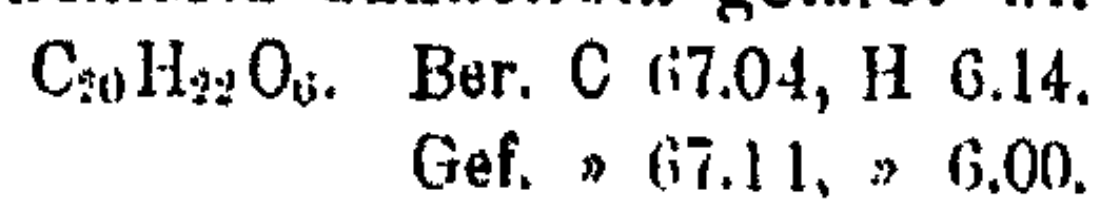
welches beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure unter Ringschliessung und vollständiger Entmethylierung in das 1,3,3'-Trioxyflavon überging.



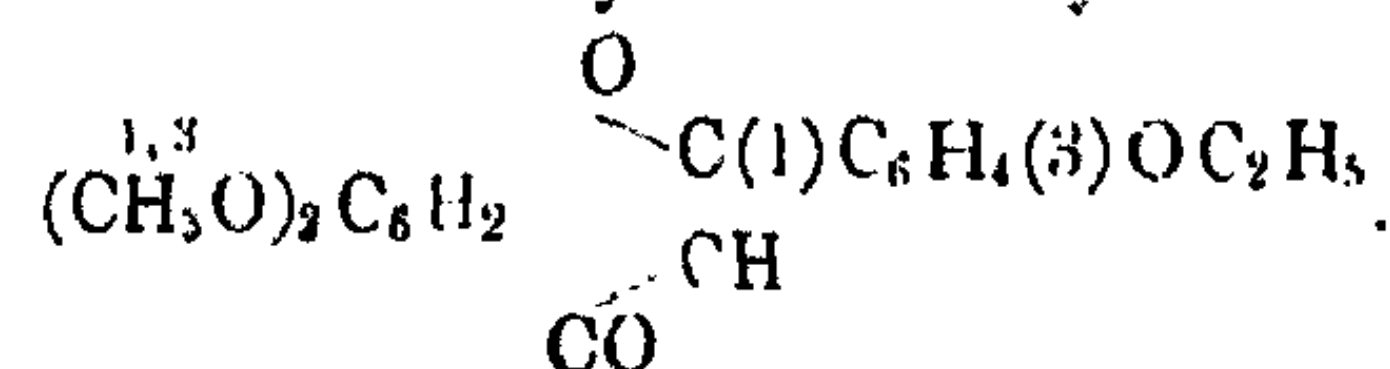
2,4,6-Trimethoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenon.



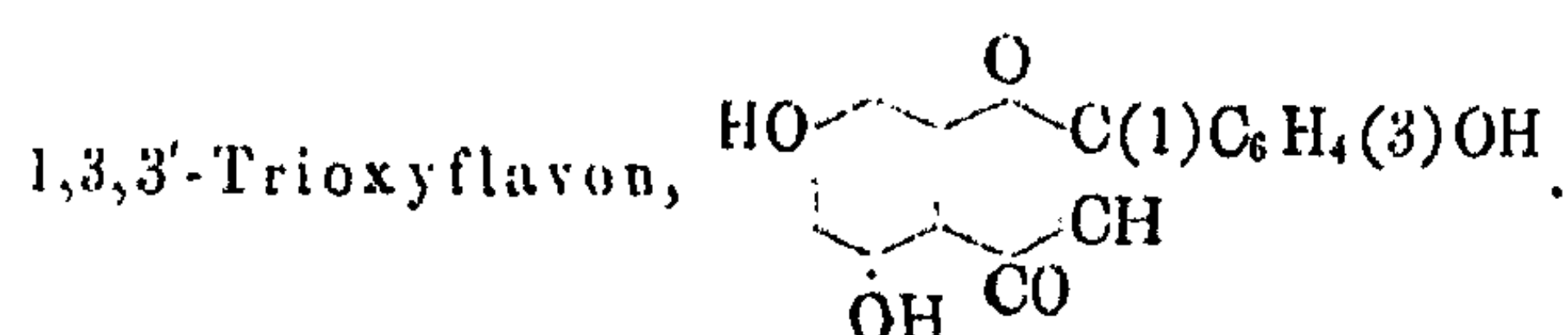
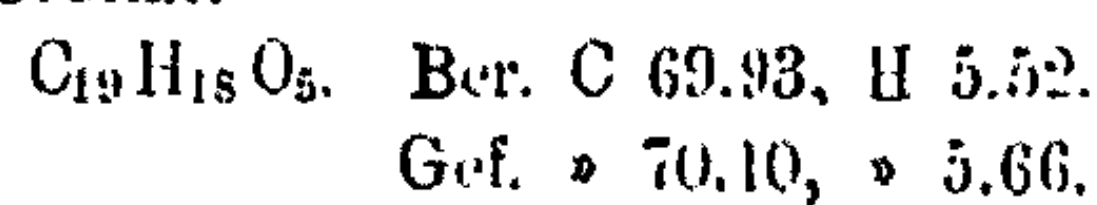
2 g Phloracetophenontrimethyläther, 12 g *m*-Aethoxybenzoesäure-äthylester und 0.5 g granulirtes Natrium werden auf 100° erhitzt. Es tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, und nach einigen Minuten ist alles metallische Natrium verschwunden und die Reaction beendet. Beim Erkalten erstarrt die dicke Flüssigkeit zu einer braunen Masse. Man setzt nun Wasser hinzu, 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 aus der alkalischen Lösung ausgefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird in ziemlich viel Alkohol gelöst und die Lösung über Nacht stehen gelassen. Es setzt sich ein roth gefärbtes Pulver ab. Die davon abfiltrirte Lösung wird eingeengt. Nach dem Erkalten derselben krystallisirt das 2,4,6-Trimethoxy-3'-Aethoxy-Benzoylacetophenon in sehr schwach gelblich gefärbten Blättchen, die bei 100—101° schmelzen und deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt wird.



1,3-Dimethoxy-3'-Aethoxyflavon.



Die Umwandlung des beschriebenen β -Diketons in das 1,3-Dimethoxy-3'-Aethoxyflavon unter Ringschliessung erfolgt schon beim Eintragen in warme Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7). Der erhaltene Aether krystallisirt aus Alkohol beim langsamen Erkalten in kleinen, körnigen Kryställchen; beim schnellen Abkühlen erhält man hingegen feine, seidenglänzende, weisse Nadeln. Schmp. 151—152°. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle rein gelb gefärbt und liefern eine grünlich-gelb gefärbte Lösung, die eine schwache grünliche Fluorescenz besitzt.



Das 1,3-Dimethoxy-3'-Aethoxyflavon lässt sich durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure entalkyliren und liefert

das 1,3,3'-Trioxyflavon, welches auch direct aus dem β -Diketon durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure der Dichte 1.96 dargestellt werden kann.

Das 1,3,3'-Trioxyflavon ist im Gegensatz zum Apigenin in Alkohol leicht löslich. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es in Form einer voluminösen, krystallinischen Masse, die aus mikroskopischen Nadelchen besteht. Schmp. 299°. In Natronlauge löst es sich leicht mit hellgelber Farbe. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Die Lösung wird aber bald missfarbig. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen gelb, die Lösung erscheint schwach grünlich-gelb gefärbt. Das 1,3,3'-Trioxyflavon färbt gebeizte Baumwolle nicht an.

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.66, H 3.70.
Gef. » 66.93, » 4.15.

1,3,3'-Triacetoxyflavon, $C_{15}H_7O_5(O.COCH_3)_{1,3,3'}$.
Weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 165—166°.

$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.04.
Gef. » 63.83, » 4.34.

Bern, Universitätslaboratorium.

18. Ernest Fourneau: Ueber 9-Phenyladenin.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 8. Januar.)

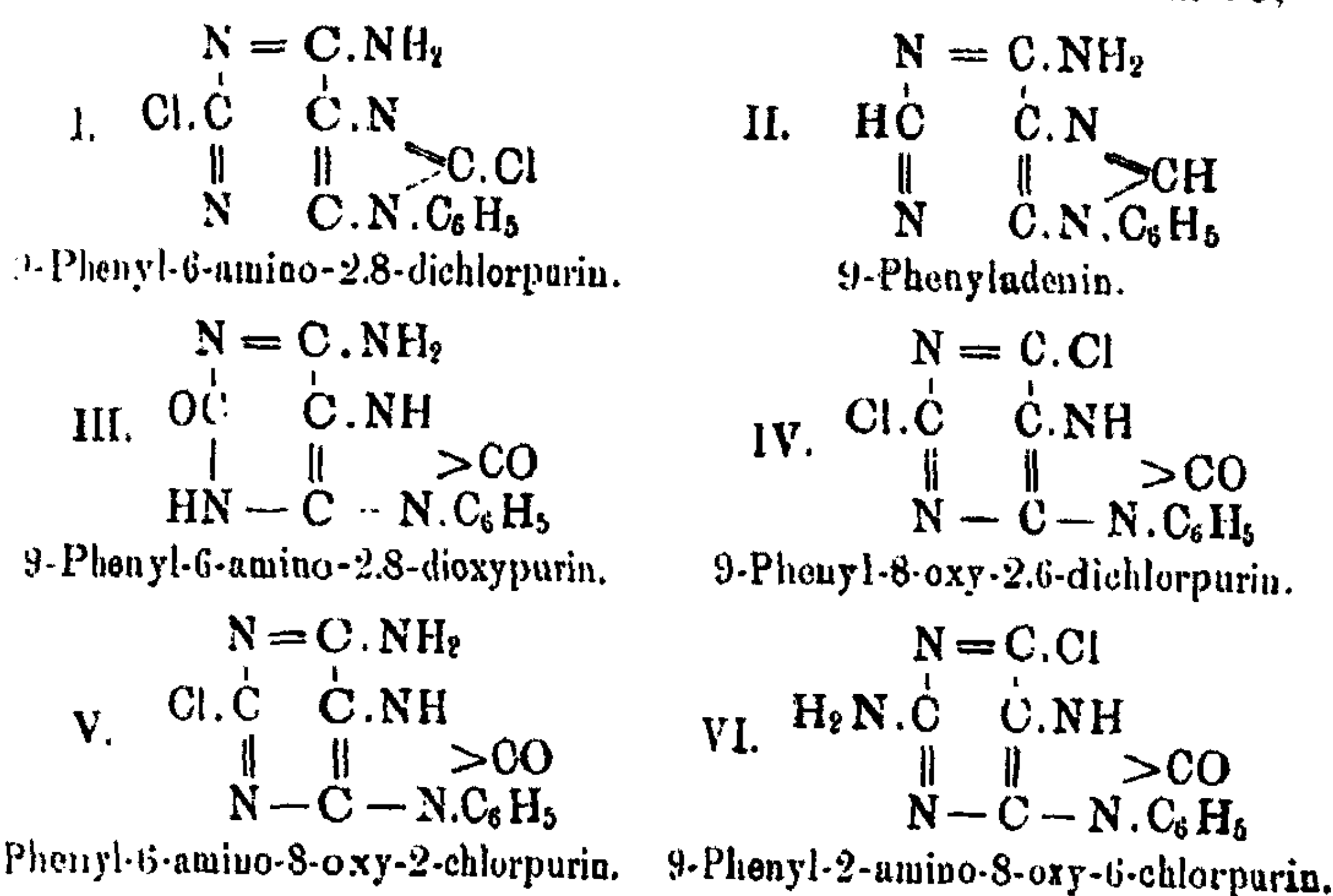
Die 9-Phenylharnsäure verhält sich gegen Chlorphosphor gerade so wie das entsprechende Methylderivat, denn sie liefert zuerst ein Phenyloxydichlorpurin¹⁾ und dann das Phenyltrichlorpurin²⁾.

Um die Analogie dieser Chloride mit den genau untersuchten Methylproducten weiter zu prüfen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Professor Emil Fischer die Einwirkung des Ammoniaks untersucht.

Das Trichlorpurin reagirt mit der Base schon bei 60° und liefert drei verschiedene Producte: zwei isomere Monoaminophenyldichlorpurine und ein basischeres Product, welches ein Diaminophenylchlor-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1707 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2278 [1900].

purin zu sein scheint. Das in überwiegender Menge erstehende Monoaminoderivat ist ein Derivat des Adenins und hat die Formel I,



Denn beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° verwandelt es sich in das 9-Phenyl-6-amino-2.8-dioxypurin der Formel III, und dieses enthält die Aminogruppe in Stellung 6, weil es einerseits bei der Oxydation mit Chlor kein Guanidin liefert und weil es andererseits auch aus dem 9-Phenyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin mit Ammoniak gewonnen werden kann, sodass die Stellung 8 für die Aminogruppe ebenfalls ausgeschlossen ist.

Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff giebt das 9-Phenyl-6-amino-2.8-dichlorpurin in glatter Weise das 9-Phenyladenin (Formel II).

Das zweite Monoaminoderivat und der Diaminokörper entstehen aus dem Phenyltrichlorpurin nur in so kleiner Menge, dass ihre eingehende Untersuchung unterbleiben musste. Nach der Analogie mit den Methylproducten darf man aber vermuthen, dass der erstere Körper die Aminogruppe in Stellung 8 und der zweite Körper die beiden Aminogruppen in Stellung 6 und 8 enthält.

Bei dem Phenyloxydichlorpurin (Formel IV) erfolgt die Einwirkung des Ammoniaks erst bei viel höherer Temperatur (140–150°) und führt dann ebenfalls zu zwei Monoaminoderivaten, welche durch die verschiedene Löslichkeit in Salzsäure getrennt werden können. Das leicht lösliche ist 9-Phenyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin (Formel V); denn es wird durch Phosphorchlorid in das 9-Phenyl-6-amino-2.8-dichlorpurin (I) und durch Salzsäure in das 9-Phenyl-6-amino-2.8-dioxypurin (III) verwandelt.

Für das zweite Aminoderivat, welches aus dem Phenyloxydichlorpurin resultirt, bleibt mithin nur die Formel VI übrig.

9-Phenyltrichlorpurin und Ammoniak.

Werden 4 g des fein gepulverten Chlorkörpers mit 80 ccm einer alkoholischen Ammoniaklösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, im Schüttelbade auf 60° erhitzt, so ist die Reaction nach 2 Stunden beendet. Dabei findet aber keine völlige Lösung statt, weil an Stelle des verschwindenden Trichlorpurins sehr bald die schwer löslichen Aminokörper treten. Nach dem Erkalten wird der krystallinische Brei abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Product ist jetzt ein Gemisch der drei zuvor erwähnten Aminokörper, welche bei der Reaction entstehen. Es wird zunächst zwei Mal mit je 30 ccm Essigester ausgekocht. Dabei geht das 9-Phenyl-6-amino-2,8-dichlorpurin mit kleinen Mengen des isomeren Productes in Lösung, welches sich aber schon beim geringen Abkühlen wieder ausscheidet und durch rasche Filtration entfernt werden kann. Aus der Mutterlauge krystallisirt dann beim starken Abkühlen das

9-Phenyl-6-amino-2,8-dichlorpurin.

Die Gesammtausbeute betrug ungefähr 70 pCt. des angewandten 9-Phenyltrichlorpurins. Die Verbindung bildet glänzende Prismen vom Schmp. 259° (265° corr.). Sie ist in kaltem Alkohol sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich und in Wasser unlöslich. Ihre basischen Eigenschaften sind nur schwach, denn sie wird von stark verdünnter Salzsäure sehr wenig, dagegen von heisser 20-procentiger Säure in reichlicher Menge aufgenommen.

Für die Analyse war das Präparat bei 100° getrocknet.

0.1946 g Sbst.: 0.3376 g CO₂. — 0.1494 g Sbst.: 32.8 ccm N (23°, 765 mm).
— 0.1710 g Sbst.: 0.1763 g AgCl.

C₁₁H₇N₅Cl₂. Ber. C 47.14, N 25.00, Cl 25.40.
Gef. » 47.32, » 25.32, » 25.50.

Wie schon erwähnt, fällt aus der warmen Lösung in Essigester zuerst in kleiner Menge ein Product aus, welches viel feinere Krystalle bildet und einen höheren Schmelzpunkt (gegen 327°) hat, als die vorhergehende Verbindung. Eine weitere Menge desselben Körpers lässt sich durch nochmaliges Auskochen des ursprünglichen Rohproductes mit Essigester erhalten. Ich habe die Substanz nicht ganz rein gewonnen, halte sie aber nach dem Resultat der Analyse ebenfalls für ein Phenylaminodichlorpurin.

0.1356 g Sbst.: 31 ccm N (23°, 750 mm). — 0.2264 g Sbst.: 0.2402 g AgCl.

C₁₁H₇N₅Cl₂. Ber. N 25.00, Cl 25.40.
Gef. » 26.02, » 26.20.

Der dritte Körper, welcher im Rohproduct enthalten ist, löst sich in Essigester noch schwerer als die beiden vorhergehenden und bleibt beim Auskochen zum Theil in kleinen, hübsch ausgebildeten Prismen zurück.

In derselben Form fällt er auch aus dem heissen Essigester heraus und lässt sich wegen der viel grösseren Schwere der Krystalle durch Abschlämmen von dem vorigen Producte trennen. Als stärkere Base ist er durch die grössere Löslichkeit in Salzsäure gekennzeichnet. Wegen der geringen Menge, in welcher die Substanz entsteht, habe ich mich mit einer Stickstoffbestimmung begnügen müssen, welche anzeigt, dass hier ein Phenyldiaminchlorpurin vorliegt.

0.1254 g Sbst.: 35.6 ccm N (25°, 765 mm).

$C_{11}H_9N_3Cl$. Ber. N 32.25. Gef. N 32.45.

Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich gegen 290°.

9-Phenyladenin.

Wird das 9-Phenyl-6-amino-2.8-dichlorpurin mit der 20-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.96) übergossen, so beginnt die Reduction schon bei gewöhnlicher Temperatur. Man fügt Jodphosphonium zu und erwärmt erst gelinde, zum Schluss bis zum Kochen, bis kein Freiwerden von Jod mehr bemerklich ist. Dabei findet keine völlige Lösung statt, weil das jodwasserstoffsäure 9-Phenyladenin in der concentrirten Säure schwer löslich ist. Erst durch Zusatz von Wasser und Erwärmen wird die Flüssigkeit klar, und Ammoniak fällt dann das 9-Phenyladenin in glänzenden Tafeln aus, welche bei 240—241° (corr. 245—246°) schmelzen. Für die Analyse wurde das Präparat aus Alkohol umkrystallisirt und bei 120° getrocknet.

0.3021 g Sbst.: 0.6934 CO_2 , 0.1194 H_2O . — 0.1662 g Sbst.: 48.5 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{11}H_9N_5$. Ber. C 62.56, H 4.26, N 33.17.

Gef. » 62.59, » 4.39, « 33.13.

Die Base ist in heissem Wasser recht schwer, in heissem Alkohol aber ziemlich leicht löslich. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie. Mit starken Säuren bildet sie Salze. Das Hydrochlorat scheidet sich aus der Lösung in warmer concentrirter Salzsäure langsam in kleinen, aber gut ausgebildeten Krystallen ab, welche unter dem Mikroskop manchmal wie sechsseitige Tafeln, manchmal wie Prismen aussehen. Aus der salzsauren Lösung fällt Goldchlorid einen krystallinischen Niederschlag, welcher aus heisser verdünnter Salzsäure in langen, gelben, biegsamen Nadeln krystallisirt. Unter ähnlichen Bedingungen scheidet sich das Chloroplatinat in kleinen, schwach gelben Nadeln aus.

9-Phenyl-6-amino-2.8-dioxy purin.

Zur Bereitung desselben wird das 9-Phenyl-6-amino-2.8-dichlorpurin vom Schmelzpunkt 259° mit der 15-fachen Menge Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 130° er-

hitzt. Nach dem Erkalten ist ein Theil des neuen Productes als Hydrochlorat krystallinisch abgeschieden, der Rest wird durch Eindampfen der Mutterlauge gewonnen. Zur Reinigung wird das Salz in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Natriumacetat zerlegt, worauf sich das reine 9-Phenyl-6-amino-2.8-dioxy-purin in schönen farblosen Nadeln abscheidet. Die Ausbeute beträgt ungefähr $\frac{2}{3}$ des angewandten Chlorkörpers. Für die Analyse war das Präparat bei 101° getrocknet.

0.1970 g Sbst.: 0.3964 CO_2 ; 0.0802 g H_2O . -- 0.1008 g Sbst.: 24.8 ccm N (23° , 775 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_5$. Ber. C 54.32, H 3.70, N 28.80.
Gef. » 54.87, » 4.52, » 28.91.

Die Substanz färbt sich gegen 285° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur unter Gasentwicklung. Sie ist in heissem Wasser recht schwer und in Alkohol fast garnicht löslich. Von Alkalien und Ammoniak wird sie leicht aufgenommen, ebenso von heisser, verdünnter Salzsäure. In starker Salzsäure ist sie weniger löslich und fällt daraus als Hydrochlorat in langen spiessartigen Nadeln nieder. Das Chloroplatinat bildet kleine Nadeln und das Aurochlorat grössere, aber mangelhaft ausgebildete Prismen.

Bei der Spaltung durch Chlor wird kein Guanidin gebildet, woraus zu schliessen ist, dass die Aminogruppe nicht die Stellung 2 hat.

0.5 g wurden mit 10 ccm 20-procentiger Salzsäure übergossen und allmählich unter Umschütteln 0.06 g Natriumchlorat eingetragen. Die Base ging dabei zuerst in Lösung und etwas später schied sich in ziemlich geringer Menge ein chlorhaltiges Product ab, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 210° schmolz und nicht weiter untersucht wurde.

Die salzsaure Mutterlauge gab die Murexidprobe, dagegen blieb der Versuch, Guanidin in ihr mit Pikrinsäure nachzuweisen, erfolglos.

9-Phenyl-8-oxy-2.6-dichlorpurin und Ammoniak.

Uebergiesst man 2 g der Chlorverbindung mit 50 ccm einer alkoholischen Ammoniaklösung, welche bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, so findet beim Umschütteln zuerst klare Lösung statt, aber bald darauf scheidet sich das Ammoniumsalz als weisses Pulver ab. Erhitzt man jetzt die Mischung im geschlossenen Rohr im Oelbade unter Schütteln 6 Stdn. auf 145° , so erfolgt eine völlige Umsetzung, aber ohne dass eine klare Lösung entsteht, weil ein Theil des neuen Aminoproductes schon in der Hitze auskrystallisirt. Nach dem Erkalten bildet der Rohrinhalt eine gelbe Flüssigkeit, und einen krystallinischen Niederschlag. Letzterer besteht

größtentheils aus dem 9-Phenyl-2-amino-8-oxy-6-chlorpurin, während das isomere

9-Phenyl-6-amino-8-oxy-2-chlor-purin

in der Mutterlauge bleibt. Wird diese zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht, so scheidet sich zuerst noch eine kleine Menge des schwer löslichen Körpers ab und dann folgt als Hauptproduct das Isomere in feinen Nadeln. Dieselben werden mit Wasser gewaschen, von neuem in alkoholischem Ammoniak gelöst und wieder durch Wegkochen des Ammoniaks ausgeschieden. Die Ausbeute beträgt etwa 30 pCt. des angewandten Phenyloxydichlorpurins.

0.1353 g Sbst.: 32.6 ccm N (26°, 756 mm). — 0.1616 g Sbst.: 0.0883 g AgCl.

$C_{11}H_8N_2Cl$. Ber. N 26.77, Cl 13.56.

Gef. » 27.30, » 13.51.

Die Substanz zersetzt sich gegen 345°, ohne zu schmelzen. Sie löst sich in heisser 20-procentiger Salzsäure ziemlich leicht, wird aber schon durch Wasser gefällt.

Wird sie mit der 12-fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr unter Schütteln 2½ Stdn. auf 140° erhitzt, so geht sie in Lösung, und nach dem Verdampfen des Phosphoroxychlorids bleibt ein Rückstand, welcher in Wasser und verdünnter Kalilauge grösstentheils unlöslich ist und aus dem durch Umkrystallisiren mit Alkohol eine erhebliche Menge des

9-Phenyl-6-amino-2.8-dichlor-purins

vom Schmp. 259° erhalten werden kann.

Diese Beobachtung steht in völligem Einklang mit der anderen Verwandlung, die das 9-Phenyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin beim 2-stündigen Erhitzen mit der 15-fachen Menge Salzsäure (spec. Gew. 1.19) auf 125° erfährt, denn es bildet sich dabei ebenfalls in reichlicher Menge das 9-Phenyl-6-amino-2.8-dioxy-purin.

9-Phenyl-2-amino-8-oxy-6-chlor-purin.

Wie oben erwähnt, scheidet sich die Verbindung aus dem alkoholischen Ammoniak zuerst ab. Die Ausbeute ist ungefähr dieselbe wie bei dem isomeren Körper. Zur Reinigung löst man die Substanz in heissem Barytwasser, welches ungefähr 2 pCt. Baryumhydroxyd enthält. Beim Erkalten krystallisirt das Baryumsalz in feinen silberglänzenden Nadelchen. Aus dem Salz wird durch Fällen mit Säuren die reine Substanz gewonnen.

0.1203 g Sbst.: 28 ccm N (19°, 755 mm). — 0.3066 g Sbst.: 0.1749 g AgCl.

$C_{11}H_8ON_2Cl$. Ber. N 26.77, Cl 13.56.

Gef. » 27.07, » 14.01.

Dieselbe zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 350°. Von dem Isomeren unterscheidet sie sich besonders durch die viel geringere Löslichkeit in Alkohol, Eisessig, Salzsäure und alkoholischem Ammoniak. Der directe Beweis für die Stellung der Aminogruppe wird sich voraussichtlich durch Ueberführung in das zugehörige Phenylaminodioxypurin und dessen Oxydation zu Guauidin liefern lassen. Ich musste aber aus Mangel an Material darauf verzichten.

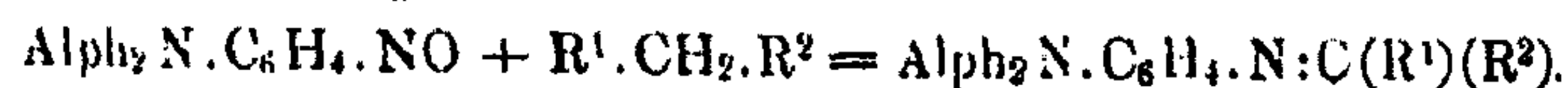
19. Franz Sachs und Eduard Bry:
Ueber Condensation von aromatischen Nitrosoverbindungen
mit Methylenderivaten.

[Dritte Mittheilung.]

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.)

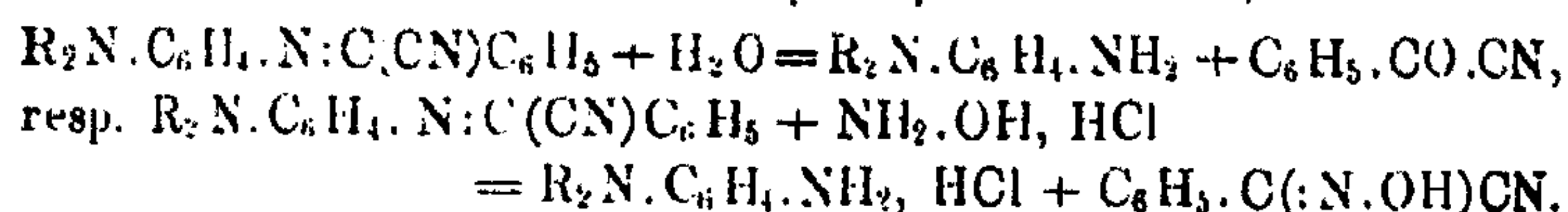
(Eingegangen am 16. Januar.)

In den Mittheilungen von P. Ehrlich und F. Sachs¹⁾, sowie F. Sachs²⁾ sind Verbindungen beschrieben worden, die aus den *p*-Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine und Methylenderivaten nach folgender Reaction entstanden waren:



In der vorliegenden Arbeit haben wir an Stelle der tertiären Verbindungen die Nitrosoverbindungen der secundären Basen Mono-Methyl- und Mono-Aethyl-Anilin benutzt, wobei es sich zeigte, dass diese ebenso gut reagiren und eine mindestens gleich grosse Krystallisationsfähigkeit in ihren Derivaten besitzen, wie die bisher verwandten tertiären Basen. Ja, in einigen Fällen ist die Krystallisationsfähigkeit noch grösser als bei diesen, indem z. B. aus *p*-Nitrosomonomethylanilin und Cyanessigester ein krystallisiertes Product erhalten werden konnte, was mit den tertiären Verbindungen bisher noch nicht gelungen ist.

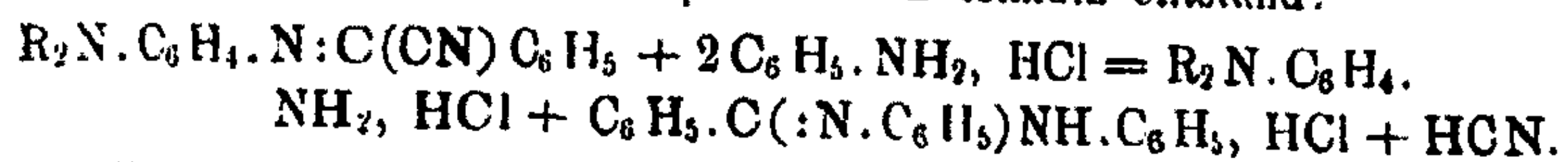
In den früheren Arbeiten sind zwei Spaltungen beschrieben worden, welche die Condensationsproducte beim Erhitzen mit verdünnten Säuren und salzsaurem Hydroxylamin erlitten; z. B.:



Die Verbindungen wurden also in Dialkylphenylendiamine und Ketone, resp. deren Oxime, gespalten. Wir haben nun untersucht, ob man auf analoge Weise durch Erhitzen mit Phenylhydrazinchlorhydrat

¹⁾ Diese Berichte 32, 2311 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 33, 959 [1900].

und Anilinchlorhydrat zu den entsprechenden Hydrazonen und Anilen gelangen könnte. Der Erfolg war ein verschiedener; während beim Erhitzen mit dem Phenylhydrazinsalz das Hydraxon des Benzoylcyanides erhalten werden konnte, ging die Reaction bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin weiter, indem auch die Cyangruppe abgespalten wurde und als Endproduct ein Amidin entstand:



Die salzsauren Salze von Ammoniak, Methylamin und Methylanilin gaben bei der Einwirkung auf die Condensationsproducte aus Benzylecyanid und Nitrosodialphylanilinen unter den gleichen Bedingungen, wie sie beim Hydroxylamin u. s. w. eingehalten wurden, kein Resultat.

Zur Nomenclatur vergl. diese Berichte 32, 2344 [1899].

Experimenteller Theil.

p-Nitrosomonoäthylanilin und Benzylecyanid: 4-Monoäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-phenyl,
 $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CN) \cdot C_6H_5$.

4 g Nitrosomonoäthylanilin wurden in 30 ccm Alkohol gelöst, bis zum Sieden erhitzt und dann die Lösung von 3 g Benzylecyanid in 20 ccm heissem Alkohol hinzugegeben. Als zu der siedenden Mischung 3 ccm einer gesättigten Sodalösung (in Wasser) hinzugesetzt wurden, trat innerhalb einiger Minuten ein Farbumschlag von grün in dunkelrothbraun ein, welche Farbe bei halbstündigem Erwärmen auf dem Dampfbade noch intensiver wurde. Beim Erkalten krystallisirte das Condensationsproduct in dunkelrothen Nadeln aus, die zwei Mal aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether, Essigester, Aceton und Eisessig; sie schmelzen bei 112° (uncorr.). Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird die Verbindung in Benzylecyanid und Monoäthylphenylendiamin zerlegt.

0.1919 g Subst.: 0.5399 g CO₂, 0.1012 g H₂O. — 0.20 g Subst.: 29 ccm N (20°, 767 mm).

C₁₈H₁₅N₃. Ber. C 77.10, H 6.02, N 16.86.
 Gef. » 76.75, » 6.04, » 16.63.

p-Nitrosomonoäthylanilin und *p*-Nitrobenzylecyanid:
 4-Aethylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-4'-nitrophenyl,
 $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Das Condensationsproduct wurde in entsprechender Weise aus 4 g Nitrosomonoäthylanilin, 6 g *p*-Nitrobenzylecyanid in 50 ccm Alko-

hol und 3 ccm Sodalösung erhalten. Seidenglänzende Nadeln, im auffallenden Licht tiefgrün, im durchfallenden tiefroth. Schmp. 164°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausser Wasser; schwer löslich in kaltem Alkohol.

0.2258 g Subst.: 37.8 ccm N (20°, 761.5 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 19.05. Gef. N 19.29.

p-Nitrosomonomethylanilin und Benzylecyanid: 4-Methylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-phenyl.

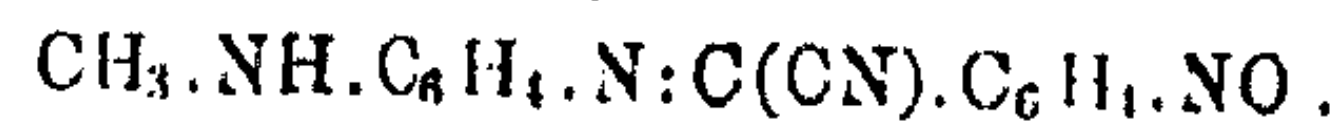


Aus 5.4 g Nitrosokörper und 4.6 g Benzylecyanid mittels Soda in alkoholischer Lösung. Carminrothe, seidenglänzende Nadeln. Schmp. 126°. Löslichkeitsverhältnisse gleich denen der Aethylverbindung.

0.1106 g Subst.: 29.8 ccm N (24°, 766 m).

$C_{15}H_{13}N_3$. Ber. N 17.87. Gef. N 17.81.

p-Nitrosomonomethylanilin und *p*-Nitrobenzylecyanid: 4-Methylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-4'-nitrophenyl.



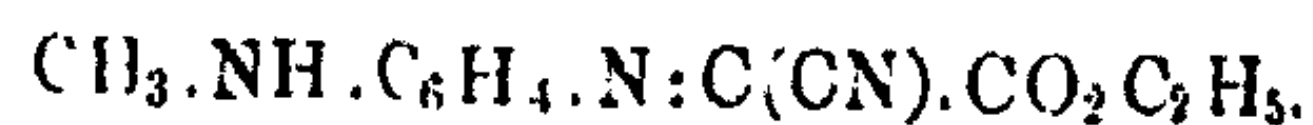
Aus 3.2 g Nitrobenzylecyanid und 2.7 g Nitrosomonomethylanilin in 20 ccm Alkohol und Soda. Seidenglänzende Nadeln, im auffallenden Licht violett, im durchfallenden dunkelroth. Schmp. 188°. Löslichkeit wie bei den Vorigen.

0.1677 g Subst.: 0.3943 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .

$C_{15}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 64.28, H 4.28.

Gef. » 64.12, » 4.19.

p-Nitrosomonomethylanilin und Cyanessigester: 4-Methylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-carbonsäureäthylester.



Die siedende Lösung von 4 g des Nitrosokörpers in 40 ccm Alkohol wurde mit 3.4 g Cyanessigester und mit 4 ccm 25-procentiger Sodalösung versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen wurde die tiefbraune Lösung auf -20° abgekühlt, wobei sich kleine würfelförmige Krystalle abschieden, die im reflectirten Licht blaugrün, im durchfallenden gelbroth erschienen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in der Wärme bedeutend leichter als in der Kälte. Schmp. 136°.

0.1498 g Subst.: 0.3415 g CO_2 , 0.0756 g H_2O . — 0.2064 g Subst.: 32.4 ccm N (23°, 762 mm).

$C_{17}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 62.33, H 5.62, N 18.18.

Gef. » 62.18, » 5.60, » 17.87.

Chlorhydrat des 4-Diäthylamidophenyl-cyan-azomethin-4'-nitrophenyls.

Wie schon früher¹⁾ erwähnt wurde, scheidet sich, wenn man trocknen Chlorwasserstoff in die Lösung des Condensationsproductes aus Nitrosodiäthylanilin und Nitrobenzylecyanid in absolutem Aether einleitet, ein halogenhaltiger Körper aus. Dieser lässt sich aus trockenem Chloroform unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiren und stellt dann ein citronengelbes, amorphes Pulver vom Schmp. 194° dar. Nach der Analyse ist auf ein Molekül des Condensationsproductes ein Molekül Salzsäure angelagert, das durch Erhitzen oder Feuchtigkeit leicht wieder abgegeben wird.

0.174 g Sbst.: 0.0701 g AgCl.

$C_{13}H_{18}O_2N_1.HCl$. Ber. Cl 9.91. Gef. Cl 9.96.

Einwirkung von Hydrazin, Phenylhydrazin und Anilin auf die Condensationsproducte aus Nitrosodialphylanilinen und Benzylecyanid resp. Nitrobenzylecyanid.

1. Hydrazin.

2 g 4-Diäthylamidophenyl- μ -cyan-azomethin-4'-nitrophenyl²⁾ wurden in 30 ccm Alkohol mit einer Lösung von 3 g Hydrazinchlorhydrat in 20 ccm verdünntem Alkohol eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Unter Blausäureentwicklung wurde die Lösung hellgelb; aus der erkalteten Lösung wurden durch Wasser gelblichweisse Krystalle gefällt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 57° schmolzen und sich als *p*-Nitrobenzoësäureäthylester erwiesen. Die Wirkung des Hydrazinchlorhydrates ist also die gleiche wie die verdünnter Mineralsäuren: das Condensationsproduct wird in Dimethyl-*p*-phenylendiamin und *p*-Nitrobenzoylcyanid gespalten; dieses zerfällt beim Kochen mit Alkohol in *p*-Nitrobenzoësäureester und Blausäure.

2. Phenylhydrazin.

2 g des Condensationsproductes aus Nitrosodiäthylanilin und Benzylecyanid³⁾ wurden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit der conc. wässrigen Lösung von 3 g Phenylhydrazinchlorhydrat 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die tiefrothe Farbe in orangegelb überging. Beim Erkalten schossen aus der Lösung reichlich Krystallnadeln an, die jedoch unter dem Mikroskop noch die rothen Rhomben des Ausgangskörpers beigemischt zeigten. Deshalb wurden sie aus Benzol umkrystallisirt. Wir erhielten daraus schwefelgelbe Nadeln, welche nach nochmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 152° schmolzen. Schwer löslich in heissem Alkohol und Benzol, fast un-

¹⁾ Diese Berichte 33, 963 [1900].

²⁾ Diese Berichte 32, 2346 [1899].

³⁾ Diese Berichte 32, 8245 [1899].

löslich in diesen Lösungsmitteln in der Kälte, unlöslich in Wasser. Aus dem Condensationsproduct von Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid wurde bei gleicher Behandlung derselbe Körper erhalten. Daraus und aus den Analysen folgt, dass der vorliegende Körper aus dem Ausgangsmaterial durch Ersatz des Dimethylphenylendiaminrestes mittels des Phenylhydrazinrestes entstanden ist und das Phenylhydrazon des Benzoylcyanids darstellt, das bisher noch nicht bekannt war, da Benzoylcyanid sich gegen Phenylhydrazin wie ein Säurechlorid verhält und Benzoylphenylhydrazin liefert.

Die Spaltung hat sich demnach in folgender Weise vollzogen:



0.1872 g Sbst.: 0.5225 g CO₂, 0.0864 g H₂O. — 0.2016 g Sbst.: 0.5631 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.2425 g Sbst.: 40.4 ccm N (21°, 756 mm).

C₁₄H₁₁N₃. Ber. C 76.00, H 4.98, N 18.69.
Gef. » 76.14, 76.19, » 5.16, 5.13, » 19.00.

3. Anilin.

3 g Anilinchlorhydrat werden in wenig Wasser gelöst und mit 2 g des Condensationsproductes von Benzylcyanid und Nitrosodiäthylanilin in 20 ccm Aceton eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Zur Isolirung des entstandenen Reactionsproductes haben wir zwei Wege eingeschlagen; einmal liessen wir unter Zusatz von etwas Wasser erkalten. Dabei schied sich ein röthlichgelber, krystallinischer Körper aus, aus welchem man mit Benzol unverändertes Ausgangsmaterial auswaschen konnte. Der Rückstand erwies sich als halogenhaltig, auch nach dem Weglösen des überschüssigen Anilinchlorhydrates. Bei dem zweiten Verfahren dampften wir die acetonische Lösung auf dem Wasserbade ein, kochten mit Benzol aus und wuschen mit sehr verdünnter Salzsäure. Auf dem Filter blieb derselbe Körper wie vorher. Diese Verbindung konnte aus 95-procentigem Alkohol unter Zusatz von Aether bis zur beginnenden Trübung in kleinen, weissen Nadelchen erhalten werden, die bei 286° schmolzen. Diese Krystalle erwiesen sich als das Chlorhydrat des schon mehrfach beschriebenen Diphenylbenzenylamidins.



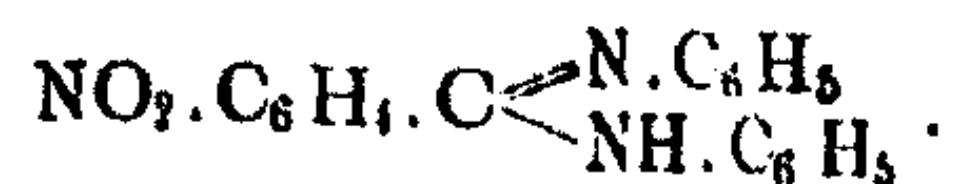
Die Reaction ist also in der Weise vor sich gegangen, dass zunächst der Phenylendiaminrest durch die Anilgruppe ersetzt wurde und dann die CN-Gruppe durch NH.C₆H₅ unter Abspaltung von Blausäure, die beim Kochen der Acetonlösung reichlich entwich, verdrängt wurde. Das freie Amidin konnte leicht erhalten werden.

wenn man das Chlorhydrat in 50-procentigem Alkohol löste und mit Ammoniak versetzte. Die Base schied sich alsdann ab und zeigte nach dem Umkrystallisiren den Schmp. 144° des symm. Diphenylbenzenylamidins.

0.1939 g Subst.: 18.2 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{15}H_{16}N_2$. Ber. N 10.33. Gef. N 10.59.

Symm. Diphenyl-*p*-nitrobenzenylamidin,



Als 4 g des Condensationsproductes von *p*-Nitrobenzylecyanid und Nitrosodiäthylanilin mit 6 g Anilinchlorhydrat in 50 ccm Alkohol gekocht wurden, zeigte sich bald Blausäuregeruch; nach kurzer Zeit schied sich ein orangefarbener Körper ab. Nach dem Abkühlen, Absaugen und Waschen mit Wasser, wurde mit Benzol nachgespült. Die zurückbleibende Verbindung erwies sich als ein Chlorhydrat. Die ihm zu Grunde liegende Base konnte indessen nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden, da sie beim Fällen amorph und in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Daher wurde nur das Chlorhydrat in folgender Weise rein dargestellt. Man löst das Rohproduct in 50-procentigem Alkohol und giesst in Natriumacetatlösung. Die abgetrennte Base wird in Alkohol gelöst und tropfenweise concentrirte Salzsäure zugegeben; dabei fällt das salzsaure Salz als fleischfarbener Niederschlag aus, der nach nochmaligem Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol bei 293° schmilzt.

0.1534 g Subst.: 0.3609 g CO_2 , 0.0659 H_2O . — 0.1838 g Subst.: 19 ccm N (23°, 755 mm). — 0.1548 g Subst.: 0.0606 g AgCl.

$C_{15}H_{15}O_2N_3 \cdot HCl$. Ber. C 64.49, H 4.53, N 11.88, Cl 10.04.
Gef. » 64.18, » 4.76, » 11.63, » 9.68.

Beim Erhitzen der salzsauren Salze von Ammoniak, Methylamin und Methylanilin mit den Condensationsproducten aus Nitrosodialkylanilinen und Benzylecyanid, resp. dessen Nitroverbindung konnten nur die Ausgangskörper isolirt werden.

20. Franz Kunkell: Darstellung von Oxyamido- und Oxyamidochlor-Ketonen.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.)

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 17. Januar.)

Im vergangenen Jahre¹⁾ habe ich an dieser Stelle über aromatische Amidoketone und deren Halogenderivate berichtet. Ich fand damals, dass nicht nur Acetanilid und seine Homologen leicht den Acetyl- resp. Chloracetyl-Rest substituieren, sondern auch Phenacetin zu dieser Reaction mit Erfolg zu verwenden ist²⁾. Phenacetin oder *p*-Aethoxy-Acetanilid lässt sich leicht nitriren, und zwar ist die Stellung der eingetretenen Nitrogruppe ganz von der Art der Nitrirung abhängig. Lässt man auf in Aether gelöstes Phenacetin tropfenweise starke Salpetersäure einwirken, so erhält man unter intensiver Rothfärbung der ätherischen Lösung aus derselben ein Nitrophenacetin, in welchem die Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Acetylamidogruppe steht. W. Autenrieth und O. Hinsberg³⁾ behandelten Phenacetin mit 10—12-procentiger Salpetersäure und erhielten so auch das erwähnte Mononitrophenacetin. Dieselben stellten auch durch Abspalten der Acetylgruppe mittelst Alkali das *o*-Nitrophenetidin her.

G. Cohn⁴⁾, der sich in letzter Zeit mit Untersuchungen über Phenacetin beschäftigte, fand, dass dasselbe leicht durch 1- bis 2-stündiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure sulfonirt wird.

Bei Gelegenheit der Ketonsynthesen mit Aethern des Phenols u. s. w. machten C. Hartmann und L. Gattermann⁵⁾ die Beobachtung, dass neben dem erwarteten Keton eine beträchtliche Menge von freiem Phenol entstanden war. Sie untersuchten deshalb die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenoläther und fanden, dass das Aluminiumchlorid die Phenoläther leicht verseift.

Auch diesen Vorgang konnte ich bei den folgenden Reactionen constatiren.

Acetylamido-Oxyacetophenon, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{COCH}_3$.

Zur Darstellung dieses Amidooxyketones löste ich 10 g Phenacetin in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff und gab hierzu 20 g Acetyl bromid und darauf bei starker Sonnenbelichtung 30 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid. Die Mischung bräunte sich bald und schied eine dick-

¹⁾ Diese Berichte 33, 2641 [1900].

²⁾ H. Schmidt, Dissertation, Rostock 1900.

³⁾ Archiv d. Pharm. 229, 456—467. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 309, 233.

⁵⁾ Diese Berichte 25, 3531 [1892].

flüssige Masse ab; diese wurde mit Eiswasser zersetzt und lieferte so eine grau, bröcklige Masse. Letztere, in Alkohol gelöst, ergab das bei 165° schmelzende Keton in würfelförmigen, gelben Krystallen.

0.2700 g Sbst.: 0.6138 g CO₂, 0.1392 g H₂O. — 0.3001 g Sbst.: 18.0 ccm N (15°, 769 mm).

C₁₀H₁₁NO₃. Ber. C 62.17, H 5.69, N 7.25.

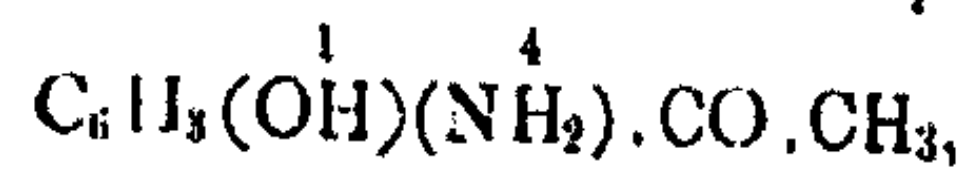
Gef. » 62.01, » 5.74, » 7.10.

Diese Substanz ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in verdünnten Säuren, dagegen leicht löslich in Natron- oder Kali-Lauge.

Der Constitutionsbeweis für diese Verbindung konnte leider bis jetzt nicht erbracht werden, da eine Oxydation mit Permanganatlösung erfolglos war. Ich darf aber wohl mit Bestimmtheit annehmen, dass die Acetylgruppe sich wie die Chloracetylgruppe gestellt hat, d. h. zur Hydroxylgruppe in *o*-Stellung getreten ist.

Aluminiumchlorid führt also nach angegebener Weise nicht nur den Acetylrest in das Phenacetin ein, sondern spaltet auch die Aethylgruppe des Aethoxyls ab.

Oxy-Amidoacetophenon oder Aceto-*p*-Amidophenol,



erhielt ich leicht durch 15 Minuten langes Kochen obiger Verbindung mit concentrirter Salzsäure und Zersetzen des salzsauren Salzes mit Ammoniak bei guter Kühlung. Das Amidoketon scheidet sich hierbei in glänzenden, gelbgrünen Nadeln aus, die bei 105° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.2450 g Sbst.: 13.0 ccm N (13°, 758 mm).

C₈H₉NO₂. Ber. N 6.15. Gef. N 6.25.

Das salzsaure Oxyamidoacetophenon entsteht beim Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Lösung vorgenannter Base. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in weissen Blättchen, die bei 155° unter Zersetzung schmelzen.

0.2130 g Sbst.: 0.1629 g AgCl.

C₈H₁₀NO₂Cl. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 18.87.

Phenylhydrazon des Oxy-acetylamido-acetophenons.

Zum Nachweis der Ketogruppe liess ich auf 2 g Oxyacetylamidoacetophenon überschüssiges Phenylhydrazin unter Erwärmen einwirken. Das Hydrazon krystallisirt in kleinen, gelblichen Nadeln und schmilzt bei 207°. Auch diese Substanz ist, wie die meisten Hydrazone, leicht zersetzlich. Schon nach mehrstündigem Stehen an der Luft sinkt der Schmelzpunkt und ebenso ändert sich die Farbe.

0.1340 g Sbst.: 17.0 ccm N (15°, 755 mm).

C₁₈H₁₇N₃O₂. Ber. N 14.84. Gef. N 14.6.

Das betreffende Oxim schmilzt bei 160° und krystallisirt in langen, weissen Nadeln.

0.1228 g Sbst.: 14.7 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{10}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 18.46. Gef. N 18.47.

Nitro-Oxyacetylamidoacetophenon,
 $NO_2.C_6H_2(OH)(NH.COCH_3).CO.CH_3$.

Ein Versuch, das Oxyacetylacetophenon in wässriger Lösung zu nitriren, misslang. Bei Zugabe des Ketons zu verdünnter Salpetersäure entstand eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit. Die Lösung hellte sich jedoch bald auf, und beim Erwärmen fand eine lebhaft Gasentwicklung statt. Diese Lösung, zur Krystallisation eingedampft, ergab gut ausgebildete, harte, farblose Krystalle von Oxalsäure. (Durch Analyse nachgewiesen.)

Um nun eine nitrirende und nicht oxydirende Wirkung der Salpetersäure zu bewirken, löste ich 1 g Oxyacetylamidoacetophenon in 5 g Eisessig und gab hierzu tropfenweise starke Salpetersäure. Ein starkes Abkühlen des Gemisches ist nöthig. Die dunkelrothe Lösung, in Eiswasser gegossen, schied gelbe Flocken aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 170° schmolzen. Die so erhaltenen gelben Nadeln lösten sich leicht in Alkohol.

0.3633 g Sbst.: 37.0 ccm N (27°, 764 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O_5$. Ber. N 11.7. Gef. N 11.9.

Natriumsalz des Oxyacetylamidoacetophenons,
 $C_6H_3(ONa)(NH.COCH_3).CO.CH_3$.

Das Oxyacetylamidoacetophenon löst sich, wie oben angegeben, leicht in Alkalilauge; diese Löslichkeit ist durch die Hydroxylgruppe bedingt. Das reine Natriumsalz entsteht durch Lösen von 5 g metallischem Natrium in ungefähr 30 g absolutem Alkohol und Zugabe von 1 g Oxyacetylamidoacetophenon, in Alkohol gelöst, in citronengelben Blättchen. Das Salz schmilzt bei 225° unter Zersetzung, ist leicht löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol.

0.2960 g Sbst.: 0.0961 g Na_2SO_4 .

$C_{10}H_{10}NO_3Na$. Ber. Na 10.69. Gef. Na 10.5.

Durch längeres Kochen vorgenannter Verbindung mit überschüssigem Jodäthyl am Rückflusskühler erhielt ich den

Aethyläther des Oxy-acetylamido-acetophenons
 (oder Aethoxy-acetylamido-acetophenon)

in weissen Nadeln. Schmp. 155°. Der Aether ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich aber in Natronlauge.

0.2360 g Sbst.: 0.5661 g CO_2 , 0.1450 g H_2O . — 0.3390 g Sbst.: 19.4 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{12}H_{15}NO_3$. Ber. C 65.5, H 6.78, N 6.33.

Gef. » 65.4, » 6.82, » 6.49.

Einmal ist es auch gelungen diesen Aether auf folgende Weise zu erhalten. Bei der Darstellung von Oxyacetylamido-acetophenon hatten sich bei der Zersetzung des organischen Aluminiumdoppelsalzes Nebenproducte störend bemerkbar gemacht. In der Annahme, dass dies nur von einer zu heftigen Reaction infolge eines Ueberschusses von Aluminiumchlorid herrühre, nahm ich bei einem weiteren Versuch nur 20 g Aluminiumchlorid, also $\frac{2}{3}$ der oben angegebenen Menge. Die Reaction verlief unter denselben Bedingungen, die entstandene Verbindung war jedoch der Aethyläther des Oxyacetylamidoacetophenons. Hierbei hatte also das Aluminiumchlorid die Aethylgruppe nicht abgespalten. Weitere Versuche, den Aether auf diese directe Weise herzustellen, misslangen jedoch, und ich erhielt ausschliesslich das Oxyacetylamidoacetophenon.

Aceto-*p*-Phenetidin oder Aethoxy-Amidoacetophenon,
 $C_8H_9(OC_2H_5)(NH_2).CO.CH_3$,

entsteht aus vorgenanntem Aether durch Erhitzen mit Salzsäure. Gelbe Nadeln, löslich in Alkohol, bei 60° schmelzend.

0.1470 g Sbst.: 10 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{10}H_{13}NO_2$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.72.

Das salzsaure Salz schmilzt bei 215° und krystallisirt in weissen Schuppen, die sich am Licht bald röthlich färben.

0.3125 g Sbst.: 0.2077 g AgCl.

$C_{10}H_{14}NO_2Cl$. Ber. Cl 16.47. Gef. Cl 16.44.

Das Phenylhydrazon des Aethoxyacetylamidoacetophenons bildet braungelb gefärbte Nadeln, die sich bei 180° zersetzen.

0.2171 g Sbst.: 25 ccm N (19°, 766 mm).

Ber. N 13.5. Gef. N 13.3.

Starke Salpetersäure, tropfenweise zu einer essigsauren Lösung von Oxyäthyl-Acetylamidoacetophenon gegeben, wirkt nitrirend, sodass sich das

Mononitro-Aethoxy-Acetylamidoacetophenon,
 $NO_2.C_8H_9(OC_2H_5)(NH.COCH_3).CO.CH_3$,

bildet. Diese Verbindung ist beständig, und schmilzt bei 125°.

0.1691 g Sbst.: 16.0 ccm N (20°, 768 mm).

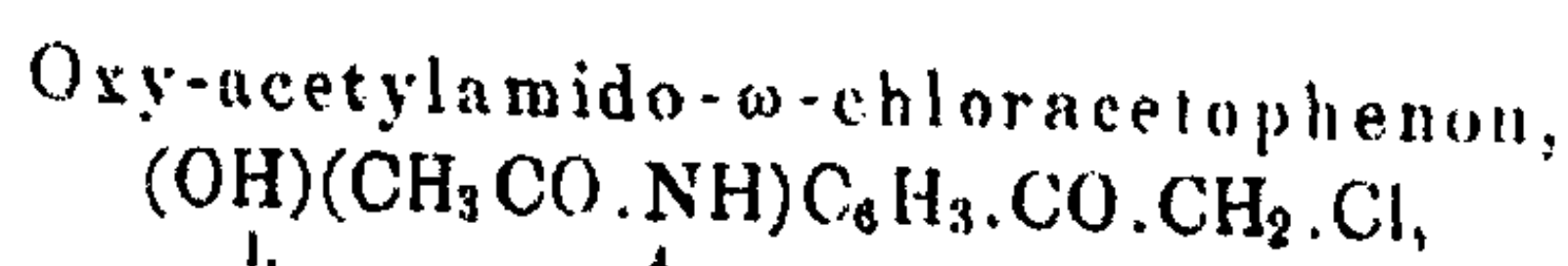
$C_{12}H_{14}N_2O_5$. Ber. N 10.52. Gef. N 10.94.

Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Phenacetin.

Schon bei der Darstellung der Amidochlorketone zeigte es sich, dass Chloracetylchlorid bei weitem energischer auf Acidylamine einwirkte als Acetylchlorid, und dass die Ausbeute an Halogenketonen

eine bessere war, als die der reinen Amidoketone. Auch auf Phenacetin wirkt Chloracetylchlorid im Beisein von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff viel energischer ein.

10 g Phenacetin gab ich in eine flache Porzellanschale und hierzu 50 g Schwefelkohlenstoff und 20 g Chloracetylchlorid. In dieses Gemisch brachte ich sogenanntes pulverisirtes Aluminiumchlorid. Die Reaction ging lebhaft vor sich. Durch häufiges Umrühren verdunstete der Schwefelkohlenstoff bald und das ganze Reaktionsgemisch erstarrte zu einer leicht zerreiblichen, porösen, citronengelben Masse. Dieses Aluminiumdoppelsalz zersetzte ich sodann mit Eiswasser, dem ich Salzsäure zufügte. Die ausgeschiedene schmutziggelbe Masse wurde getrocknet und in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung krystallisirt das Chlorketon in gelben Nadeln, die bei 190° schmelzen. Dieses Halogenketon greift die Schleimhäute, wie alle derartige Verbindungen, heftig an. Es löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether, ist unlöslich in Säuren, dagegen leicht löslich in Basen. Die Analysen zeigen, dass sich



gebildet hat.

0.3068 g Sbst.: 0.5921 g O₂, 0.1230 g H₂O. — 0.2453 g Sbst.: 13 cem N (13°, 758 mm). — 0.3351 g Sbst.: 0.2150 g AgCl.

C₁₀H₁₀NO₃Cl. Ber. C 52.74, H 4.39, N 6.15, Cl 15.61.
Gef. » 52.6, » 4.43, » 6.25, » 15.64.

Die Stellung des Chloracetylrestes versuchte ich auch hier durch Oxydation nachzuweisen, jedoch ist mir dieses bisher auf keinerlei Weise gelungen. Salpetersäure führte auch diese Verbindung in Oxalsäure über.

Durch Kochen mit Salzsäure verliert diese Substanz den Acetylrest und geht in das leicht in Säuren lösliche Oxyamido- ω -chloracetophenon, (OH)(NH₂)C₆H₃.CO.CH₂.Cl, über. Diese Verbindung schmilzt bei 135° und krystallisirt in gelblich grünen Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aether und Säuren lösen und an der Luft sich bald zersetzen.

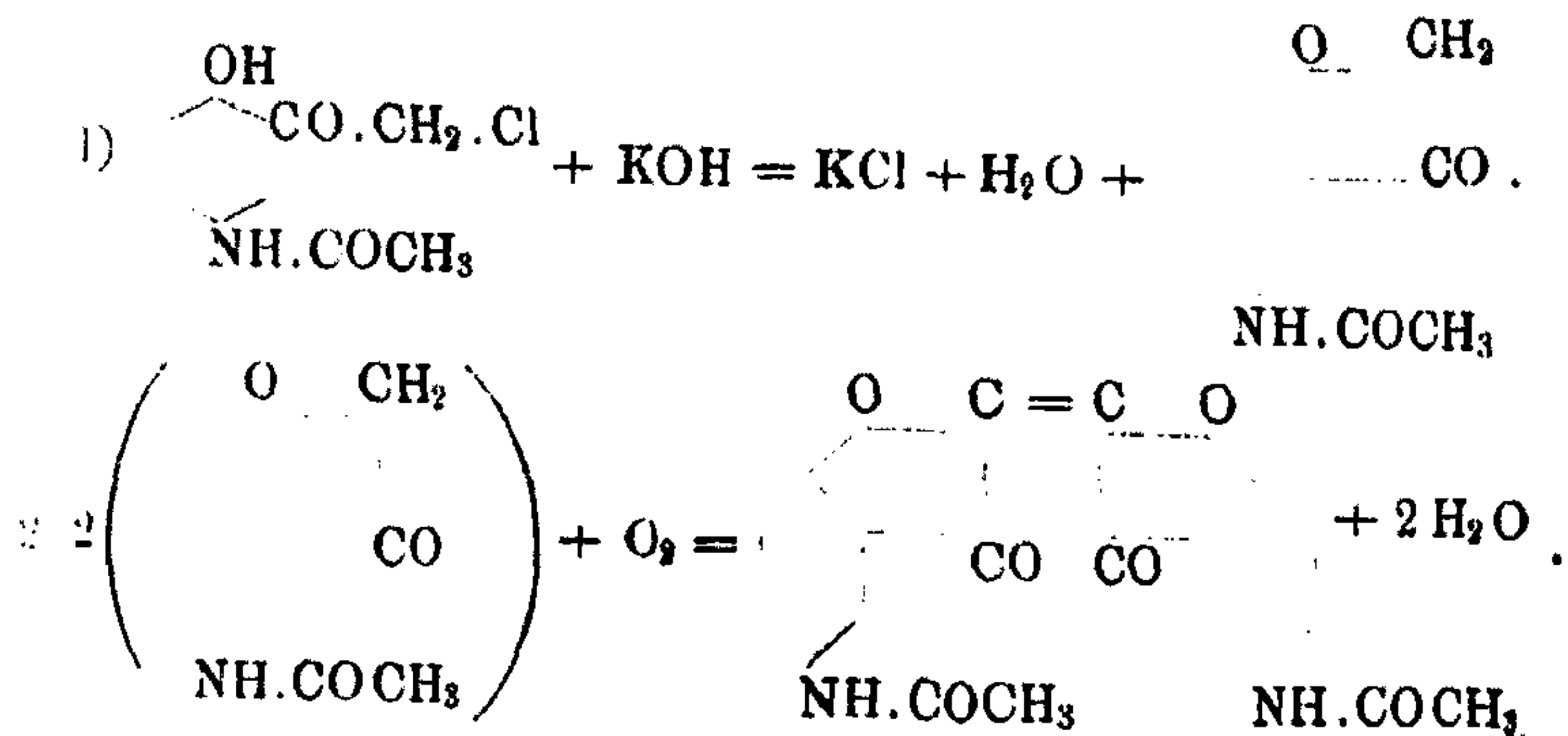
0.2832 g Sbst.: 0.2201 g AgCl.

C₈H₈NO₂Cl. Ber. Cl 19.13. Gef. Cl 19.25.

Während Alkohol diese Verbindung farblos auflöst, färbt sich eine Lösung derselben in Lauge intensiv roth. Es muss demnach eine Reaction vor sich gehen und in der That nehmen nicht nur Natron- und Kali-Lauge, sondern auch Ammoniak das Halogen völlig weg.

Durch die Einwirkung von Basen (Ammoniak, Kali- oder Natron-Lauge) können sich ja, da diese Substanzen sowohl aus dem Oxyacetylamidochloracetophenon, als auch aus dem Oxyamidochloracetophenon Halogen entfernen, folgende Substanzen bilden:

Nimmt man an, dass die Chloracetylgruppe im Oxyacetylamido-chloracetophenon in *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe steht, so würde sich bei der Einwirkung von Alkali ein Acetylamido-Sauerstoff-indigo nach folgender Gleichung bilden:



Dass eine solche Reaction vor sich geht, ergibt sich aus folgender Thatsache. Löst man das Oxyacetylamidochloracetophenon in Alkali und giebt dann zu dieser intensiv rothen Lösung Essigsäure, so scheidet sich ein rother Niederschlag aus, der leicht in Lauge (Basen), aber unlöslich in verdünnten Säuren ist. Durch öfteres Auflösen dieser rothen Substanz in Alkohol und Ausfällen mit Aether erhielt ich eine Verbindung, die folgende Analyse ergab:

0.2295 g Subst.: 0.5324 g CO₂, 0.1114 g H₂O. — 0.1512 g Subst.: 10 ccm N₂ (23°, 743 mm).

Für oben angeführten Acetylamido-Sauerstoffindigo:

C₂₀H₁₄O₆N₂. Ber. C 63.5, H 3.7, N 7.4.

Gef. » 63.3, » 5.4, » 7.27.

Ammoniak wirkt auf das Oxyacetylamidochloracetophenon in derselben Weise ein.

Hr. cand. chem. Schüler ist mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen beschäftigt und hat schon einige Derivate derselben dargestellt.

21. Richard Willstätter: Synthese des Tropidins.

(Vorläufige Mittheilung.)

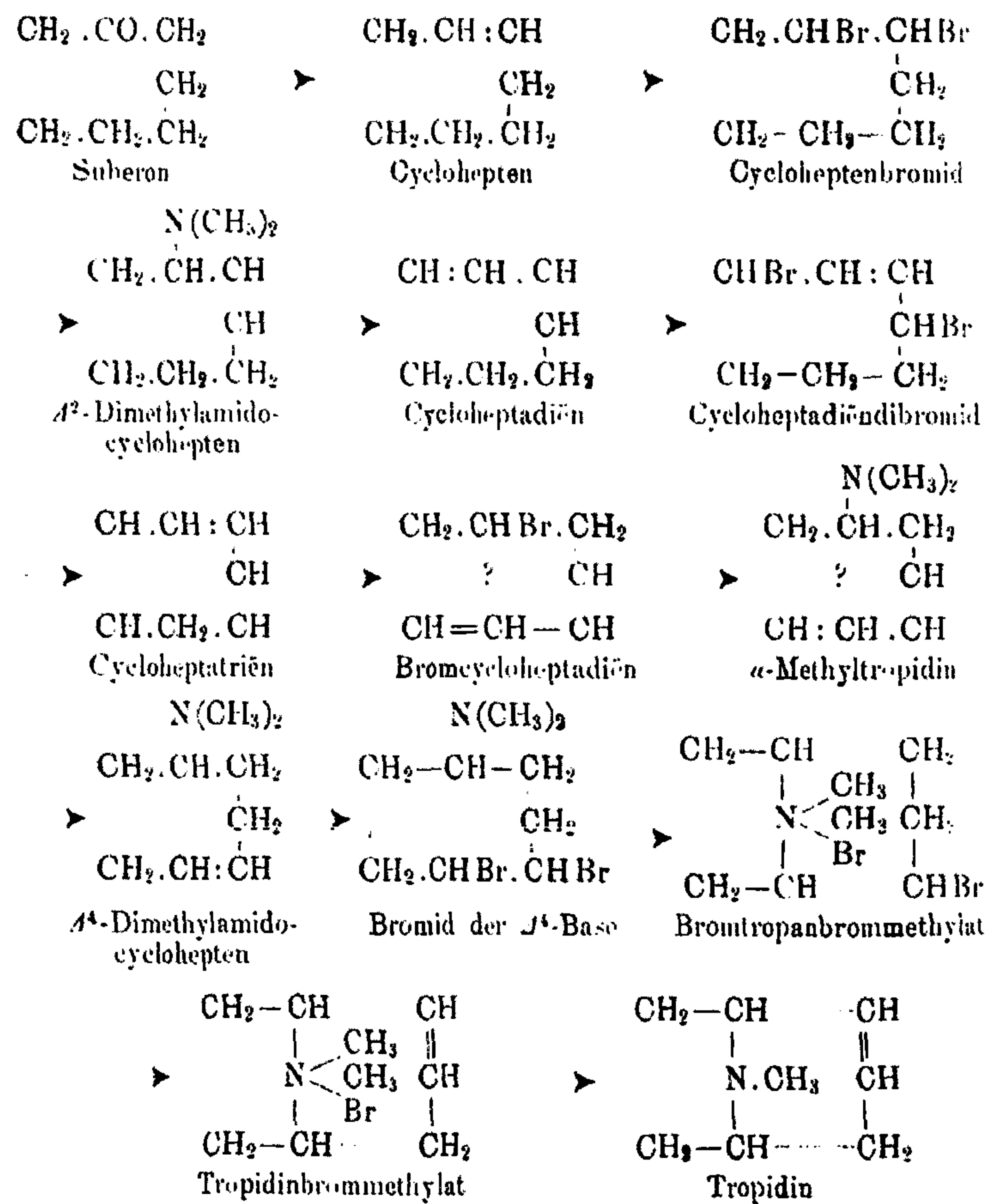
[Aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

Die Methode der Synthese von Tropan und Tropidin besteht darin, dass der Weg des Abbaues dieser Alkaloide, der zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit einem Ring von sieben Kohlenstoffatomen führt, in umgekehrter Folge besprochen wird: Suberon liefert die Kohlenwasserstoffe Hydrotropiliden (C₇H₁₀) und Tropiliden (C₇H₈);

aus den Hydrobromiden beider entstehen bei der Einwirkung von Dimethylamin Methyltropidin und Methyltropane; und von diesen ungesättigten monocyclischen Basen führt eine Methode intramolecularer Alkylierung zu vielen Derivaten des Tropans, die dessen eigenthümliches bicyclisches System enthalten.

Der Ergebniss dieses Verfahrens wurde durch den Umstand begünstigt, dass die meisten Phasen der Synthese mit den Abbauprodukten des Tropins ausgearbeitet werden konnten: so zuvörderst zahlreiche Übergänge von den ungesättigten heptacyclischen Aminen zu eigentlichen Tropinbasen, ferner in zweiter Linie die Bildungen von Methyltropan aus Methyltropidin und beider Amine aus Hydrotropiliden und Tropiliden. Dann erst lieferte Korksäure als Ausgangsmaterial das Suberon, mit welchem sämtliche Umwandlungen bis zum reinen Tropidin durchgeführt worden sind. Die folgende Tabelle möge die hauptsächlichen Phasen der Synthese skizziren.



1. Umwandlung von Suberon in Cycloheptatrien (Tropiliden).

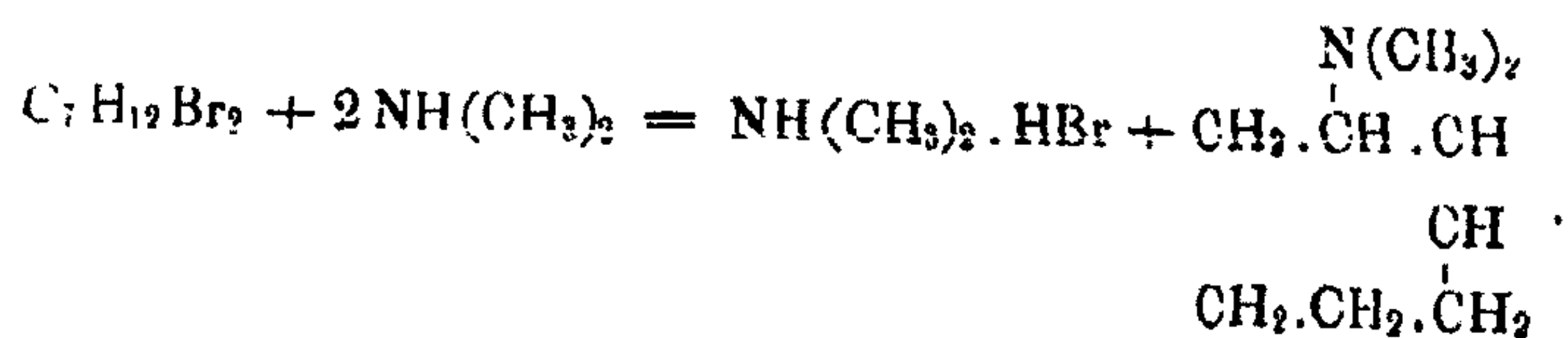
Cycloheptadien aus Cyclohepten.

Ein Theil des angewandten Cycloheptens wurde aus Cocain be-
reitet: durch Abbau des Hydroecgonidins¹⁾ erhält man Cycloheptan-
carbonsäure, deren Amid bei der Einwirkung von Natriumhypobromit
in Cycloheptanamin übergeht; daraus entsteht durch erschöpfende Me-
thylirung Cyclohepten.

In grösserer Menge lieferte mir Suberon den Kohlenwasserstoff,
theils nach den Angaben von Markownikoff durch Vermittlung von
Suberol und Suberyljodid, theils durch Reduction des Suberoxims zum
Amin und erschöpfende Methylirung desselben.

Für die Umwandlung von cyclischen Ketonen in doppelt und drei-
fach ungesättigte Verbindungen fehlt es bis jetzt an einer brauch-
baren Methode, und insbesondere bietet die Einführung der zweiten
Doppelbindung grosse Schwierigkeiten. Zwar soll nach einer nur in
russischer Sprache veröffentlichten Mittheilung von Markownikoff²⁾
bei der Behandlung von Cycloheptenbromid mit alkoholischer Kali-
lauge unter Anderem ein noch nicht genügend untersuchter Kohlen-
wasserstoff von der Zusammensetzung C_7H_{10} entstehen, aber es gelang
mir durchaus nicht, dieses Verfahren zur Darstellung des Kohlen-
wasserstoffes zu verwerthen. Als Hauptproduct entstand vielmehr
Cycloheptenoläthyläther (vom Sdp. 170—175°) und nur in gering-
fügiger Ausbeute ein Kohlenwasserstoff, der mit dem auf den übrigen
Wegen bereiteten Cycloheptadien nicht identisch ist. Letzteres ist
nämlich indifferent gegen metallisches Natrium, während Markowni-
koff's Kohlenwasserstoff nach den Angaben des Autors ein Natrium-
salz bildet.

Es gelang nun, Cycloheptendibromid durch Erwärmen mit
einer Lösung von Dimethylamin in Benzol beinahe glatt (in geringer
Menge bildete sich daneben Bromtoluol vom Sdp. 182—183°) in
eine ungesättigte Base, Δ²-Dimethylamidocyclohepten, überzuführen,
welche durch erschöpfende Methylirung Cycloheptadien in vortrefflicher
Ausbeute liefert.



Nach vorläufigen Ermittlungen ist diese Methode, für welche die
Anwendung indifferenten Lösungsmittel (Ausschluss von Wasser und
Alkohol) wesentlich ist, allgemeiner anwendbar.

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 31, 2498 [1898].

²⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 27, 285 [1895].

Δ^2 Dimethylamidocyclohepten, $C_9H_{17}N$: mardotisch und stechend riechendes Oel vom Sdp. 188° (corr.). — Platindoppelsalz: Prismen, bei $177-178^\circ$ unter Zersetzung schmelzend, in Wasser recht schwer, in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich. — Aurat: Blättchen vom Schmp. $94-95^\circ$. — Pikrat: Nadeln vom Schmp. $162-163^\circ$. — Jodmethylat: rautenförmige Täfelchen vom Schmp. $162-163^\circ$. — Die Base addirt leicht Salzsäure und Brom; zum Unterschied von den Additionsproducten aus Δ^3 - und Δ^4 -Dimethylamidocyclohepten erleiden die freie Hydrochlorbase und das freie Dibromid beim Erwärmen keine Umwandlung in Ammoniumverbindungen.

Die angenommene Constitution der ungesättigten Base wird durch zwei weitere Bildungsweisen bestätigt: sie entsteht aus dem Monohydrobromid des Cycloheptadiäns, $C_7H_{11}Br$, vom Sdp. 85° bei 12 mm. bei der Einwirkung von Dimethylamin und ferner aus dem Amid der Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure durch Behandlung mit Brom und Alkali und darauffolgende Methylierung des entstandenen Δ^2 -Amidocycloheptens.

Cycloheptadiän, C_7H_{10} . Der durch Destillation von Cycloheptentrimethylammoniumhydroxyd gebildete Kohlenwasserstoff (Ausbeute 26.7 g aus 49.8 g Cyclohepten) ist identisch mit dem durch erschöpfende Methylierung von Tropan gewonnenen Hydrotropilliden¹⁾. Siedet über metallischem Natrium bei $120-121^\circ$ (corr.); absorbiert begierig Sauerstoff und verharzt.

C_7H_{10} (aus Suberon) D_{40}^{20} 0.8809 (mit frisch dargestelltem Kohlenwasserstoff bestimmt).

C_7H_{10} (aus Tropan) D_{40}^{20} 0.8823 (neue Bestimmung mit frisch destillirtem Kohlenwasserstoff).

Besonders wichtig ist es, dass die verschiedenen Dimethylamidocycloheptene (Methyltropane), nämlich die Δ^2 -, Δ^3 - und Δ^4 -Base, denselben Kohlenwasserstoff mit benachbarten Doppelbindungen liefern, welcher aus der Δ^4 -Base nur durch Verschiebung der Doppelbindung entstehen kann²⁾. Die Identität der Cycloheptadiäne verschiedener Herkunft folgte:

1. aus der Ueberführung in das Hydrobromid und das oben beschriebene Δ^2 -Dimethylamidocyclohepten. (Der Kohlenwasserstoff

$CH_2 \cdot CH:CH$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH$ würde Δ^3 - oder Δ^4 -Dimethylamidocyclohepten liefern.)
 $CH_2 \cdot CH:CH$

¹⁾ R. Willstätter, diese Berichte 30, 721 [1897].

²⁾ Nach einer freundlichen Privatmittheilung von Hrn. Prof. Dr. J. Thiele findet dieselbe Wanderung einer Doppelbindung bei der Bildung von Piperilen statt. Hr. Prof. Thiele hat nämlich festgestellt, dass Piperilen nicht Divinylmethan, sondern Methylbutadiän ist.

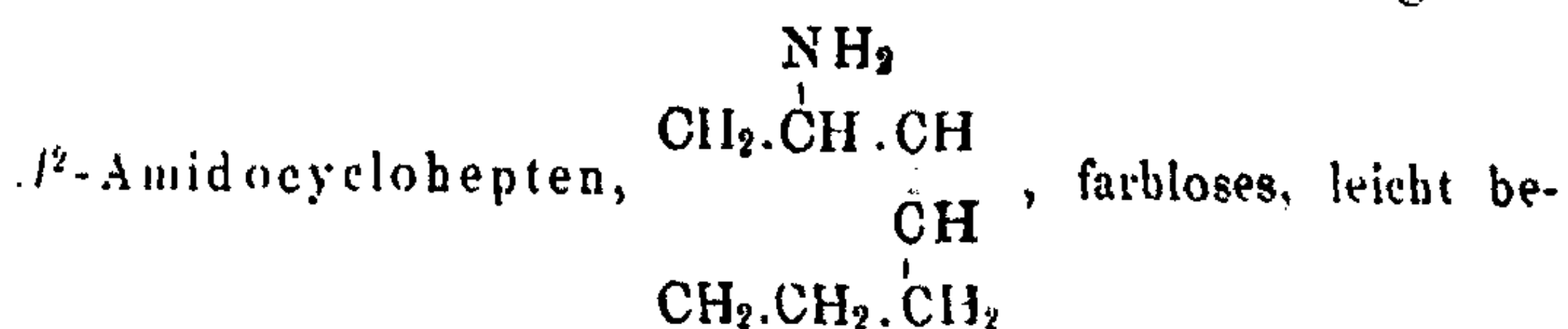
2. Aus der Addition von 2 Atomen Brom und Einwirkung einerseits von Methylamin, andererseits von Chinolin auf das Dibromid; die Dibromide der verschieden bereiteten Kohlenwasserstoffe enthalten das Brom in 1.4-Stellung.

Cycloheptadien aus Cycloheptencarbonsäure.

Bevor die Ueberführung von Suberon in Cycloheptadien gelungen war, diente ein anderer Weg zur synthetischen Darstellung von Cycloheptadien.

Das Amid der Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure, welche sich aus Cocain ohne Schwierigkeit gewinnen lässt, geht bei der Behandlung mit Brom und Alkalilauge in das Δ^2 -Cycloheptenamin über; aus diesem entsteht bei erschöpfender Methylierung das bei 162—163° schmelzende Jodmethylat des zuvor beschriebenen Δ^2 -Dimethylamidocycloheptens und weiterhin Cycloheptadien.

A. W. Hofmann's Methode ist demnach auch für die Gewinnung von ungesättigten Aminen aus den Amidon von Oleficarbonsäure anwendbar, während aus früheren Versuchen das Gegentheil gefolgert worden war¹⁾; allerdings lässt die Ausbeute zu wünschen übrig.

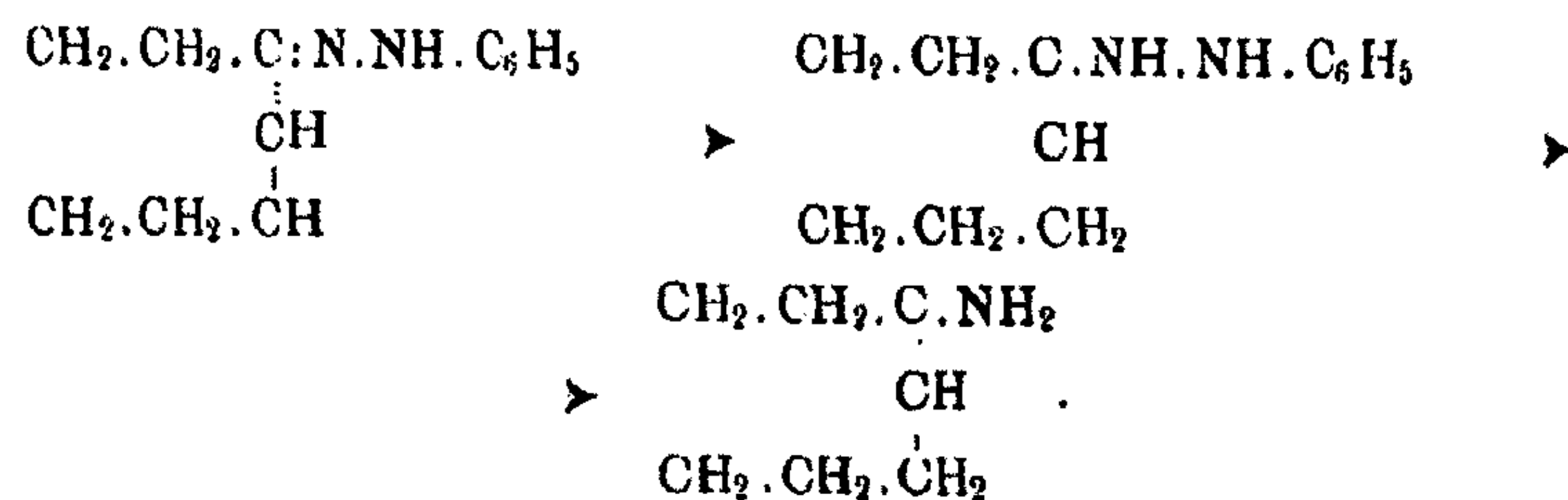


wegliches Oel vom Sdp. 166° (corr.); Ausbeute 12 g aus 80 g Amid; riecht sehr ähnlich den Terpenbasen, besonders dem Dihydrocarvylamin. Löst eine sehr beträchtliche Quantität Wasser; ist schwer in kaltem, noch schwerer in warmem Wasser löslich. Zieht begierig Kohlensäure an. — Chlorhydrat: spielend lösliche, hygroskopische Nadeln vom Schmp. 172—174° (Zersetzung). — Aurat: blättriger Niederschlag, bei 120—121° sich zersetzend. — Platinat: leicht lösliche Krystallblätter vom Schmp. 208—210° (unter Zersetzung). — Phenylsulfoharnstoff: rautenförmige und sechseckige Täfelchen vom Schmp. 129.5—130°.

Ein Isomeres des Δ^2 -Amidocycloheptens entsteht bei der Reduction von Tropilenphenylhydrazon mit Natriumamalgam in essigsaurer, alkoholischer Lösung. Diese Base ist der eben beschriebenen äusserst ähnlich, doch lassen die Derivate sichere Unterschiede erkennen (Platinat: bei 227—229° unter Zersetzung schmelzend; Schmelzpunkt des Phenylsulfoharnstoffs 124—125°). Möglicherweise liegt in diesem Isomeren, dessen Untersuchung vervollständigt werden soll,

¹⁾ Cfr. eine Privatmittheilung von A. W. Hofmann, angeführt von M. Freund und E. Gudeman, diese Berichte 21, 2695 [1888].

die Δ^1 Base¹⁾ vor, deren Bildung als ein neuer Fall von 1,4-Addition zu betrachten wäre:



Die zur Gewinnung von Cycloheptadien angewandte Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure ist synthetisch bereits von E. Buchner²⁾ aus Pseudophenyllessigsäure erhalten worden. Auf folgende Weise lässt sich auch ihre Bildung aus Suberon bewerkstelligen. Die wohlbekannte Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure (aus Oxysuberancarbonsäure) addirt Bromwasserstoff; die β -Bromcycloheptancarbonsäure (Sdp. 167—168° bei 25 mm) spaltet beim Erwärmen mit Chinolin Bromwasserstoff ab; es entsteht ein Gemenge von überwiegend Δ^1 - und einer geringeren Menge Δ^2 -Säure. Durch Krystallisation unter Abkühlung konnte die Δ^1 -Säure grösstentheils aus dem Gemenge abgeschieden werden, sie wurde nochmals derselben Behandlung (Addition und Abspaltung von Bromwasserstoff) unterworfen und ebenso aus dem dann erhaltenen Gemenge der wieder isolirte Hauptantheil von Δ^1 -Säure. Schliesslich liessen sich die bromfreien Säuren durch fractionirte Krystallisation trennen, und es wurden fast 30 pCt. des angewandten Materials als Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure erhalten. (Schmelzpunkt des Amids 157—159°.) Bei dem Nachweis der Bildung von Δ^2 -Säure und ihrer Bestimmung in den Gemengen fand R. Fittig's³⁾ Methode der Umwandlung in das isomere γ -Lacton mit Hülfe von Schwefelsäure Anwendung.

Lacton der γ -Oxycycloheptancarbonsäure, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$. Farblose Prismen vom Schmp. 103—104° (aus Benzol-Ligroin).

Cycloheptatrien aus Cycloheptadien.

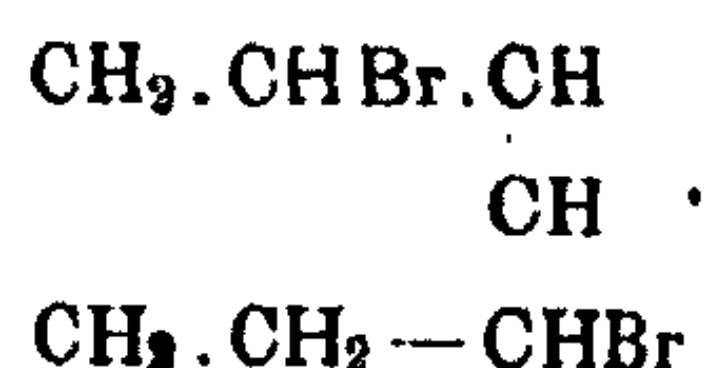
Das Dibromid des Cycloheptadiens wurde durch Addition von 2 Atomen Brom in Chloroformlösung unter Kühlung und Rühren dargestellt; dickflüssiges Oel⁴⁾ vom Sdp. 123° unter 15 mm Druck (Therm. i. D. bis 0°. Oelbadtemp. 135°).

¹⁾ Indessen entsteht aus dieser Base beim Behandeln mit salpetriger Säure kein Suberon; vfr. die Untersuchungen von P. Duden und A. E. McIntyre über Camphenamin, Ann. d. Chem. 313, 59.

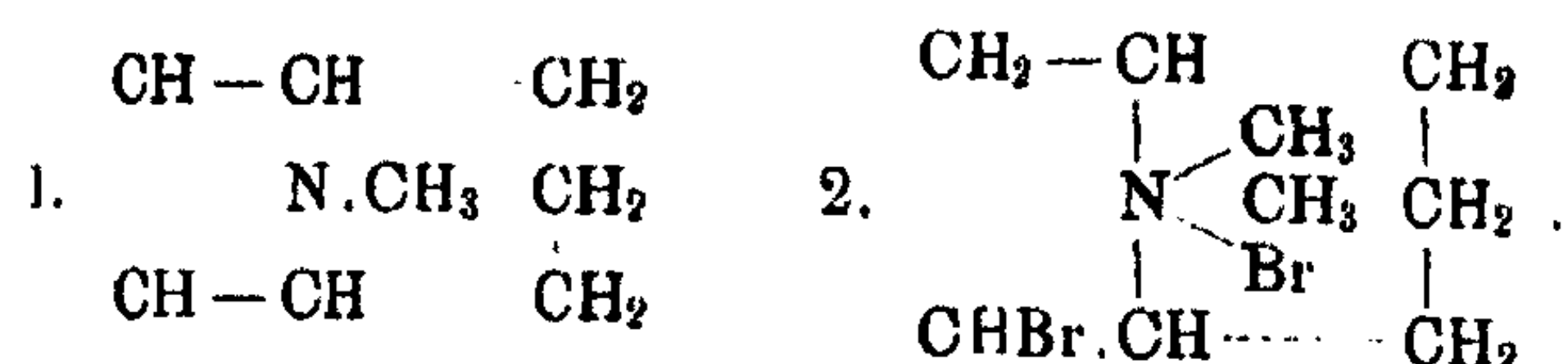
²⁾ Diese Berichte 33, 684 [1900]. ³⁾ Ann. d. Chem. 283, 47.

⁴⁾ Vermuthlich ein Gemenge der cis-trans-isomeren Formen.

Nach den Untersuchungen von J. Thiele über die 1.4-Additionen¹⁾, insbesondere über die Dibromide von Butadien²⁾ und Cyclopentadien³⁾ war zu erwarten, dass dieses Bromid entsprechend der folgenden Formel constituirt sein werde:



Bewiesen wird dies u. A. durch die Einwirkung von Methylamin: dabei bildet sich in namhaftem Betrage eine tertiäre bicyclische Base, welche mit Tropolin isomer ist und als Isotropidin bezeichnet werden soll (Formel 1). Die nämliche Base wurde in Form ihres Brommethylats erhalten aus einem Bromtropinbrommethylat (Formel 2) durch Erwärmen mit Alkalien.



Cycloheptatrien, C_7H_8 . Aus dem Dibromid entstand das Cycloheptatrien auf zwei Wegen. Dimethylamin wandelt das Bromid in ein Tetramethyldiamidocyclohepten (Sdp. 225–235°, anscheinend ein Gemenge von Cis-trans-Isomeren) um, das bei der erschöpfenden Methylierung Cycloheptatrien liefert. Viel einfacher liess sich aber die Abspaltung von Bromwasserstoff mit Hilfe von Chinolin ausführen; beim Erwärmen auf 150–165° bildete sich völlig glatt und quantitativ der Kohlenwasserstoff (Ausbeute 22.1 g C_7H_8 aus 26.7 g C_7H_{10}). Das so dargestellte Cycloheptatrien zeigte vollkommene Uebereinstimmung mit dem aus Tropolin entstehenden Tropiliden. Der Kohlenwasserstoff wurde über Natrium destillirt; er absorbiert lebhaft Sauerstoff an der Luft.

C_7H_8 aus Suberon: Sdp. (corr.) 116°. D_{40}^{20} 0.9082 (sofort nach Gewinnung und Destillation bestimmt).

C_7H_8 aus Tropolin: Sdp. (neue Bestimmung, corr.) 115.5–116.5°. D_{40}^{20} 0.9129 (nach Ladenburg, Ann. d. Chem. 217, 132.)

Hr. Prof. J. F. Eykman in Groningen hatte die Güte, das refractometrische Verhalten der aus Suberon bereiteten Kohlenwasserstoffe C_7H_{10} und C_7H_8 zu untersuchen und mir seine Beobachtungen mitzutheilen, welche die Uebereinstimmung der Kohlenwasserstoffe mit Hydrotropiliden und Tropiliden bestätigen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 87.

²⁾ Ann. d. Chem. 308, 333.

³⁾ Nach einer Mittheilung in der Münchener Chemischen Gesellschaft (Sitzung vom 2. März 1900).

Der sicherste Beweis für die Identität der Kohlenwasserstoffe ist durch die Ueberführung beider in die im Folgenden beschriebenen, wohlcharakterisirten Basen erbracht.

II. Die monocyclischen Tropinbasen.

Unter dieser Bezeichnung sollen die heptacyclischen Amine verstanden werden, welche in naher Beziehung zu den eigentlichen Tropinbasen stehen, vornehmlich die bei der erschöpfenden Methylierung Letzterer entstehenden ungesättigten Basen.

Synthese des α -Methyltropidins.

Dihydrobromid des Tropilidens, $C_7H_{10}Br_2$; durch Einwirkung von überschüssiger Eisessig-Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur giebt das Cycloheptatrien ein Dihydrobromid, das unter 15 mm Druck bei 125—126° siedet; von dem Dibromid des Cycloheptadiens ist es verschieden, da es mit Methylamin keine tertiäre Base liefert.

Monohydrobromid des Tropilidens, C_7H_9Br . Beim Arbeiten mit der monomolekularen Menge Bromwasserstoff (in Eisessig) in der Kälte bildet sich vorwiegend das Monohydrobromid, das durch wiederholte Fractionirung im Vacuum rein erhalten wird. Sdp. 74—75° bei 8—9 mm Druck (Oelbadtemp. 90°). D_4^{14} 1.4003.

α -Methyltropidin, $C_7H_9N(CH_3)_2$. Das Monohydrobromid reagirt mit Dimethylamin unter Bildung von Dimethylamidocycloheptadien. (Ausbeute 21 g Rohbase aus 22.1 g C_7H_9). Der Eintritt der Amidogruppe erfolgt hier und in einer Reihe ähnlicher Fälle glatt und ohne das Auftreten von sauerstoffhaltigen Nebenproducten (ungesättigten Alkoholen und ihren Aethern), wenn man das Amin in indifferenten Lösungsmitteln (in trockner Benzollösung) zur Einwirkung bringt¹⁾.

Die so erhaltene ungesättigte Base erwies sich als reines α -Methyltropidin; sie destillirt unter vermindertem Druck ohne Veränderung und ist gegen Säuren und Alkalien beständig. Sdp. 66° bei 10 mm Druck. D_4^{14} : 0.9113. Platindoppelsalz: Prismen, leicht löslich in heissem Wasser, sehr schwer in kaltem; Schmp. (unt. Zers.) 172—173°.

Das synthetische α -Methyltropidin zeigte beim Erhitzen die von G. Merling²⁾ beschriebene, sehr charakteristische Umwandlung in β -Methyltropidin, das durch Säuren oder Alkalien gespalten wurde in Dimethylamin und Tropilen ($C_7H_{10}O$).

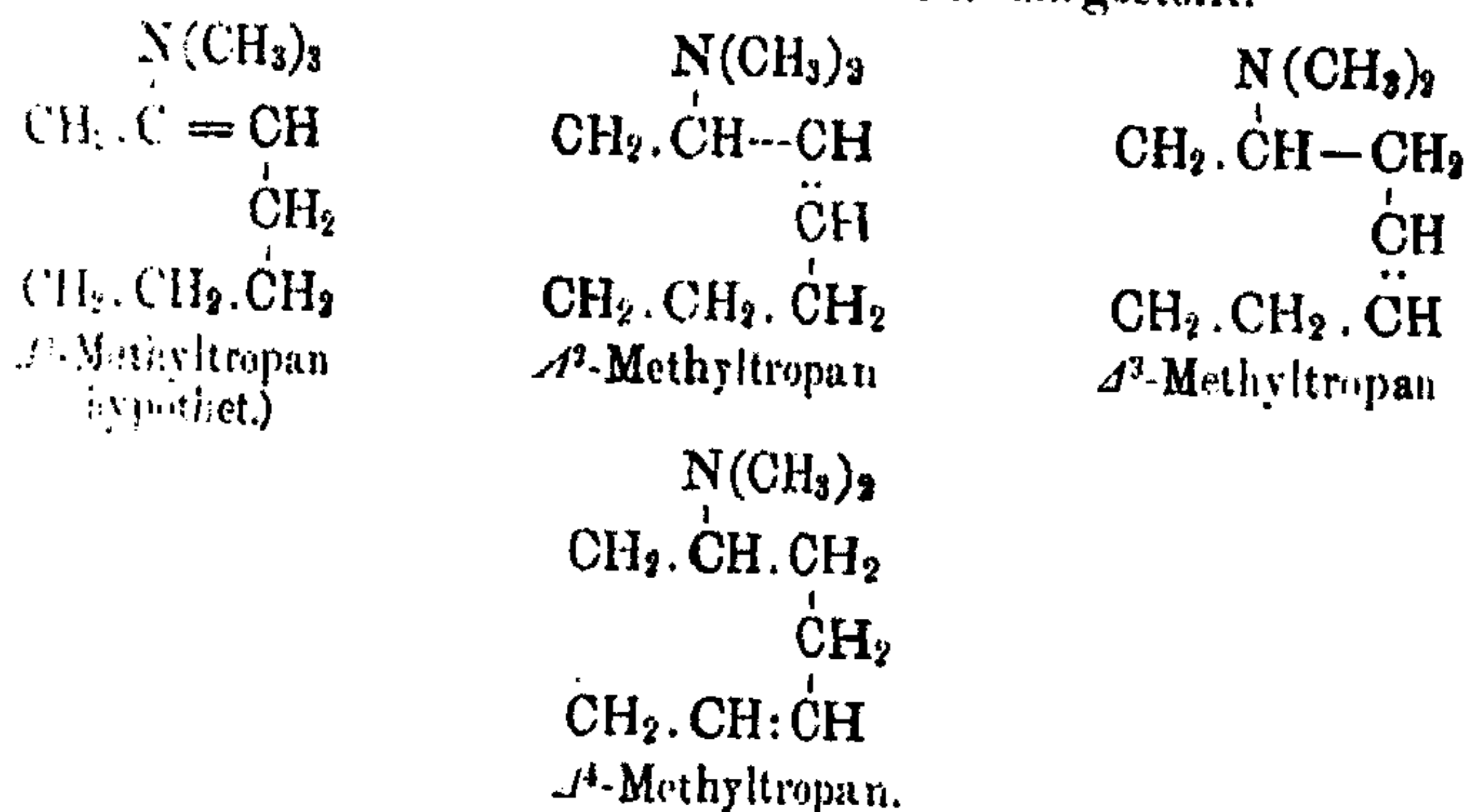
¹⁾ Vermuthlich wird man auch bei der Ueberführung von Monochlorcyclopenten in Cyclopentenamine, die nach G. Kraemer und A. Spilker (diese Berichte 29, 557 [1896]) und nach F. Noeldchen (diese Berichte 33, 3348 [1900]) nicht glatt verläuft, mit diesem Verfahren bessere Resultate erzielen.

²⁾ Diese Berichte 24, 3103 [1891].

Cycloheptenbasen (Methyltropane).

Vor einigen Jahren wurde durch erschöpfende Methylierung von Tropan ein Methyltropan, $C_7H_{11}N(CH_3)_2$, dargestellt¹⁾. Die genaue Untersuchung dieses Dimethylamidocycloheptens und seiner Isomeren bildete einen hauptsächlichlichen Theil der hier kurz skizzirten Arbeit. Um reines Tropan und Tropidin synthetisch zu erhalten, war es erforderlich, die Wege von jeder einzelnen Cycloheptenbase zu den bicyclischen Verbindungen eingehend zu untersuchen.

Es sind vier Dimethylamidocycloheptene möglich, welche sich durch den Ort der Doppelbindung unterscheiden; von diesen sind nun drei bekannt, nur die Δ^1 -Base ist noch nicht dargestellt.

 Δ^2 -Methyltropan (Dimethylamidocyclohepten).

Entsteht 1) aus Cycloheptenbromid, 2) aus Cycloheptadienhydrobromid bei Einwirkung von Dimethylamin, 3) bei der Alkylierung von Δ^2 -Cycloheptenamin. Die Δ^2 -Base, welche bereits oben beschrieben ist, lässt sich nicht in Tropanderivate umwandeln.

 Δ^4 -Methyltropan (Dimethylamidocyclohepten).

α -Methyltropidin nimmt merkwürdiger Weise bei der Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung glatt 2 Atome Wasserstoff auf und liefert die Δ^4 -Base in einheitlichem, reinem Zustand (19.7 g dest. Δ^4 -Amin aus 21 g rohem Methyltropidin).

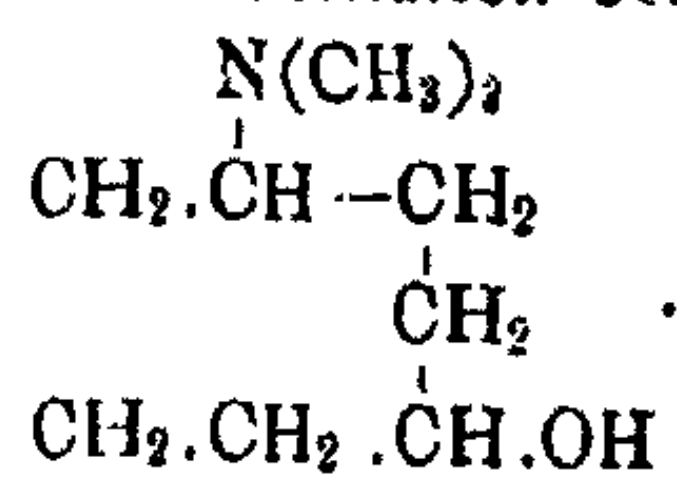
Schmp. 189° (corr.); D_{40}^{14} : 0.8866; ähnlich dem Tropidin riechend. Aurat: öliger Niederschlag; Pikrat: Nadeln vom Schmp. $163-165^\circ$ das Platinat. längliche sechseitige Tafeln vom Schmp. $178-179^\circ$ (Zers.) wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in eigenthümlicher Weise zersetzt. Jodmethylat: Prismen vom Schmp. $226-227^\circ$.

Die Base addirt leicht Salzsäure und Brom; die Additionsproducte zeigen Umwandlungen in Tropan- und Tropidin-Abkömmlinge, welche den Ort der Doppelbindung in diesem Methyltropan be weisen.

¹⁾ Diese Berichte 30. 721 [1897].

Durch Reduction des Salzsäureadditionsproductes von Δ^4 -Methyltropan mit Hilfe von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure erhält man die gesättigte Base: Dimethylamidocycloheptan, $C_7H_{13}N(CH_3)_2$, vom Sdp. 190° (corr.) und D_{40}^{14} 0.8680. — Platinat: schwer lösliche, prismatisch-pyramidale Krystalle vom Schmp. $190-193^\circ$ (Zers.). — Jodmethylat: leicht lösliche Prismen vom Zersetzungspunkt 259° . — Dieses Reductionsproduct vermittelte den Abbau des Tropicidins zum Cyclohepten (C_7H_{12} , vom Sdp. $114-115^\circ$ corr.), und es ermöglichte weiterhin die Umwandlung in Suberon nach bekannten Methoden.

Ein Dimethylamidocycloheptanol lässt sich durch Erhitzen der Δ^4 -Methyltropanhydrochlorbase mit 20-procentiger Salzsäure auf 100° darstellen; es ist ein mit Wasser mischbares, dickflüssiges Oel vom Sdp. 251° (corr.), das aus einem Gemisch von Stereoisomeren bestehen dürfte und folgende Constitution besitzt:



Δ^3 -Methyltropan (Dimethylamidocyclohepten).

Auf drei Wegen gewonnen, allerdings nicht rein, sondern anscheinend im Allgemeinen verunreinigt mit geringen Mengen des Δ^4 -Dimethylamidocycloheptens. Entsteht 1) bei der erschöpfenden Methylierung von Tropan, 2) durch Reduction von Methyltropin mit Natrium in alkoholischer Lösung, 3) am reinsten bei der Reduction von Bromtropanbrommethylat mit Zinkstaub oder Natriumamalgam (analog wie Dimethylpiperidin aus den durch Addition von Halogen gebildeten Ammoniumsalzen).

Sdp. $188-189^\circ$ (corr.); D_{40}^{14} : 0.8899. Aurat: krystallinisch; Schmelzpunkt verschiedener Präparate zwischen 65° und 90° liegend, bei 90° sich zersetzend. Platinat: Prismen vom Zersp. $191-193^\circ$, in Salzsäure schwer löslich, wird beim Kochen damit nicht verändert. Pikrat: Blätter vom Schmp. ca. $155^{(1)}$.

Das Δ^3 -Dimethylamidocyclohepten bildet leicht Chlorwasserstoff- und Brom-Additionsproducte; Ersteres geht über in Tropanhalogenalkylat. Letzteres in ein (nicht ganz homogenes) Derivat des Isotropidins (nicht des Tropicidins).

III. Bildung von bicyclischen Tropinbasen.

Nur in einem Fall wurde bis jetzt aus einem stickstofffreien Bromid und Methylamin direct eine bicyclische Base, die sich von

¹⁾ Bei der Beschreibung des früher dargestellten Methyltropans ist leider ein Druckfehler stehen geblieben: Diese Berichte 30, 726 [1897], Zeile 12 liess 155° statt 115° .

Tropau ableitet, erhalten: nämlich aus dem 1.4-Dibromid des Cycloheptadiens das oben erwähnte Isotropidin, welches bis jetzt lediglich in Form mehrerer Derivate untersucht worden ist.

In allen übrigen Fällen wurden ungesättigte heptacyclische Basen mit Hilfe ihrer Halogen- und Halogenwasserstoff-Additionsproducte in bicyclische Tropanderivate übergeführt nach einer Methode, um deren Ausbildung sich G. Merling¹⁾ durch seine Arbeit über das Verhalten des Dimethylpiperidins gegen Chlorwasserstoff die grössten Verdienste erworben hat.

A. W. Hofmann²⁾ gab an, dass Dimethylpiperidin durch Salzsäure in Methylpiperidin übergeführt werde, und W. Roser³⁾ theilte für diese Reaction eine einleuchtende Erklärung mit. Merling fand dann das Hydrochloridmethylpiperidin als Zwischenproduct der Reaction auf und zeigte, dass die Hydrochlorbase nicht in Methylpiperidin, sondern in Dimethylpyrrolidin übergeht. Auch die Halogenadditionsproducte des Dimethylpiperidins liefern, wie neuerdings⁴⁾ bewiesen wurde, nicht Piperidin-, sondern Pyrrolidin-Derivate.

Auf demselben Princip beruhen S. Gabriel's⁵⁾ Synthesen von Pyrrolidin aus δ -Chlorbutylamin und von Piperidin aus ε -Chloramylamin.

In der Tropingruppe hat bereits im Jahre 1891 G. Merling⁶⁾ die erste Anwendung der Reaction versucht zur Umwandlung von α -Methyltropidin in Tropidin (vergl. im Folgenden).

Dieser Process der »Umlagerung« von halogenhaltigen Basen verdient ein paar Worte der Erläuterung. Ebenso wie Halogenalkyl auf eine primäre Base einwirkt und zunächst das halogenwasserstoffsaure Salz einer secundären Base liefert, und ebenso wie Halogenalkyl und tertiäres Amin sich zum Ammoniumsalz vereinigen, so kann auch innerhalb des Moleküls einer halogenhaltigen Base der halogenirte Kohlenwasserstoffrest auf die basische Gruppe alkylirend einwirken. Dabei tritt an den Stickstoff Halogen, sowie das ursprünglich mit diesem verbundene Kohlenstoffatom, und es entstehen cyclische Basen (in deren Molekül Stickstoff an der Ringbildung betheiligt ist) und zwar aus den primären Halogenaminen Salze von Iminen, aus den tertiären Halogenaminen Ammoniumhaloide. Für diese Reaction soll die Bezeichnung »intramoleculare Alkylierung« vorgeschlagen werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 310.

²⁾ Diese Berichte 14, 659 [1881].

³⁾ Diese Berichte 19, 1601 [1886].

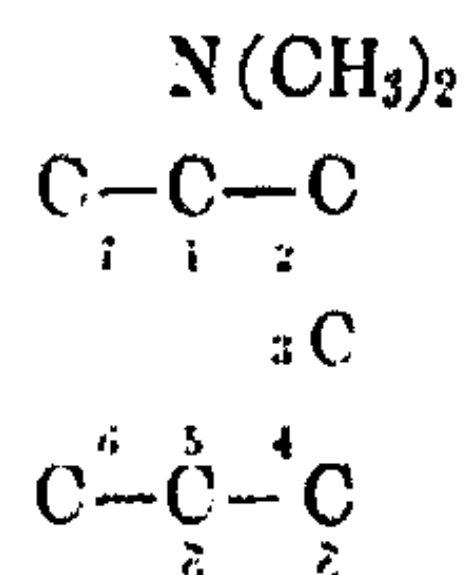
⁴⁾ B. Willstätter, diese Berichte 33, 365 [1900].

⁵⁾ Diese Berichte 24, 3231 [1891] und 25, 415 [1892].

⁶⁾ Diese Berichte 24, 3109 [1891].

Dieselbe kann zu bicyclischen Basen führen, wenn man von den Additionsproducten gewisser, ungesättigter, monocyclischer Amine ausgeht.

Heptacyclische Basen liefern nämlich Derivate des Tropans, wenn sich in ihren Halogen- oder Halogenwasserstoff-Additionsproducten ein Halogenatom zur Amidogruppe in einer der beiden δ -Stellungen befindet (Halogen am 4. oder 5. Kohlenstoffatom vom stickstofftragenden an gerechnet).



Bisher scheint es der Beobachtung entgangen zu sein, dass die erwähnten Additionsproducte von ungesättigten Basen im allgemeinen Gemenge von *Cis-trans*-isomeren sind. Ein Theil der Halogenamine, und zwar offenbar die *cis*-Verbindungen, in welchen Halogen und Stickstoff einander näher stehen, erfährt sehr leicht die intramolekulare Alkylierung, ein anderer Theil (*cis-trans*) viel schwieriger, erst bei höherer Temperatur. Diese Umwandlungstemperatur liegt für letzteren Antheil oft höher als die Temperatur, bei der bereits das empfindliche Molekül der halogenirten Base andere Zersetzungen erleidet.

Synthese des Tropans.

\beta-Methyltropan addirt leicht Salzsäure in concentrirter wässriger Lösung, oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das erhitzte Chlorhydrat. Die freie Hydrochlorbase wandelt sich beim Erwärmen im Wasserbade zum Theil in krystallinisches Tropanchloromethylat (ca. 2.5 g aus 5 g Methyltropan) um. Das dem Ammoniumsalz anhaftende ölige Nebenproduct zeigte auch die Zusammensetzung der Methyltropanhydrochlorbase und wandelte sich beim Erhitzen auf gegen 200° gleichfalls, und zwar mit äusserst heftiger Reaction, in das Ammoniumchlorid um.

Tropanchloromethylat $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{CH}_3\text{Cl}$ bildet hygroskopische vierseitige Tafeln; Aurat: lange Nadeln, die sich über 290° zersetzen. Bei der Destillation des Ammoniumchlorids entstand reines Tropan, das mit der bekannten Base identificirt wurde.

Partielle Tropidinsynthese nach Merling.

Eine partielle Synthese des Tropidins hat bekanntlich Merling beschrieben: er theilte mit¹⁾, dass Hydrochlor- α -Methyltropidin sich

¹⁾ Diese Berichte 24, 3109, 3119 [1891].

in Tropidinchloromethylat umwandelt. Bei voller Anerkennung der grossen principiellen Bedeutung dieser Beobachtung, welche für die neueren Versuche grundlegend war, bin ich leider nicht im Stande, mit den Angaben von Merling hinsichtlich dieser Reaction übereinzustimmen.

Merling erhielt aus 10 g α -Base 7 g Tropidinmethylammoniumjodid und ausserdem noch fast ebensoviel aus der alkalischen Mutterlauge. Aus Letzterer konnte ich niemals auch nur eine Spur des Salzes gewinnen, und die Gesamtausbeute betrug: aus 4 g 0.6 g Jodid, aus 4.5 g 0.7 g Jodid, aus 12 g 1.2 g Chlorid.

Das ölige Nebenproduct ist nach Merling regenerirtes α -Methyltropidin. Bei meinen Versuchen bestand das nicht isomerisirbare Oel (das war die Hauptmenge) aus unreiner Hydrochlorbase, die auch bei höherem Erhitzen nur Spuren von Ammoniumsalz lieferte und im Vacuum nicht ohne Zersetzung destillirt werden konnte. Dagegen geht diese Hydrochlorbase bei der Einwirkung von Sodalösung in ein Alkamin vom Siedepunkt und der Zusammensetzung des Methyltropins und α -Methyltropins über, das mit Letzterem höchst wahrscheinlich identisch ist. Die Versuche mit diesem Alkamin (vergl. unten) zeigen, dass das Hydroxyl in γ -Stellung zur Amidogruppe steht, und das gilt somit auch für das Chloratom in der Hauptmenge der Hydrochlorbase.

Das aus α -Methyltropidin gewonnene Ammoniumchlorid endlich giebt Salze, welche charakteristische Unterschiede von Tropidinchloromethylatsalzen aufweisen, z. B.:

Aurat von Tropidinchloromethylat (aus Alkohol): sechsseitige Täfelchen.

Aurat des Chloromethylats aus α -Methyltropidin (aus Alkohol): vorwiegend lange Prismen, daneben sechsseitige Täfelchen.

Aurat des Isotropidinchloromethylats (aus Alkohol): lange Prismen.

Es war also kein reines Tropidinammoniumchlorid entstanden, sondern das bei meinen Versuchen in sehr schlechter Ausbeute gebildete Product bestand mindestens zum erheblichen Theil aus Isotropidinchloromethylat.

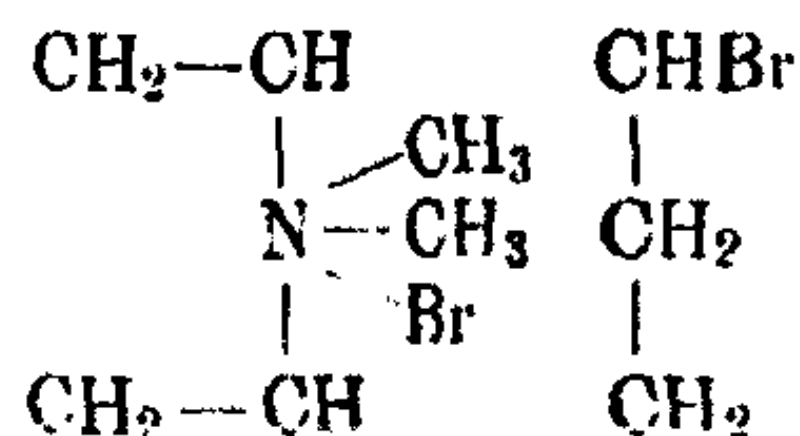
Die Resultate des krystallographischen Vergleichs der erwähnten Salze, welcher noch nicht beendigt ist, sollen in der ausführlichen Abhandlung mitgetheilt werden.

Merling hat nicht das Ammoniumchlorid, welches er erhielt, sondern das durch Destillation daraus gebildete Tropidin untersucht, welchem vermuthlich das Isotropidin sehr ähnlich ist. Von dem partiell synthetisirten Tropidin beschreibt Merling das Platinsalz, ohne indessen der sehr charakteristischen Dimorphie dieses Salzes Erwähnung zu thun.

Synthese des Tropidins.

Da es nicht gelang, α -Methyltropidin in reines Tropidin überzuführen, wurde das Δ^4 -Dimethylamidocyclohepten als Ausgangsmaterial benützt.

Δ^4 -Methyltropan addirt in bromwasserstoffsaurer Lösung 2 At. Brom: die in Freiheit gesetzte, bromirte Base wandelt sich beim Eindampfen der ätherischen Lösung zum grossen Theil in ein homogenes Bromtropanbrommethylat um (Ausbeute 13 g aus 19.7 g Methyltropan) von folgender Constitution:



Dieses Bromid ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NBr}_2$) bildet Prismen, die in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind; Platinat des mit Chlorsilber gebildeten Chlorids: sehr schwer lösliche, sechsseitige Pyramiden vom Schmp. 246–247° (Zers.).

Durch Reduction mit Natriumamalgam bildet das Bromammoniumbromid Δ^3 -Methyltropan, mit Zinkstaub-Jodwasserstoffsäure dagegen Tropanammoniumsalz.

Beim Erwärmen mit Natronlauge spaltet das Bromid Bromwasserstoff ab: durch Zusatz von Jodkalium bewirkt man die Abscheidung von Tropidinjodmethylat.

Aus dem Jodid entsteht beim Digeriren mit Chlorsilber das Chlormethylat, und dieses liefert beim Erhitzen reines Tropidin vom Sdp. 163° (corr.) (Ausbeute 2.9 g aus 13 g Bromid).

Platinat von Tropidinchlormethylat: gekreuzte Prismen vom Schmp. 237° (Zersetzung). Anrat: kleine, scharf ausgebildete, sechsseitige Täfelchen vom Schmp. 253°.

Das Tropidin wurde in Form aller charakteristischen Derivate mit der aus Tropan hergestellten Base verglichen und zeigte vollkommene Uebereinstimmung. Die krystallographische Identificirung des platinchlorwasserstoffsäuren Salzes, das die charakteristischen dimorphen Formen aufwies, hat Hr. Prof. Dr. Paul Groth gütigst übernommen.

Synthese von Tropinderivaten.

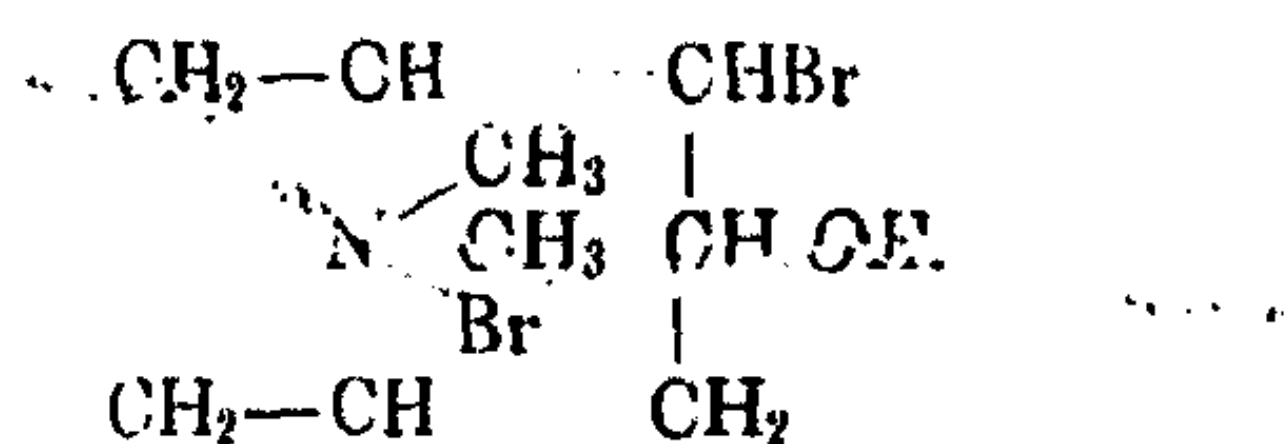
Nach Merling¹⁾ und Ladenburg²⁾ entsteht bei der Destillation von Tropanmethylammoniumhydroxyd Methyltropan; analog habe ich aus ψ -Tropan ψ -Methyltropan erhalten; die beiden, einander sehr ähnlichen Alkamine scheinen wie die Ausgangsbasen im Verhältniss

¹⁾ Diese Berichte 14, 1830 [1881].

²⁾ Diese Berichte 14, 2127 [1881].

der Cis-trans-Isomerie zu stehen, bieten aber, da sie nicht krystallisieren, keine Gewähr für volle Einheitlichkeit. Bei der Einwirkung von Brom liefern diese Alkine aber krystallinische Reaktionsproducte, und wenigstens die aus ψ -Methyltropin gewonnene Verbindung ist rein und vollkommen homogen.

ψ -Methyltropin addirt Brom am glattesten, wenn man zur wässrigen bromwasserstoffsäuren Lösung der Base unter Kühlung und Schütteln eine Chloroformlösung von 2 Atomen Brom zutropft. Das unter besonderen Cautele in Freiheit gesetzte, ölige Bromid wandelt sich beim Erwärmen der Chloroformlösung sehr leicht in das isomere α -Methyltropinbromid um, dessen Constitution folgender Formel entspricht:



α -Bromtropinbrommethylat, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$. In Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich; vierseitige Täfelchen vom Schmp. (Zersetzung) $237-238^\circ$. Giebt mit Soda und anderen Alkalien Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin.

Eine mit diesem Bromid durchaus übereinstimmende Substanz entstand auf folgendem, völlig synthetischem Wege: α -Methyltropinhydrochlorbase (cfr. oben) geht beim Digeriren mit Sodalösung in der Kälte in ein Alkamin von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des ψ -Methyltropins über (Sdp. $128-129^\circ$ unter 11 mm Druck; Oelbadtemperatur 150° . — Aurat: öliges Niederschlag), und dieses Alkamin bildete wie ψ -Methyltropin ein Bromid von den angegebenen Eigenschaften.

Die Umwandlung dieses Tropanolderivates in ψ -Tropin oder Tropin ist vorläufig nicht geglückt, wohl aber vermittelt die Substanz eine zweite Synthese des Tropicins.

Gegen die meisten Reductionsmittel verhält sich das ψ -Bromtropinbrommethylat wie die Halogenderivate von Dimethylpiperidin; es regenerirt nämlich das ungesättigte Alkin. Dagegen bildete sich bei der Reduction mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure, indem Hydroxylgruppe und Brom ohne Ersatz eliminiert wurden, Tropicin-jodmethylat; die Destillation des entsprechenden Chlorids lieferte wiederum Tropicin.

Schlusswort. Für die vollständige Synthese des Atropins bleibt noch eine Aufgabe zu lösen: die Umwandlung von Tropicin in Tropin, hinsichtlich deren die Angaben der Litteratur unzutreffend sind¹⁾. Mit dem Studium dieser Reaction bin ich zur Zeit noch be-

¹⁾ diese Berichte 33. 1171, Fussnote 4 [1900].

schäftigt. Die Ueberführung von Tropicin in Tropin bietet einen besonderen Reiz deshalb, weil im Tropin das Ausgangsmaterial für die Synthese des Cocains gegeben ist. Einstweilen ist es mir in einer gemeinsam mit dem Hrn. Adolf Bode ausgeführten Untersuchung gelungen, inactives Egonin aus Tropin aufzubauen.

Die hier vorläufig im Auszug mitgetheilten Versuche sollen demnächst an anderer Stelle ausführlicher beschrieben werden.

22. Julius Tafel: Notiz über Hydrouracil.

(Eingegangen am 16. Januar.)

Vor einigen Wochen¹⁾ habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Arthur Weinschenk darüber berichtet, dass wir, aus der Barbitursäure durch Reduction neben Triäthylharnstoff einen Körper $C_4H_5O_2N_2$ erhalten haben, welchen wir Hydrouracil nannten. Dabei ist es uns leider entgangen, dass diese Substanz schon vor mehreren Jahren von Weidel und Roithner²⁾ aus Succinamid dargestellt und als β -Lactylharnstoff beschrieben worden ist. Die beiderseitigen Beschreibungen des Körpers stimmen überein und ergänzen sich in mehreren Punkten gegenseitig.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3335 [1900]. ²⁾ Monatsh. f. Chem. 17, 175.

Berichtigungen.

Jahrgg. 33, Heft 19, S. 3500, Z. 3 v. o. lies: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}_5$ statt $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_5$.

» 33, » 19, » 3500, » 4 v. o. lies:

»Ber. C 24.78, H 1.55, Br 68.84«

statt Ber. C 24.74, H 1.72, Br 68.78,

(Gef. » 25.8, 25.4, » 1.6, 1.6, » 68.75.)

Sitzung vom 28. Januar 1901.

Vorsitzender: Hr. J. H. van't Hoff, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende theilt der Gesellschaft mit, dass am 5. December 1900 ihr Mitglied Hr.

DR. MARTIN KÖLLE

verstorben ist. Dr. Kölle war, wie Hr. Prof. G. Hüfner berichtet, mehrere Jahre Assistent am physiologisch-chemischen Institut zu Tübingen; als treuer Arbeiter und als fleissiger und gewissenhafter Forscher, wie als liebenswürdiger Mensch wird er seinen Arbeitsgenossen stets in Erinnerung bleiben.

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

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Goldberg, Fr. Dr. L., Genf;	Patterson, Prof. A., Dauville;
Stampa, C., »	Slimmer, M. D., Berlin;
Becker, H., »	Waegner, A., Wien;
Denk, A., »	Lewis, E. W., London;
Wenzel, F., »	Stiassny, Dr. E., Wien;
Tarretini, W., »	Günther, F., München;
Maznicoff, R., »	Stein, R., »
Dengin, A., »	Steinmetz, H., »
Levinsohn, S., »	Mothwurf, A., »
Mühlhäuser, B., »	Vogel, W., »
Goblen, O., »	Witte, C., »
Consemmo, F., »	Koenigs, E., »
Gnehm, R., »	Brandeis, R., Aussig;
Grother, E., »	Czapek, Prof. F., Prag;
Rostozoff, S., »	Kreidl, A., »
Werner, P., »	Claasz, M., Rostock;
Vesely, V., Weinberge-Prag;	Prandl, M., »
Reich, F., Berlin;	Nüssle, H., »
Goldmann, Z., Charlottenburg;	Buck, H., »
Case, W. A., Baltimore;	Mayer, K., »
Parker, F. L., »	Ritterhaus, R., »
Douglas, J. M., »	Telle, H., »

Corell, L.,	Rostock;	Wagner, J., Rostock;
Friedrich, F.,	»	Muckermann, E., Heidelberg;
Schäffer, M.,	»	Schoeller, W., Stuttgart;
Erdmann, C.,	»	Schmidt, O., »
Bindewald, H.,	»	Stroebel, M., »
Donath, P.,	»	Weinstock, P., »
Hildebrandt, F.,	»	Herzog, Dr. O., Wien;
Linke, L.,	»	Seligmann, R., Zürich;
Mottek, L.,	»	Meyer, Geh. Rath E. v., Dresden;
Schüler, A.,	»	Müller, Dr. E., Strehlen;
Splittgerber, G.,	»	Vignolo-Lutati, Dr. F., Turin;
Hall, G.,	»	Long, Prof. Dr. J., Chicago.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Mikutowski-Pomorski, Prof. Josef, Dublang bei Lemberg, Landwirthsch. Hochschule (durch St. v. Niementowski und B. Pawlewsky);

Krems, Richard, Schwindstr. 10 II.
 Petri, Walter, Leopoldstr. 62 I,
 Schlegelmilch, Friedrich, Friedrich-
 Auguststr. 66 I,
 Thamm, Rudolf, Augustenstr. 59 I,
 Weber, Walter, Marsstr. 4 I

München (durch
 F. Weinland
 und C. Mai);

Seybel, Emil, Berliner-
 strasse 148. (Charlottenburg (durch
 Fischer, Ernst, Ber- (O. N. Witt und A. Junghahn);
 linerstr. 148,

Caedwell, William, Würzburg. Pleicher Glacis 3 I (durch
 A. Hantzsch und W. Wislicenus);

Leimbach, Dr. Robert, Leipzig-Rendwitz, Lutherstr. 11
 (durch O. Wallach und A. Kötz);

Meiner, Arthur, Verlagsbuchhändler i. F. J. A. Barth,
 Leipzig, Rossplatz 17 (durch B. Rassow und P. F.
 Schmidt);

Scott Nicholls, William Walter, Brockley, London
 S E. 230 Brockley Road (durch N. J. Pope und P. Ja-
 cobson);

Lublin, Dr. Alfred, Leiden, Rapenburg 58 (durch A. P.
 N. Franchimont und P. J. Montagne);

Tschitschibabin, Alexej, Moskau, Chem. Inst. des Land-
 wirthschaftl. Instituts (durch M. J. Demjanow und J.
 Kablukow);

Kužma, Bohumil, Prag, Brennte Gasse 1 (durch L.
 Storch und B. Brauner);

- Weigand, Friedrich, Lehmberg, 9 I,
 Heymann, Fritz, Muhliusstr. 22 I,
 Kamann, Otto, Preusserstr. 14 I,
 Lehmann, Willy, Koldingstr. 3 I,
 Toeche-Mittler, Siegfried, Nie-
 mannweg 14,
 Meyer, Conrad, Schulstr. 9,
 Grevel, Friedrich, Muhliusstr. 78,
 Peltz, Walter, Langersegen 19,
 Stenger, Erich, Adolfstr. 17 II,
 Thomanhewsky, Dr. Paul, Adolf-
 strasse 2 II,
 Herzberg, Max, Berlin NW, Klopstockstr. 25 (durch O.
 Diels und F. Sachs);
 Bunge, Prof. Dr. G. von, Basel, Universität (durch E.
 Salkowski und A. Pinner);
 Pribram, Hofrath Prof. Dr. Alfred, Vorstand der I. med.
 Klinik, Prag, Graben 33 (durch H. Landolt und W.
 Marekwald);
 Kattwinkel, Paul, Krummestr. 29,
 Heike, Rudolf, Leibnizstr. 67,
 Dombrowski, Waclaw, Pesta-
 lozzistr. 21,
 Fischer, Carl, Göthestr. 67,
 Wolff, Albert, Marchstr. 21,
 Kumagai, Takev, Göthestrasse
 35-36,
 Wurl, Erich, Schillerstr. 117,
 Engelkirchen, Peter, Berlin,
 Neue Promenade 7,
 Salinger, Max, Berlin, Hirten-
 strasse 18,
 Siemiradzki, Boleslaw von,
 Rom. Via Gacta 1.
- Kiel (durch
 L. Claisen und
 L. Behrend);
 Charlottenburg (durch
 C. Liebermann und
 R. Wolffenstein);
 (durch
 C. Liebermann
 und
 R. Wolffenstein).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens. VI. Band, 1. Heft: »Chemisches auf der Weltausstellung zu Paris im Jahre 1900« von G. Keppeler. Stuttgart 1901.

Der Vorsitzende:

J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:

i. V.

E. Buchner.

Mittheilungen.

23. Peter Klason: Ueber ein neues Oxyd des Molybdäns: Molybdänsemipentoxyd.

Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar
von Hrn. A. Rosenheim.

Schon Berzelius wusste, dass Jodwasserstoffsäure reducirend auf die salzsaure Lösung der Molybdänsäure einwirkt. Erst F. Mauro und L. Danesi¹⁾ haben aber die dabei stattfindende Reaction quantitativ verfolgt und gefunden, dass auf 1 Molekül Molybdänsäure genau 1 Atom Jod in Freiheit gesetzt wird. Die Reaction ist von ihnen benutzt worden, um Molybdänsäure quantitativ zu bestimmen. Die Methode ist auch wirklich brauchbar, wie später Friedheim und Euler²⁾ ausführlich bestätigten. Es ist dabei auch gezeigt worden, dass die reducirte salzsaure Lösung sich wie eine Lösung von Molybdänpentachlorid in Wasser verhält, d. h. sie giebt mit Ammoniak rostbraunes Bioxydhydrat, während die Lösung Molybdänsäure enthält. Dieses Verhalten zeigt nämlich nach Debray die wässrige Lösung von Molybdänpentachlorid.

Man wird sich weiter erinnern, dass Molybdänpentachlorid, welches zuerst von Berzelius dargestellt wurde, von ihm als dem Bioxyd entsprechendes Molybdäntetrachlorid angesehen wurde.

Blomstrand, welcher die Verbindung zuerst analysirte, bestätigt die Vermuthung von Berzelius. Es ist Debray's Verdienst, die wahre Sachlage der Dinge festgestellt zu haben; er bestimmte sogar das Vol.-Gew. des Pentachlorids in Gasform. Für Berzelius und Blomstrand war selbstverständlich die Fällung mit Ammoniak Bioxydhydrat, eine Angabe, die Debray bestätigt, offenbar dadurch veranlasst, weil die Lösung gleichzeitig reichliche Mengen Molybdänsäure enthält. Ich werde in Folgendem zeigen, dass die Untersuchung hier zum zweiten Male auf Irrwege führte. Molybdänbioxydhydrat ist noch niemals dargestellt worden. Was man als solches aufgefasst hat, ist ein mehr oder weniger reines Hydrat des Pentoxyds, welches Hydrat sogar in das wasserfreie Oxyd, Mo_2O_5 , übergeführt werden kann. Da nun Molybdänsäureanhydrid gewöhnlich Molybdäntrioxyd genannt wird, lässt sich Mo_2O_5 nur schwierig in Analogie mit Phosphorpenoxyd benennen; ich möchte daher den Namen Molybdänsemipentoxyd in Analogie mit z. B. Molybdänesquioxid vorschlagen. Zweckmässig können auch der Complex MoO Molybdänyl und MoO_2 Molybdon genannt werden in Analogie mit den entsprechenden

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem., 120, 507. ²⁾ Diese Berichte 28, 2071.

Schwefelverbindungen. Die Verbindung MoO_2Cl_2 — dem Phosphoroxylchlorid entsprechend — wird demnach Molybdänylchlorid und MoO_2Cl_2 Molybdonchlorid genannt.

Ammonium-Molybdänylchlorid,
 $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_6$ oder $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$.

Man löst 200 g Ammoniummolybdat in 600 ccm reiner rauchender Salzsäure. Hierzu wird auf jedes At. Molybdän 1 Mol. Jodammonium und 0.1 Mol. Salmiak (oder 1 Mol. Jodwasserstoff in concentrirter Lösung und 1.1 Mol. Salmiak) zugesetzt. Das Gemisch wird auf dem Sandbade mit vorgelegter, gekühlter Vorlage destillirt, bis nur noch schwache Joddämpfe übergehen, was in der Regel erst durch wiederholte Zusätze von concentrirter Salzsäure während der Destillation erreicht wird.

Der Rückstand wird nun unter Kühlung mit Chlorwasserstoff vollständig gesättigt, wobei die Farbe der Lösung von dunkelbraun in grün umschlägt.

Wenige Stunden nach beendigter Sättigung krystallisirt in grossen Mengen ein prachtvoll grasgrün gefärbtes Salz in Octaëdern aus. Das Salz wird von der Mutterlauge abgesaugt, mit rauchender Salzsäure gewaschen und darnach stark gepresst. Es ist an der Luft vollständig haltbar und wird dabei weder oxydirt, noch zerfliesst es. Fast die ganze Menge Molybdänsäure kann in diese Verbindung übergeführt werden. Aus der gesättigten, wässrigen Lösung kann es durch Einleiten von Chlorwasserstoff wieder zur Krystallisation gebracht werden.

Ber. Mo 29.49, Cl 54.53, N 8.61, H 2.46.

Gef. » 29.14, » 54.21, » 8.52, » 2.54.

Molybdän kann hier wie in allen Molybdänylverbindungen auch durch Permanganat titrimetrisch bestimmt werden. Bei Anwesenheit von Salzsäure verfährt man zweckmässig in der Weise, dass die in einem grossen Kolben befindliche Lösung mit Schwefelsäure in bedeutenden Mengen versetzt wird. Es wird nun Permanganat bis zur Blaufärbung zugesetzt, nachher etwas Jodkalium, zuletzt unterschwefligsaures Natrium. Bei Gegenwart von Molybdänsäure kann bekanntlich Chlor weder gewichts- noch maass-analytisch nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden. Dieses gilt aber nicht bei den Molybdänylverbindungen, die nach Zusatz von Schwefelsäure (nicht Salpetersäure, welche schon in der Kälte oxydirend wirkt) sowohl gewichts- wie maass-analytisch richtige Zahlen für den Chlorwasserstoff geben.

Das Ammoniummolybdänylchlorid kommt andeutungsweise in der Literatur schon einige Mal vor. Nach Berzelius soll sich Molybdänpentachlorid mit Salmiak in wässriger Lösung verbinden. Blomstrand

erhielt, wenn auch schwierig und in geringer Menge, grüne Krystalle durch Sättigung einer Salmiaklösung mit Molybdänpentachlorid. Die grösste Menge ging dabei in Molybdänblau über. Er giebt der Verbindung die Formel $2 \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{MoCl}_5 + 6 \text{H}_2\text{O}$, eine Zusammensetzung, die jedenfalls sehr weit von der Wahrheit liegt. In dieser Weise lässt sich das Salz nicht darstellen oder doch nur in schlechter Ausbeute und sehr unrein.

Ammoniummolybdänylchlorid löst sich leicht in Wasser unter gelinder Wärmeentwicklung. Die Farbe der Lösung ist ziemlich ähnlich derjenigen der Jodlösung. Das Salz ist dabei vollständig hydrolysiert, sodass die drei Chloratome direct mit Alkali titriert werden können. Im hydrolysierten Zustande ist die Lösung leicht autoxydabel, wobei Molybdänblau gebildet wird. Eine concentrirte wässrige Lösung kann durch Zusatz von rauchender Salzsäure wieder grün gemacht werden und ist nun nicht mehr autoxydabel. Das Salz wird auch von Alkohol zersetzt, wobei der grösste Theil des Salmiaks zurückbleibt.

Ausser durch Jodwasserstoff wird Molybdänsäure in Salzsäurelösung auch glatt durch Mercaptan zu Semipentoxyd reducirt. Durch Zink und Natrium-Amalgam geht aber die Reduction weiter bis zum Sesquioxyd, doch bleibt auch hier etwas Semipentoxyd unangegriffen zurück. Molybdän kann daher auch in dieser Weise bekanntlich nicht titrimetrisch bestimmt werden.

Molybdänylhydrat, $\text{MoO}(\text{OH})_3$.

Wie schon erwähnt, fand Debray, dass, wenn man eine wässrige Lösung von Molybdänpentachlorid mit Ammoniak fällt, die Lösung viel Molybdänsäure enthält. Dieses ist vollständig richtig. Ganz anders aber fällt die Reaction aus, wenn in der Kälte nur die berechnete Menge Ammoniak zugesetzt wird. Man löst Ammoniummolybdänylchlorid in einer reichlichen Menge Wasser. Unmittelbar nachher wird unter mechanischem Rühren eine verdünnte Lösung von 3 Mol. Ammoniak auf je 1 Atom Molybdän in dünnem Strahle zugesetzt. Es fällt dabei alles Molybdän als Molybdänylhydrat aus, und es bleibt kaum eine Spur davon in der Lösung zurück. Das Hydrat ist schwierig auszuwaschen, oxydirt sich auch langsam dabei. Man lässt es daher zweckmässig auf dem Filter abtropfen, wäscht ein paar Mal mit Wasser, presst es darnach wiederholt stark und trocknet es zuletzt im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid. Es hat nun obestehende Zusammensetzung und ist somit ein vollständiges Analogon der Orthophosphorsäure. In absoluter Reinheit kann es kaum dargestellt werden. In angegebener Weise dargestellt, enthält es etwas Salmiak, wird auch während des Trocknens spurenweise zu Molybdänsäure oxydirt. Die titrimetrische Bestimmung und die

Regeneration von Ammoniummolybdänylchlorid aus dem Hydrat zeigen aber in unzweifelhafter Weise, dass Molybdänylhydrat wirklich vorliegt. Man kann auch das Molybdänylhydrat zweckmässig durch essigsaures Natrium fällen. Dabei darf die Lösung nicht zu stark erwärmt werden.

Das Hydrat ähnelt gefällttem Eisenoxydhydrat, nur hat es etwas hellere Farbe. Es ist bei Anwesenheit von Salmiak in Wasser vollständig unlöslich. Im Liter reinen Wassers lösen sich etwa 2 g. Weinsäure und ähnliche Säuren verhindern die Fällung des Hydrats.

Nimmt man, wie Dabray es that, Ammoniak oder Alkalien im Ueberschuss, so wird das Hydrat theilweise wie angegeben zersetzt, wobei Molybdänsäure gebildet wird. Ob nun dabei zugleich wirklich Molybdänbioxydhydrat gebildet wird, oder ob die Reduction bis zum Sesquioxydhydrat geht, mögen künftige Untersuchungen darlegen.

Molybdänylhydrat löst sich nicht in kaustischen Alkalien, etwas in Ammoniak, viel mehr in Alkalicarbonaten und in kohlenurem Ammonium.

Analyse des Molybdänylhydrates:

a)	=	durch Ammoniak gefällt.
b)	=	durch essigsaures Natrium gefällt.
Ber. Mo.	58.38	H ₂ O, 16.56, Oxydirrender Sauerstoff 4.90.
Gef. a)	58.12	» 17.09, » 4.08.
b)	60.58	» 15.50, » 4.81.

Das durch essigsaures Natrium gefällte Hydrat hat sich somit weniger oxydirt als das durch Ammoniak.

Molybdänylhydrat ist das einzige bekannte Pentoxydhydrat, welches keine saure Eigenschaften besitzt.

Molybdänsemipentoxyd, Mo₂O₅.

Wenn man Molybdänylhydrat vorsichtig im Kohlensäurestrom erhitzt verliert es Wasser und geht in das Anhydrid über. Molybdänsemipentoxyd, dessen Nichtexistenz Guichard¹⁾ bewiesen haben will, ist ein violet-schwarzes Pulver, welches sich in Schwefelsäure und Salzsäure löst, aber schwieriger je höher die Temperatur bei der Darstellung war. Das Oxyd hält kleine Mengen sowohl von Molybdänsäure, welche durch Alkalien ausgezogen werden kann, wie von Bioxyd, entstanden durch Reduction durch die kleinen Mengen von Salmiak, welche das Hydrat enthält.

Analyse:

a) Oxyd erhalten aus dem Hydrat (durch Fällung mit Acetat dargestellt) und von Molybdänsäure befreit.

Ber. Mo 70.56. Gef. Mo 70.69.

¹⁾ C. r. d. l'Acad. des sciences 129, 722.

Das Oxyd war nicht genügend löslich in Schwefelsäure, um eine titrimetrische Bestimmung zuzulassen.

b) Oxyd erhalten aus dem Hydrat (durch Fällung mit Ammoniak dargestellt) und von Molybdän-säure befreit.

Oxydirt-er Sauerstoff. Ber. 5.84. Gef. 5.36.

Ein sehr kleiner Theil des Pulvers, vermuthlich Molybdänbioxyd, wurde bei der Titrirung nicht gelöst.

Molybdänylechlorid, MoO_2Cl_2 .

Das Ammonium-Molybdänylechlorid ist als das Ammoniumsalz des Wasserstoff-Molybdänylechlorids, H_2MoOCl_4 , aufzufassen. Es fragt sich nun: existirt Molybdänylechlorid als solches?

Unter den 5—6 beschriebenen Molybdänoxychloriden ist es namentlich eines, von welchem man annehmen könnte, dass es das genannte Molybdänylechlorid wäre. Blomstrand¹⁾ hat durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Molybdänbioxyd und Kohle unter Anderem ein grünes Aechlorid dargestellt. In kleinen Mengen Wasser löst sich diese Verbindung mit grüner Farbe, aus welcher Lösung Ammoniak ein rostgelbes Hydrat fällt. Blomstrand giebt dieser Verbindung die sehr complicirte Formel $2\text{Mo}_2\text{Cl}_6 + \text{Mo}_3\text{O}_8$. Da die Verbindung ebenso leichtflüchtig ist wie Molybdänpentachlorid, ist selbstverständlich eine so complicirte Formel gänzlich ausgeschlossen.

Die Analysen lassen sich leidlich der Formel MoOCl_4 anpassen. Bei Wiederholung der Versuche von Blomstrand in Lothar Meyer's Laboratorium hat Püttbach²⁾ das Chlorid wiedergefunden und bestätigt die Formel MoOCl_4 . Sowohl gegen die Arbeiten von Blomstrand wie von Püttbach kann man die Anmerkung machen, dass sie gänzlich unterlassen haben, die Oxydationsstufe ihrer Chloride durch Permanganat zu bestimmen. Eine solche Bestimmung ist aber als Controlle geradezu unerlässlich.

Ich habe nun die Versuche von Blomstrand und Püttbach wiederholt, habe aber dabei gefunden, dass gerade das grüne Chlorid, anscheinend wenigstens, schwierig rein darzustellen ist. Man erhält es mehr oder weniger mischfarbig. Da nun Molybdänylechlorid wahrscheinlich aus Molybdänpentachlorid in derselben Weise dargestellt werden kann wie Phosphoroxychlorid aus Phosphorpentachlorid, habe ich es vorläufig unterlassen, die Versuche weiter auszudehnen, und dies um so eher, als in indirecter Weise die Frage sicher erledigt werden kann. Das erhaltene mischfarbige Chlorid habe ich in rauchender Salzsäure gelöst, etwa die berechnete Menge Salmiak zugesetzt, das Ganze in einem Fractionirkolben concentrirt

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 71, 466.

²⁾ Ann. d. Chem. 201, 123.

und das Rückständige mit Chlorwasserstoff gesättigt. Es wurde in dieser Weise fast das Ganze in das grasgrüne Ammonium-Molybdänylchlorid übergeführt. Hierdurch ist gezeigt, dass das grüne Chlorid, nicht wie Püttbach angiebt, die Formel MoOCl_4 , sondern MoOCl_3 hat.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

24. Peter Klason: Beiträge zur Kenntniss der Molybdänsäure.

(Eingegangen am 2. Januar; mitgeteilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. A. Rosenheim.)

Die molybdänsauren Salze haben bekanntlich eine so verwickelte Zusammensetzung, dass es nicht möglich ist, aus denselben eine Gesetzmässigkeit abzuleiten, um so weniger, als die Säure in diesen Salzen in fast jeder Zahl zwischen 1–12 vorkommt.

Gewöhnliches Ammoniummolybdat.

Ich habe zunächst dieses Salz etwas näher untersucht. Die anfangs von Svanberg und Struve angenommene Formel war $4\text{NH}_3 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die jetzt allgemein angenommene Formel $6\text{NH}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rührt von Delafontaine her. Es giebt bekanntlich auch analoge Kalium- und Natrium-Salze. Könnte man nun Klarheit über die Auffassung des Ammoniumsalzes erhalten, so wäre wahrscheinlich auch ein wichtiger Ausgangspunkt gewonnen für die Deutung anderer molybdänsaurer Salze.

Zunächst muss hervorgehoben werden, dass Delafontaine's Formel durchaus nicht begründet ist; denn die Formel $5\text{NH}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ giebt fast dieselbe procentische Zusammensetzung wie die von Delafontaine:

$6\text{NH}_3 \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Ber.	NH_3	8.25,	MoO_3	81.55.
$5\text{NH}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Gef.	»	8.04,	»	81.74.
	Von mir gefunden	»	8.05,	»	81.54.

Da bei genügender Menge Substanz die Ammoniakbestimmung mit Sicherheit auf $\frac{1}{10}$ pCt. genau ausfällt, habe ich für obige Controlanalyse das reine Salz aus dem käuflichen in folgender Weise dargestellt. Es wird durch Verwendung von überschüssigem Salz eine gesättigte Lösung dargestellt und diese bei $20 - 25^\circ$ zur Krystallisation gebracht. Das Salz krystallisirt dann in schönen, wasserhellen Krystallen. Als Mittel von drei Ammoniakbestimmungen, welche in den Grenzen von 0.06 pCt. variierten, wurde wie oben angegeben 8.05 pCt. Ammoniak erhalten. Vom analytischen Standpunkt ist somit die

letzte Formel eben so befriedigend, wie die von Delafontaine begründet, und sie ist schon deswegen als einfachere vorzuziehen.

Das Salz verliert über Phosphorsäureanhydrid nicht an Gewicht.
Molekulargewichtsbestimmungen des Salzes in wässriger Lösung.

	Substanz	Lösungsmittel	Siedepunkts- resp. Gefrierpunkts-änderung	Scheinb. Mol. Gew.	No.
	g	g			
Siedepunktmethode	4.4281	18.9	0.35°	348	1
nach	4.5445	18.9	0.33°	379	2
Landsberger	5.4519	16.9	0.42°	399	3
Gefrierpunktsmethode	3.5846	23.22	0.625°	452	4
	4.1041	23.91	0.665°	472	5

Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer. Das äquiv. elektrische Leitungsvermögen wurde bei der Lösung No. 5 bestimmt. Nimmt man an, dass ein Aeq. = $\frac{1}{2}$ $\text{NH}_4\text{H.MoO}_4$ ist, so findet man das Leitungsvermögen bei gewöhnlicher Temperatur und im reciproken Ohm als Einheit ausgedrückt = 21. Der Grenzwert für das äquiv. Leitungsvermögen bei wachsender Verdünnung dürfte zu etwa 250 geschätzt werden, unter der Voraussetzung, dass das Salz in die Ionen NH_4^+ , H^+ und MoO_4^- gespalten ist. In diesem Falle wird der Dissociationsgrad in oben genannter Lösung $\alpha = \frac{21}{250} = 0.085$.

Der Coefficient i , welcher das Verhältniss zwischen der wahren Gefrierpunktsänderung und derjenigen angiebt, welche man erhalten hätte, wenn keine Dissociation eingetreten wäre, wird somit, wenn die Anzahl der Ionen im Mol. = 3 ist:

$$i = 1 + (n - 1) \alpha = 1 + 2 \cdot 0.085 = 1.17.$$

Wird der Mittelwerth der bei der Gefriermethode erhaltenen Zahlen genommen, so ist das Mol.-Gew. $1.17 \cdot 462 = 541$. Das Mol.-Gew. von $6 \text{NH}_3 \cdot 7 \text{MoO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = 1236 = 2 \cdot 618 = 3 \cdot 412$. Das Mol.-Gew. von $5 \text{NH}_3 \cdot 6 \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = 1057 = 2 \cdot 528.5$.

Das Salz hat daher offenbar das halbe Mol.-Gew., welches nach der Formel $5 \text{NH}_3 \cdot 6 \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ berechnet wird, oder, mit anderen Worten, es ist ein Doppelsalz zwischen Tri- und Di-Ammoniumtrimolybdat, $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + (\text{NH}_4)_2 \text{H}_4 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12}$, welches bei der Lösung in seine Componenten zerfällt.

Die angeführte Berechnung des Dissociationsgrades ist zwar nicht exact und daher das berechnete Mol.-Gew. auch nicht. Es ist aber offenbar keine andere Möglichkeit vorhanden als die oben entwickelte.

Diese Auffassung des Salzes ist nicht nur in völliger Uebereinstimmung mit den analytischen und kryoskopischen Verhältnissen, sondern die chemischen Eigenschaften nöthigen gerade zu ihr.

Unter der Voraussetzung, dass die neue Auffassung als Doppelsalz die richtige wäre, darf man erwarten, dass durch Zusatz von genau berechneten Mengen Salzsäure folgende Salze erhalten werden können: Diammoniumtrimolybdat, $(\text{NH}_4)_2 \text{H}_4 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12}$, und Monammoniumtrimolybdat, $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12}$. Dieses ist auch in der That der Fall. Auch darf man annehmen, dass durch geeigneten Zusatz von Ammoniak Triammoniumtrimolybdat, $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12}$, erhalten werden kann, was auch der Wirklichkeit entspricht.

Triammoniumtrimolybdat, $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + 4 \text{H}_2 \text{O}$.

Dieses Salz ist von Rammelsberg¹⁾ dargestellt und auch krystallographisch beschrieben, es wird ihm aber eine ganz andere Formel: $3 (\text{NH}_4)_2 \text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3 \cdot 12 \text{H}_2 \text{O}$, zuerthcilt.

Vergleichen wir hier die berechneten und gefundenen Mengen:

$3 (\text{NH}_4)_2 \text{O} \cdot 7 \text{MoO}_3 \cdot 12 \text{H}_2 \text{O}$.	Ber. NH_3	7.39,	MoO_3	73.04
$(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + 4 \text{H}_2 \text{O}$.	»	»	8.37,	» 70.93.
Von Rammelsberg gef.			8.01,	» 71.28.

Wie man sieht, stehen die von Rammelsberg gefundenen Zahlen in schönster Uebereinstimmung mit der Formel $(\text{NH}_4)_3 \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + 4 \text{H}_2 \text{O}$, aber sie sind unvereinbar mit seiner eigenen Formel.

Diammoniumtrimolybdat, $(\text{NH}_4)_2 \text{H}_4 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + \text{H}_2 \text{O}$.

Ich erinnere daran, dass es ein charakteristisches Kaliumsalz, $\text{K}_2 \text{H}_4 \cdot \text{Mo}_3 \text{O}_{12} + \text{H}_2 \text{O}$, giebt, welches direct aus der Lösung desjenigen Kaliumsalzes erhalten werden kann, welches dem gewöhnlichen Ammoniumsalz entspricht. Es ist auch von Berlin²⁾ Diammoniumtrimolybdat direct aus der Lösung des gewöhnlichen Ammoniumsalzes erhalten worden.

Setzt man zu der eiskalten Lösung des gewöhnlichen Ammoniumsalzes die genau berechnete Menge *n*-Salzsäure, so krystallisirt obengenanntes Salz in 24 Stdn. grösstentheils aus in körnigen Krystallkrusten, und zwar geht die ganze Menge Molybdänsäure in dieses Salz über. Es löst sich schwer im kalten, leicht im heissen Wasser, krystallisirt aber nur langsam wieder aus, und auch dann sehr unrein. Es ist zwar nicht völlig analysenrein; dass es aber das völlige Analogon des Kaliumtrimolybdates ist, darüber kann kein Zweifel sein.

Ber. NH_3	6.32,	MoO_3	80.30.
Gef. »	6.10,	»	82.01.

Ueber Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Salz schnell 1 Mol., darnach langsam etwa $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser.

¹⁾ Pogg. Ann. 127, 298.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 49, 445.

Monammoniumtrimolybdat, $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Eine verdünnte und durch Eis abgekühlte Lösung des gewöhnlichen Ammoniumsalzes wird unter kräftigem Umrühren mit der berechneten Menge *n*-Salzsäure im dünnen Strahl versetzt. Es fällt unmittelbar ein Magma von feinen Nadeln aus. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, wird es leicht von heissem Wasser aufgenommen, aber dabei theilweise zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorsäureanhydrid getrocknet, verliert das Salz 1 Molekül, darnach langsam den grössten Theil eines zweiten Moleküls Wasser.

Ber. NH_3 3.38, MoO_3 85.88.
Gef. » 2.92, » 85.76.

Berlin (loc. cit.) hat ein Salz dargestellt, welches theilweise aus diesem Salz bestehen kann. Auf Grund einer unvollständigen Analyse (nur Molybdänbestimmung) ist dem Salz die Formel: $2\text{NH}_3 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zuertheilt.

Die käufliche Molybdänsäure ist Monammoniumanhydrottrimolybdat, $\text{NH}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Sie hat wenigstens fast genau die Zusammensetzung einer solchen Verbindung. Wahrscheinlich wird sie erhalten durch Uebersättigung des Ammoniumsalzes mit Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne und Auslaugen.

Ber. NH_3 3.70, MoO_3 94.30, H_2O 1.96.
Gef. » 3.58, » 94.10, » 2.33.

Doppelsatz zwischen Di- und Mono-Ammoniumtrimolybdat, $3\text{NH}_3 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Die im Eisschrank gekühlte Lösung des gewöhnlichen Ammoniumsalzes wurde mit genau der nach obenstehender Formel berechneten Menge *n*-Salzsäure versetzt. Es trat kein Niederschlag auf, nur eine Trübung, die nach Verlauf von etwa 12 Stunden abfiltrirt wurde. Es fing nun eine wochenlange Krystallisation von wasserklaren, wohlausgebildeten, mehrflächigen Krystallindividuen an, und zwar wurde nur diese Verbindung erhalten. Man erhält dieselbe auch durch Mischung von Lösungen gleicher Moleküle Di- und Mono-Ammoniumtrimolybdat, wobei sie allmählich auskrystallisirt. Das Salz ist im kalten Wasser schwer löslich, im warmen Wasser leichter, wird aber dabei theilweise zersetzt. Eine Molekular-Gewichtsbestimmung konnte deswegen nicht ausgeführt werden. Eine solche ist jedoch nothwendig, da das einfache Salz $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_3 \cdot \text{Mo}_3\text{O}_{12}$ dieselbe procentische Zusammensetzung hat. Durch einen Zufall lässt sich jedoch das Molekular-Gewicht aus der Analyse bestimmen. Das Salz hat nämlich genau ein Molekül Wasser weniger, als das Doppelsatz haben sollte; es enthält demnach, wie oben angegeben, 5 anstatt 6 Moleküle Wasser. Das Salz verliert über Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur fast 2 Moleküle Wasser.

Ber. NH_3 5.07, MoO_3 85.91.
 Gef. » 4.98, » 86.48.

Ein Dimolybdat, $2 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, haben Svanberg und Struve durch Verdunsten der Mutterlauge des gewöhnlichen Ammoniumsalmes als weisses Krystallpulver erhalten. Wie ich aber gefunden habe, kann in dieser Weise keine Verbindung von constanter Zusammensetzung erhalten werden. Die Formel ist auch deswegen analytisch nicht genügend begründet, da nur eine Molybdän-, aber keine Ammonium-Bestimmung vorliegt.

Triammoniumpentadekamolybdat, $3 \text{NH}_3 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{MoO}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Die bekannte Phosphormolybdänsäure hält nicht, wie Debray angegeben hat, 20, auch nicht nach Rammelsberg 22, sondern, wie Hundeshagen¹⁾ ausführlich darthut, 24 Moleküle Molybdänsäure auf 1 Molekül Phosphorsäureanhydrid. Es liess sich nun erwarten, dass das gelbe Ammoniumphosphormolybdat ein Condensationsproduct wäre zwischen 1 Molekül Phosphorsäure und 1 Molekül Triammoniumdodekamolybdat, und dass vielleicht dieses Salz für sich dargestellt werden könnte. Um dieses zu prüfen, wurden zwei Lösungen von dem gewöhnlichen Ammoniumsalz, die eine mit etwas mehr als der berechneten Menge *n*-Salzsäure, die andere mit doppelt so viel von derselben Säure versetzt. Es wurde in beiden Fällen ein weisser Niederschlag von sehr kleinen, mikroskopischen, sechseckigen Prismen erhalten. Lufttrocken hatte die Substanz in beiden Fällen genau dieselbe Zusammensetzung. Die Analyse und namentlich die Eigenschaften dieses Salzes zeigten, dass hier eine Molekular-Verbindung zwischen 1 Molekül Triammoniumdodekamolybdat und 1 Molekül Trimolybdänsäure vorliegt, welche in Lösung gespalten ist.

Ber. NH_3 1.98, MoO_3 84.01.
 Gef. » 2.03, » 83.61.

Das Salz löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt, aber sehr langsam, wieder unverändert aus, wenn die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wird. Die Lösung muss in der Weise vor sich gehen, dass das Salz zum heissem Wasser gesetzt wird, in welchem es sich beim Schütteln momentan löst. Erwärmt man das Wasser allmählich mit dem Salz, so geht es in ein gänzlich unlösliches Anhydrid über: $3 \text{NH}_3 \cdot 15 \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. NH_3 2.19, MoO_3 93.14.
 Gef. » 2.08, » 92.66.

Dasselbe unlösliche Salz entsteht, wenn das lösliche Salz über Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird.

¹⁾ Zeitschrift f. anal. Chem. 1889 141.

Triammoniumdodekamolybdat: $3\text{NH}_3, 12\text{MoO}_3, 12\text{H}_2\text{O}$.
Dieses Salz wird erhalten, wenn eine heisse Lösung des Pentdekamolybdates mit etwas Salmiaklösung versetzt wird. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirt dieses Salz in schönen, glänzenden, besenförmig angeordneten Prismen.

Ber. NH_3 2.56, MoO_3 86.61.

Gef. » 2.63, » 86.22.

In diesem Salz haben wir die gesuchte Muttersubstanz des Ammoniumphosphormolybdates; es verdient deswegen eine besondere und genaue Untersuchung.

Es scheint aus der Untersuchung als wahrscheinlich hervorzugehen, dass die Molybdate wie die Molybdänsäure selbst entweder Trimolybdate oder einfache Multipula derselben sind. Merkwürdig ist es, dass wir in dem Molybdänchlorür, Mo_3Cl_6 , ebenfalls drei Atome Molybdän vorfinden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

25. Peter Klason: Ueber Molybdänblau.

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. A. Rosenheim.)

Indem ich bezüglich der älteren Literatur des Molybdänblaus auf Gmelin-Kraut's Handbuch verweise, möchte ich hier nur erwähnen, dass Molybdänblau nach Berzelius als molybdänsaures Molybdänbioxyd aufzufassen ist, welches in wasserfreier Form nach der Formel $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3$ zusammengesetzt ist; wird es auf nassem Wege dargestellt, so kommen noch $6\text{H}_2\text{O}$ dazu.

Rammelsberg giebt später die Formel $\text{MoO}_2 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Oftmals, zuletzt von Marretti¹⁾, auch von Rogers und Mitchell²⁾, findet man die Formel $\text{Mo}_3\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$ angegeben. In neuester Zeit hat Guichard³⁾ das blaue Oxyd ausführlich untersucht. Er bestätigt die Formel von Berzelius. Doch hat man in Bezug auf verschiedene Punkte das Wesentliche bisher nicht gefunden. Erstens enthält das Blau kein Bioxyd, sondern Semipentoxyd; zweitens ist es kein Molybdat eines Molybdänoxydes, sondern gehört den sogenannten complexen Säuren resp. Salzen an, und drittens giebt es mehrere Arten von Molybdänblau.

Dass Molybdänblau Molybdänsemipentoxyd enthält, findet man leicht und rein synthetisch, indem Lösungen von Ammonium-Molyb-

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 19, 391.

²⁾ Chem. Centralblatt 1900, II, 366.

³⁾ C. r. d'Acad. des sciences 131, 789, 419.

dänylechlorid und molybdänsaurem Ammonium vermischt werden, wobei grosse Niederschläge von Molybdänblau entstehen. Diese Niederschläge sind Ammoniumsalze von den Phosphormolybdänsäuren analogen Molybdänomolybdänsäuren. Ich werde aber hier auf diese Verbindungen nicht näher eingehen.

Das von mir untersuchte Molybdänblau habe ich ausschliesslich durch Autoxydation einer verdünnten Lösung des Ammoniummolybdänchlorides dargestellt. Man wird sich erinnern, dass dieses Salz nicht an sich autoxydabel ist, eine Eigenschaft, die ihm erst im hydrolysierten Zustande zukommt. Man kann durch Autoxydation wenigstens zwei ganz verschiedene Verbindungen erhalten, von welchen die eine in Wasser löslich, die andere darin unlöslich ist. Es scheint, dass dabei zunächst die wasserlösliche Verbindung entsteht, welche allmählich durch weitere Oxydation in die unlösliche Verbindung übergeht.

Unlösliches Molybdänblau, $\text{Mo}_2\text{O}_5 + 24 \text{ MoO}_3 + 24 \text{ H}_2\text{O}$. Diese Verbindung wurde, neben etwas in der Lösung befindlicher Molybdänsäure, als das fast ausschliessliche Blau erhalten, als 150 g Ammonium-Molybdänylechlorid, in etwa 2.5 L Wasser gelöst, den ganzen Sommer der Luft ausgesetzt wurden.

Ber. Mo 60.00. Oxydirender Sauerstoff 0.39, H_2O 10.39.
 Gef. » 60.11, » 0.37, » 9.59.

Zur Analyse wurde die Verbindung über Phosphorperoxyd getrocknet.

Wie ich später gefunden habe, wäre es besser gewesen, wenn die Verbindung lufttrocken analysirt worden wäre. Bruchtheile eines Moleküls Wasser können nämlich in den molybdänsauren Salzen über Phosphorperoxyd fortgehen, während sie an der Luft im Allgemeinen nicht verwittern. Es ist demnach wahrscheinlich, dass die Verbindung mehr Wasser enthält, als die Formel angiebt.

Es ist offenbar, dass wir in dem unlöslichen Molybdänblau eine der Phosphormolybdänsäure analoge Verbindung haben. Es ist vielfach die Rede gewesen von der wahren Zusammensetzung dieser Säure. Nach den Untersuchungen von Hundeshagen¹⁾ kann kein Zweifel mehr bestehen; sie hält auf 1 Mol. P_2O_5 , 24 Mol. MoO_3 . Dieses stimmt auch mit meinen Untersuchungen. Da, wie ich gezeigt habe, Molybdänsäure in die sauren Salzen wahrscheinlich immer in Multiplis von 3 eingeht, hat man nur zwischen 21 und 24 Mol. Molybdänsäure zu wählen. Da nun Molybdänblau in schwefelsaurer Lösung mit $\frac{1}{100}$ -Permanganat sehr scharf titirt werden kann, sollte bei 21 Mol. Molybdänsäure 0.43 pCt. oxydirender Sauerstoff erhalten

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 1889, 14i.

werden. Da nun 0.32 pCt. erhalten wurden, oder etwa 15 pCt. weniger, so kann diese Differenz kaum auf einem Fehler beruhen.

Wasserlösliches Molybdänblau, $\text{Mo}_2\text{O}_3 + 18\text{MoO}_2 + 21\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung wurde erhalten, als Ammonium-Molybdänylechlorid in einer grossen Menge Wasser kürzere Zeit der Luft ausgesetzt wurde. Das Blau wurde in Wasser gelöst und dadurch von etwas unlöslichem Blau getrennt und mit Salmiak gefällt. In Wasser ist es mit sehr tiefer Farbe leicht löslich, in salmiakhaltigem Wasser aber ist es absolut unlöslich. Auch dieser Farbstoff wurde vor der Analyse über Phosphorpenoxyd getrocknet. Der wahre Wassergehalt ist daher wahrscheinlich etwas höher.

Ber. Mo 59.27, Oxydirender Sauerstoff 0.49, H_2O 11.66.
Gef. » 58.97, » 0.47, » 12.58.

Dass Phosphorsäure und Arsensäure mit Molybdänsäure complexe Säuren bilden, ist schon längst bekannt. Namentlich durch die Untersuchungen von Gibbs¹⁾ wissen wir, dass auch Antimon- und Vanadinsäure derselben Regel folgen. Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass ein Säurecharakter des Pentoxydes für solche Verbindungen nicht nothwendig ist, und dass in Folge dessen in den Salzen der positive Complex ausschliesslich an der Molybdänsäure haften muss.

Stockholm, Technische Hochschule, December 1900.

26. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton:
Ueber Chlor- und Brom-Amino-Derivate der Diacetylphenylen-
diamine.

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar
von Hrn. R. Stelzner.)

Nach den Ergebnissen unserer früheren Abhandlungen²⁾ über Acyl-Chlor- und -Brom-Amino-Derivate des Anilins und Toluidins liess sich erwarten, dass die Diacetylphenyldiamine³⁾ analoge Verbindungen geben würden, die einer ähnlichen Isomerisation wie die N-halogenirten Monoamine fähig waren. Wir haben uns deshalb seit einiger Zeit mit dem Studium derartiger Körper beschäftigt und

¹⁾ Diese Berichte 16, 779.

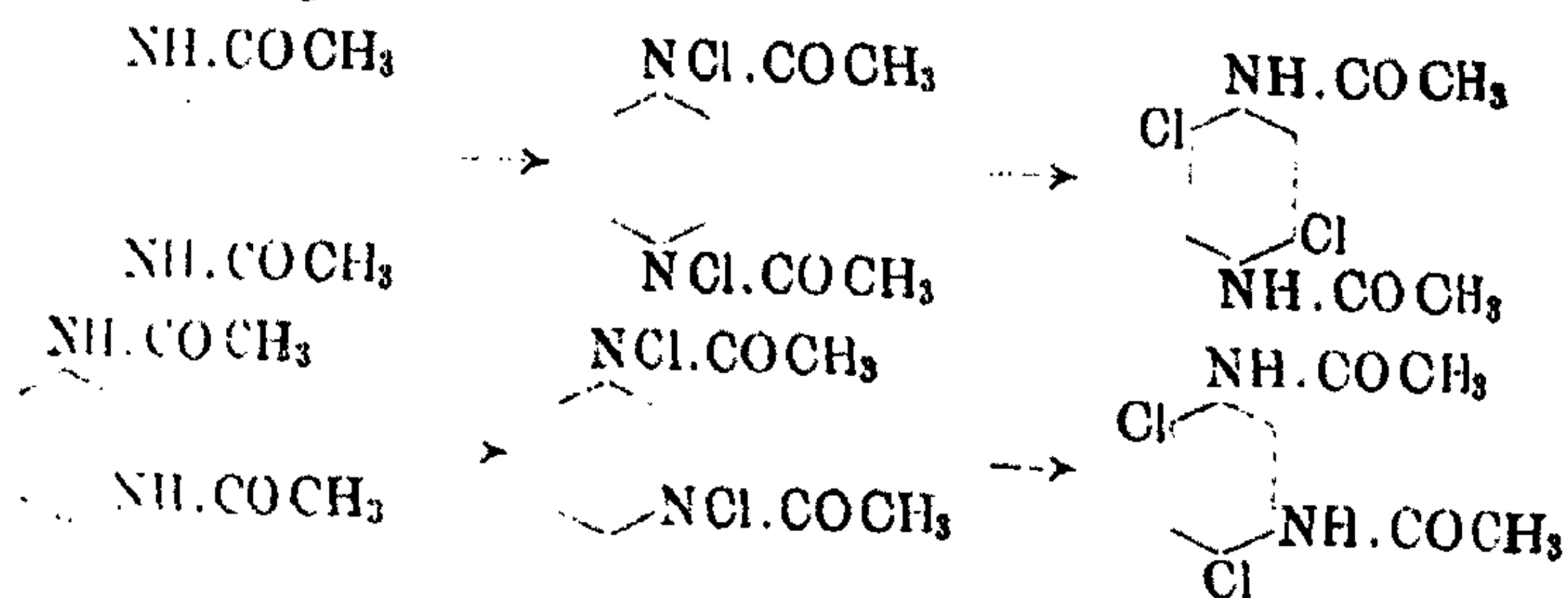
²⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1899, 1046; 1900, 131, 789, 797, 800; diese Berichte 32, 3573; 33, 3057.

³⁾ Es scheint uns erwähnenswerth, dass eine der ältesten bekannten Verbindungen mit Stickstoff-Halogen-Bindung das Dichloraminocinchon ist, welches Krause (diese Berichte 12, 47) durch Behandlung von salzsaurem *p*-Phenyldiamin mit einer überschüssigen, angesäuerten Lösung von Chlor-kalk erhielt.

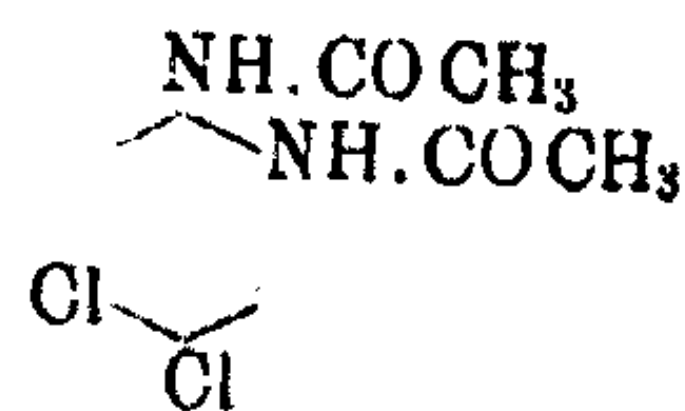
möchten jetzt die bisher gewonnenen Resultate veröffentlichen, da inzwischen das *m*-Diacetyldichloraminobenzol, $C_6H_4(NCl.COCH_3)_2$, von Morgan¹⁾ beschrieben worden ist.

Alle Diacetylphenylendiamine geben bei der Behandlung mit unterchloriger oder unterbromiger Säure Chlor- und Brom-Amino-Derivate, die sich bei längerer Berührung mit Eisessig in isomere Substitutionsproducte umlagern. Diese Umlagerung ist jedoch nur bei dem *m*-Derivat eine quantitative; bei dem *o*- und *p*-Isomeren tritt sie unter allen von uns bisher durchprobirten Bedingungen nur theilweise ein²⁾, während die Hauptmenge der Substanz sich unter Bildung dunkel gefärbter, nicht krystallisirender Producte zersetzt.

Die erwähnten Reactionen lassen sich durch folgende Formelbilder wiedergeben:



Das Diacetyl-dichlor-*o*-phenylendiamin, welches aus dem Diacetyl-dichloramino-*o*-phenylendiamin gewonnen wurde, hat — was allerdings noch definitiv festzustellen ist — wahrscheinlich folgende Constitutionsformel:



Uns ist es bisher noch nicht gelungen, die Chlor- und Brom-Amino-Derivate disubstituierter Diacetylphenylendiamine umzulagern. Lässt man diese mit Eisessig stehen oder erwärmt sie mit dieser

¹⁾ Transact. of the Chem. Soc. 1900, 1202.

²⁾ In die-en Verbindungen stehen die Kohlenstoffatome, welche sich in *o*- und *p*-Stellung zu einer Acylaminogruppe befinden, zu einander in *m*-Stellung. Wir haben schon auf die Thatsache aufmerksam gemacht, dass die Isomerisation dann am wenigsten leicht eintritt, wenn die *o*-Stellung besetzt ist, und dass sie sich nur mit einiger Schwierigkeit vollzieht, wenn ein Substituent in *p*-Stellung vorhanden ist; das Vorhandensein solch' einer Gruppe in *m*-Stellung scheint dagegen von nur geringem Einfluss zu sein.

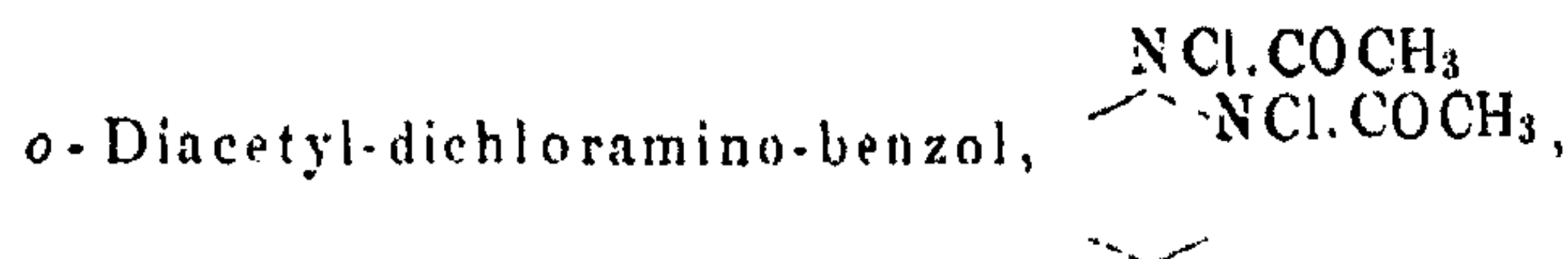
Säure, so werden sie hydrolysiert und die ursprünglichen Diacetyldiamine zurückgebildet. Wir waren deshalb nicht in der Lage, durch isomere Umwandlung mehr als 2 Halogenatome in die hierfür verfügbaren Stellen des Benzolringes einzuführen.

Die Chlor- und Brom-Amino-Derivate wurden, wenn eine besondere Methode nicht angegeben ist, dargestellt durch Suspendieren des fein gepulverten Diacetyldiamins in Chloroform und Schütteln mit einer Lösung von unterchloriger bzw. unterbromiger Säure, welche mit Kaliumbicarbonat versetzt war. Das Schütteln wurde fortgesetzt, bis die festen Körper völlig verschwunden waren, dann wurden die Flüssigkeitsschichten getrennt und die Hauptmenge des Chloroforms in einem Luftstrom verdunstet. Beim Vermischen der zurückbleibenden Flüssigkeit mit niedrig siedendem Petroläther krystallisierten dann die Halogenaminoverbindungen aus.

Die neuen Substanzen sind den analogen Anilin- und Toluidin-Derivaten sehr ähnlich. Die Chloramine sind farblose, die Bromamine hellgelbe, feste Körper, welche in der Regel in vierseitigen Prismen krystallisieren, die oft von Domen begrenzt werden. Die Krystalle sind indessen meist klein und häufig mit einander verwachsen.

Die *N*-halogenierten Derivate der Diacetylphenylendiamine lösen sich leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig, jedoch nur sehr wenig in Petroläther. Sie zeigen die allgemeinen Reactionen der Halogenaminoderivate, unterscheiden sich jedoch von den Abkömmlingen der Anilide dadurch, dass sie sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzen, häufig, ohne vorher zu schmelzen, sowie ferner durch den Umstand, dass die Zersetzungs- oder Schmelz-Temperatur von der Schnelligkeit des Erhitzens sehr abhängig ist.

Experimenteller Theil.



krystallisirt in glänzenden, farblosen, vierseitigen Prismen, die sich ohne vorher zu schmelzen, bei ungefähr 94° unter leichter Explosion zersetzen.

Die Verbindung wurde analysirt, indem eine abgewogene Menge in Chloroform gelöst und mit durch Essigsäure angesäuerter Jodkaliumlösung geschüttelt wurde. Das in Freiheit gesetzte Jod wurde mit Natriumthiosulfatlösung titirt.

0.2229 g Sbst.: 34.4 c.c.m. ⁿ₁₀-Jodlösung.

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCl.COCH}_3)_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 27.15. cf. Cl 27.0.

Bleibt die Substanz in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verändert sie sich langsam unter Abscheidung eines weissen, festen Körpers. Der Letztere ist in heissem Alkohol sehr wenig löslich und krystallisirt aus diesem Solvens in feinen Nadeln, die bei 290° unter Zersetzung schmelzen.

0.069 g Subst.: 0.0774 g AgCl.

$C_6H_3Cl_2(NH.COCH_3)_2$. Ber. Cl 27.15. Gef. Cl 27.49.

Die Analyse zeigt, dass ein Diacetyl-dichlor-*o*-phenylendiamin vorliegt, und zwar handelt es sich hier wahrscheinlich um das symmetrische 1.2-Diacetylamino-4.5-dichlor-benzol. Da aber die Ausbeute sehr gering war, hatten wir noch nicht genügend Substanz zur Verfügung, um die Constitution aufklären zu können.

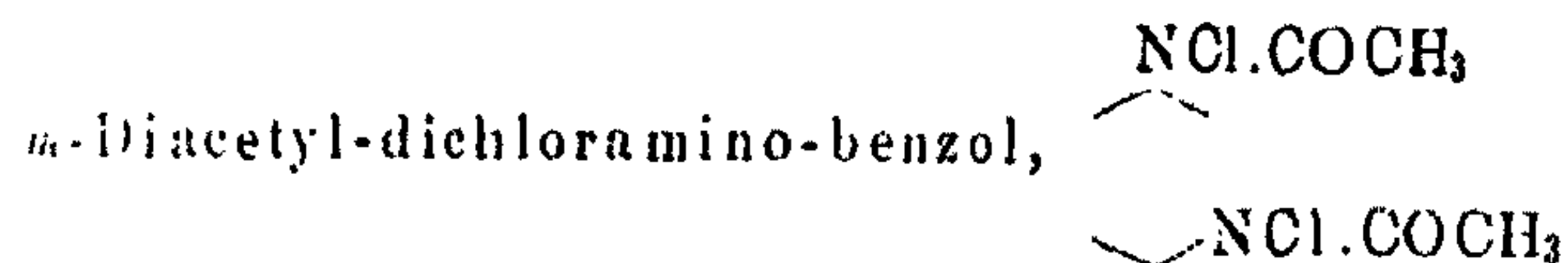
o-Diacetyl-dibromamino-benzol, $C_6H_3(NBr.COCH_3)_2$.

Diese Verbindung scheidet sich aus einer Mischung von Chloroform und niedrig siedendem Petroläther in etwas unregelmässigen Prismen von hellgelber Farbe ab. Dieselben zersetzen sich, rasch erhitzt, ohne vorher zu schmelzen, bei 76–80° unter leichter Explosion.

0.1651 g Subst.: 18.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

$C_6H_3(NBr.COCH_3)_2$. Ber. Br (am Stickstoff) 45.68. Gef. Br 45.52.

In Eisessiglösung aufbewahrt, lagert sich die Substanz um, indem sich ein weisser, fester Körper abscheidet. Dieser krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem er nur sehr wenig löslich ist, in feinen, weissen Nadeln, die unter Zersetzung bei 286° schmelzen. Wir haben noch nicht genügend Substanz zur Analyse erhalten, da die Ausbeute nur sehr gering ist; es dürfte jedoch kaum zweifelhaft sein, dass in Analogie mit der entsprechenden Chlorverbindung das symmetrische 1.2-Diacetyl-4.5-dibrom-benzol vorliegt.



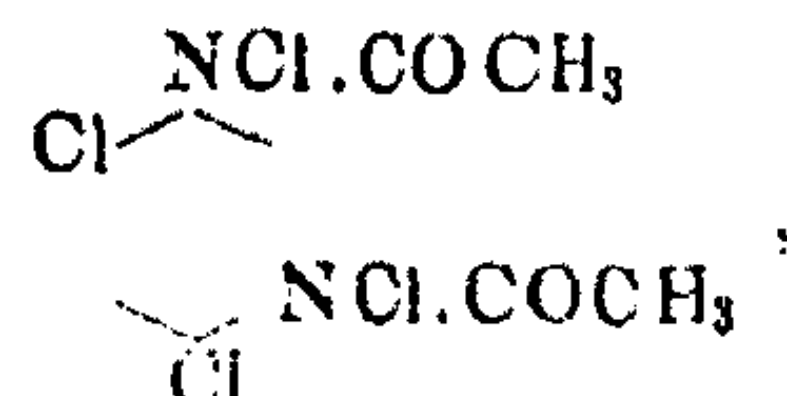
Dieser Körper wurde vor Kurzem von Morgan (l. c.) dargestellt, welcher auch bereits nachgewiesen hat, dass durch Kochen mit Eisessig Umlagerung in 4.6-Dichlor-diacetyl-*m*-phenylendiamin eintritt. Unserer Erfahrung nach, stellt man die Verbindung am besten dar durch Zufügen einer alkoholischen Lösung von Diacetyl-*m*-phenylendiamin zu überschüssiger, 0.3-fach normaler Kaliumhypochloritlösung, welche Kaliumbicarbonat enthält. Hierbei scheidet sich die Substanz völlig rein in kleinen, weissen Krystallen ab, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

0.1702 g Subst.: 26.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

$C_6H_3NCl_2.COCH_3)_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 27.15. Gef. Cl 27.18.

Aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther krystallisiert das *m*-Diacetyl-dichloramino-benzol in glänzenden, farblosen, vierseitigen Prismen, die von Domen begrenzt sind¹⁾; rasch erhitzt, schmelzen dieselben bei ungefähr 160--161° und zersetzen sich fast unmittelbar darauf unter geringer Explosion. Beim Stehen in Eisessiglösung von gewöhnlicher Temperatur wandelt sich der Körper langsam in das Isomere um.

4.6-Dichlor-*m*-diacetyldichloraminobenzol,



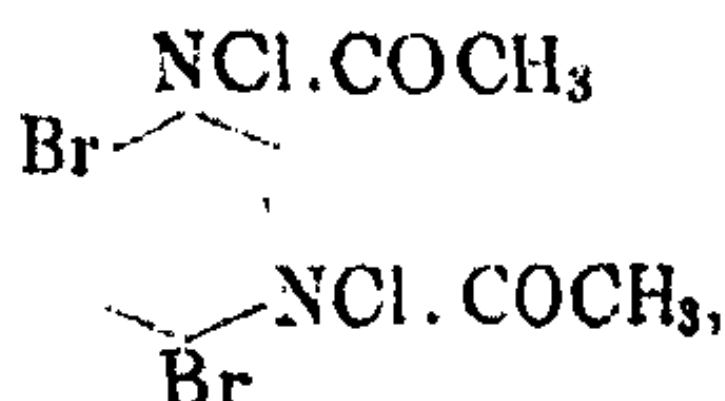
krystallisiert in Aggregaten kleiner farbloser Prismen, die bei 127° schmelzen und bei weiterem Erhitzen anscheinend keine Veränderung erleiden, bis bei ungefähr 240° Zersetzung unter Gasentwicklung eintritt.

0.2068 g Subst.: 24.9 ccm ⁿ₁₀-Jodlösung.

C₆H₂Cl₂(NCl.COCH₃)₂. Ber. Cl (am Stickstoff) 21.48. Gef. Cl 21.34.

Beim Erhitzen der Verbindung mit Eisessig tritt Hydrolyse ein unter Rückbildung von 4.6-Dichlordiacetyl-*m*-phenylendiamin.

4.6-Dibrom-diacetyl-1.3-dichloraminobenzol,



bildet Büschel kleiner, glänzender, farbloser Prismen, die bei 181° schmelzen und bei weiterem Erhitzen keine Veränderung zu erleiden scheinen, bis sie sich bei etwa 220—230° dunkel färben und unter Gasentwicklung zersetzen.

0.4089 g Subst.: 38.8 ccm ⁿ₁₀-Jodlösung.

C₆H₂Br₂(NCl.COCH₃)₂. Ber. Cl (am Stickstoff) 16.92. Gef. Cl 17.02.

Wird beim Erhitzen mit Eisessig hydrolysiert.

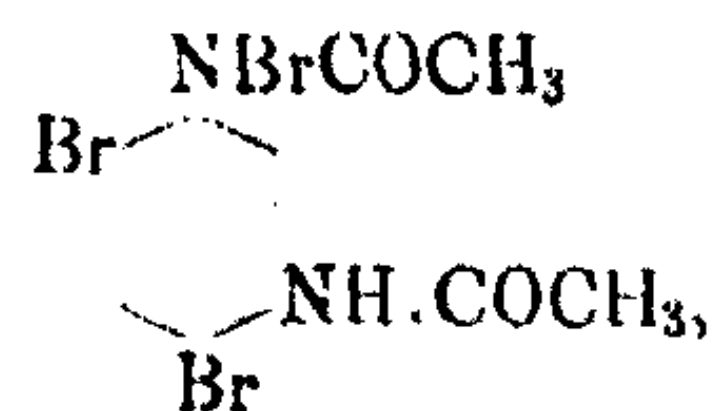
Einwirkung von unterbromiger Säure auf symm. Diacetyl-*m*-phenylendiamin.

Die erste Einwirkung der unterbromigen Säure auf Diacetyl-*m*-phenylendiamin besteht, wenn für die Abwesenheit freien Broms Sorge getragen wird, unzweifelhaft in der Erzeugung des Dibrom-

¹⁾ Morgan beschreibt die Krystalle als Prismen oder Octaëder und giebt als Schmp. 150—151° an.

aminoderivates; aber letzteres lagert sich, selbst in Gegenwart von überschüssigem Kaliumbicarbonat, so schnell um, dass es uns bis jetzt noch niemals gelungen ist, dasselbe in reinem Zustande zu isoliren. Bei Anwendung von überschüssiger unterbromiger Säure wird je nach den Versuchsbedingungen das Monobrom- oder das Dibrom-Aminoderivat des isomeren 4.6-Dibromdiacetyl-*m*-phenylendiamins erhalten.

4.6-Dibrom-diacetyl-monobromamino-*m*-phenylendiamin,



Diese Verbindung entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von Diacetyl-*m*-phenylendiamin zu überschüssiger, eiskalter, unterbromiger Säure, welche nur sehr wenig Kaliumbicarbonat enthält, hinzufügt. Die Flüssigkeit bleibt im ersten Augenblick klar; bald aber scheidet sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag ab, welcher abfiltrirt, mit Petroläther gewaschen und schnell im Vacuum getrocknet werden muss. Es ist schwierig, die Verbindung in reinem Zustande zu erhalten, da sie nur eine Zwischenstufe in der Bildung des Dibromaminoderivates darstellt und sich überdies sehr leicht zersetzt.

In feuchtem Zustande oder in Berührung mit feuchter Luft, sowie beim Lösen in Eisessig wird der Körper rasch hydrolysiert unter Entwicklung von Brom; bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure wird Jod in Freiheit gesetzt. In allen diesen Fällen entsteht 4.6-Dibromdiacetyl-*m*-phenylendiamin. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz zwischen 60 und 70° unter theilweiser Zersetzung.

Die folgende Analyse giebt das beste Resultat wieder, das wir mit dieser Verbindung erreichen konnten.

0.1776 g Stbst.: 7.8 ccm ⁿ 10-Jodlösung.
 $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{NH.COCH}_3$. Ber. Br (am Stickstoff) 18.63. Gef. Br 17.56.

4.6-Dibrom-diacetyl-dibromamino-*m*-phenylendiamin,
 $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_4(\text{NBr.COCH}_3)_2$ ^{1,3},

ist das Endproduct der Einwirkung von unterbromiger Säure auf Diacetyl-*m*-phenylendiamin. Das Resultat ist das gleiche, ob freies Brom zugegen ist oder nicht. Wir erhielten die Verbindung, als wir ein vertheiltes Diacetyl-*m*-phenylendiamin in Chloroform suspendiren und mit einer Lösung von unterbromiger Säure schüttelten, die überschüssiges Kaliumbicarbonat enthielt; als in dieser Lösung Brom in Freiheit gesetzt wurde, entstand der gleiche Körper, welcher sich auch bildete bei Anwendung einer Lösung von unterbromiger Säure, die überschüssiges gefälltes Quecksilberoxyd und kein freies Brom enthielt.

Die Substanz wird äusserst leicht aus 4.6-Dibromdiacetyl-*m*-phenylendiamin erhalten; sie krystallisirt in Aggregaten kleiner, unregelmässiger, schwefelgelber Prismen und schmilzt, rasch erhitzt, bei etwa 172° unter Zersetzung, wobei sich etwas Brom entwickelt.

0.2792 g Subst.: 22 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

$C_6H_2Br_2(NBr.COCH_3)_2$. Ber. Br (am Stickstoff) 31.48. Gef. Br 31.50.

Beim Erhitzen oder Stehenlassen mit Eisessig wird die Verbindung unter Bildung von 4.6-Dibromdiacetyl-*m*-phenylendiamin hydrolysiert, indessen lässt sie sich aus siedendem Essigsäureanhydrid unzeretzt umkrystallisiren.

Diacetyl-dichloramino-*p*-phenylendiamin,



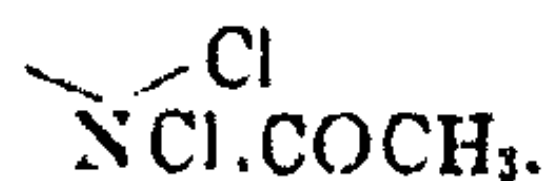
krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, die bei etwa 103° verpuffen.

0.1146 g Subst.: 17.5 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

$C_6H_4(NCl.COCH_3)_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 27.15. Gef. Cl 27.07.

Lässt man eine Lösung der Substanz in Eisessig stehen, so entwickelt sich Wärme, und zwar so stark, dass, wenn man die Reaction nicht durch Kühlen mässigt, nur dunkel gefärbte, nicht krystallisirbare Substanzen entstehen. Wird die Lösung dagegen von Anfang an kühl erhalten, so tritt Umlagerung ein und scheidet sich ein weisses, krystallinisches Pulver ab. Die Ausbeute war indessen nur gering. Der Körper schmilzt bei 301° und ergiebt bei der Hydrolyse 3.6-Dichlor-*p*-phenylendiamin, dessen Schmelzpunkt wir bei 170° beobachteten.

3.6-Dichlor-diacetyl-dichloramino-*p*-phenylendiamin.



bildet kurze farblose Prismen, welche unter Zersetzung bei 163° schmelzen.

0.1435 g Subst.: 17 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

$C_6H_2Cl_2(NCl.COCH_3)_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 21.49. Gef. Cl 21.37.

Durch Erhitzen mit Eisessig im zugeschmolzenen Rohr wird die Substanz unter Rückbildung von 3.6-Dichlor-diacetyl-*p*-phenylendiamin hydrolysiert.

Diacetyl-monobromamino-*p*-phenylendiamin, $CH_3CO.NH.C_6H_4.NBr.COCH_3$.

Wird Diacetyl-*p*-phenylendiamin in Chloroform suspendirt und mehrere Stunden mit einer Lösung von unterbromiger Säure, welche kleine Mengen von Kaliumbicarbonat enthält, geschüttelt, so geht es

nicht in Lösung, wandelt sich aber in eine gelbe, amorphe, nicht krystallisirende Substanz um. Diese giebt mit Jodwasserstoff die Bromamino-Reaction, wobei sich Diacetyl-*p*-phenylendiamin zurückbildet. Die Verbindung ist sehr unbeständig; filtrirt man sie ab, so entwickelt sie beim Trocknen sehr bald Brom; presst man sie zu einer compacten Masse zusammen, so zersetzt sie sich äusserst rasch unter Entwicklung von Wärme und Bildung einer theerigen Masse. Wird der gelbe Körper dagegen gründlich mit Chloroform und dann mit niedrigsiedendem Ligroin, in welchen beiden Solventien er nahezu unlöslich ist, ausgewaschen, so lässt er sich im Vacuum rasch trocknen und kann nunmehr einige Zeit aufbewahrt werden, ohne dass er sich erheblich zersetzt. Rasch erhitzt, zerfällt die Substanz bei ungefähr 60°, ohne vorher zu schmelzen. Lässt man die Eisessig-Lösung des Körpers einige Zeit stehen, so spaltet sich etwas Brom ab, es entwickelt sich beträchtliche Wärme und ein bromhaltiges Product wird abgeschieden, aus welchem wir bisher jedoch nur Diacetyl-*p*-phenylendiamin in reiner Form zu isoliren vermochten.

0.2654 g Sbst.: 19.1 cm ⁿ₁₀-Jodlösung. — 0.2230 g Sbst.: 0.1885 g AgBr.

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NBr.COCH}_3 \\ \text{NH.COCH}_3 \end{matrix}$	Ber. Br (am Stickstoff) 29.49.
	Gef. » » 28.77, Gesamt-Br 30.25.

Obwohl, wie es sich bei einem so leicht zersetzlichen Körper nicht anders erwarten liess, die Analysenzahlen nicht gut mit der Theorie übereinstimmen, so scheinen sie uns doch darauf hin zu weisen, dass hier ein Derivat des Diacetyl-*p*-phenylendiamins vorliegt, in welchem eines der Amin-Wasserstoffatome durch Brom ersetzt ist.

Die weitere Einwirkung der unterbromigen Säure auf diese Verbindung vollzieht sich so langsam, dass, obwohl wir kleine Quantitäten einer Substanz erhalten haben, welche aller Wahrscheinlichkeit nach das Dibromaminoderivat ist, wir doch noch nicht im Stande gewesen sind, das gesuchte Product in reinem Zustande zu gewinnen.

Der Royal Society möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank dafür abstatten, dass sie einen Theil der Kosten dieser Untersuchung übernommen hat.

Chemisches Laboratorium des St. Bartholomew's Hospital and College, London.

27. W. Autenrieth: Ueber einfache und gemischte Säureanhydride.

[Mittheil. aus der med. Abtheil. des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von
Hrn. F. Sachs).

Schon vor längerer Zeit habe ich¹⁾ in diesen Berichten eine kurze vorläufige Notiz über ein einfaches Verfahren gebracht, nach welchem gemischte Essigsäureanhydride dargestellt werden können. Mit Versuchen beschäftigt, welche bezweckten, die β -Thioäthylcrotonsäure in ein Thiophenderivat überzuführen, liess ich damals neben anderen Condensationsmitteln auch Essigsäureanhydrid in der Siedehitze auf diese Säure einwirken; hierbei wurde in relativ guter Ausbeute ein bräunlich gefärbtes, gegen kalte Natriumcarbonatlösung recht beständiges Oel erhalten, das nach dem Resultate der Analyse und den Reactionen nicht aus dem gesuchten Thiophen, sondern im Wesentlichen aus Essig- β -Thioäthylcroton-Säureanhydrid bestand. Bei genauer Untersuchung dieser Reaction hat sich dann gezeigt, dass verschiedene einbasische Säuren beim Kochen mit Essigsäureanhydrid derartige gemischte Anhydride geben, die im Unterschiede zum Ersteren gegen kalte Sodalösung ziemlich beständig sind. In der erwähnten Abhandlung findet sich bereits die Angabe, dass die gemischten Essigsäureanhydride keinen scharfen Siedepunkt haben und beim Erhitzen, zum Theil bei der Destillation, in zwei Moleküle einfache Säureanhydride zerfallen, also in Essigsäureanhydrid und das einfache Anhydrid der betreffenden Säure, mit welcher das Acetyl das gemischte Anhydrid gebildet hatte.

H. Rousset²⁾ hat in neuerer Zeit die Existenz der gemischten Säureanhydride angezweifelt, da dieselben schon bei der Destillation im Vacuum, also bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, in zwei Moleküle symmetrische Anhydride zerfallen würden. In den letzten Jahren hat sich A. Béhal³⁾ mit dem Studium der gemischten Anhydride befasst und besonders das Ameisen-Essigsäure-Säureanhydrid eingehender untersucht, von dem bestimmt nachgewiesen wurde, dass es als solches existenzfähig ist; Béhal hat dadurch die von Rousset ausgesprochene Ansicht als eine irrige widerlegt.

Im Folgenden seien die Ergebnisse einer eingehenderen Untersuchung über die Essigsäureanhydridreactionen, die ich in Gemeinschaft mit den HHrn. J. Koburger und P. Spiess ausgeführt habe, kurz mitgetheilt. Kocht man eine einbasische Säure der ali-

¹⁾ Diese Berichte 20, 3188 [1887].

²⁾ Bull. soc. chim. 13, 330.

³⁾ Compt. rend. 128, 1460; ebenda 129, 681; ferner Ann. chim. phys. [7] 19, 274; ebenda [7] 20, 411.

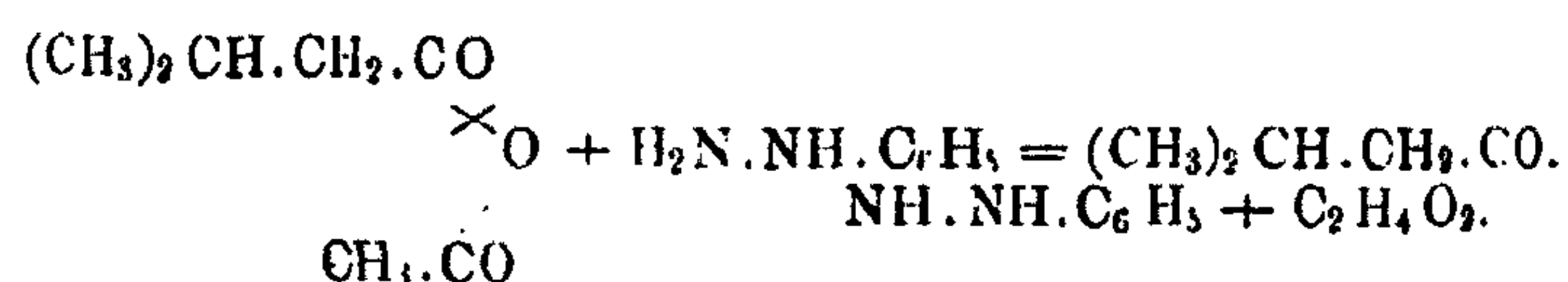
phatischen Reihe, wie Buttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, oder eine aromatische Säure, wie Benzoesäure, Zimmtsäure, *m*-Nitrobenzoesäure etc. mit 2–3 Gewichts-Theilen Essigsäureanhydrid 4–6 Stunden unter Rückfluss, so erhält man ein Gemenge des einfachen Anhydrids der betreffenden Säure und des gemischten Essigsäureanhydrids. Die Ausbeute an einfachem Anhydrid ist um so grösser, je mehr Essigsäureanhydrid verwendet und je länger gekocht wird; die Menge an symmetrischem Säureanhydrid kann dann 50 pCt. der Theorie und mehr betragen. Das im Ueberschusse angewandte Essigsäureanhydrid kann durch fractionirte Destillation fast vollständig wiedergewonnen und zu einem weiteren Versuche benutzt werden, auch wenn es durch beigemengte freie Essigsäure verunreinigt ist. Das »Essigsäureanhydridverfahren« wird ohne Zweifel in manchen Fällen gute Dienste leisten können, wenn man aus einbasischen organischen Säuren direct auf einfache und zudem billige Weise ihre Anhydride darstellen will. Da diese wieder mit Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin und auch Hydrazinhydrat leicht reagieren, so kann dieses Verfahren unter Umständen auch in Frage kommen für die Herstellung der Säureamide, Anilide, Phenylhydrazide und Hydrazide. Es möge ferner darauf hingewiesen sein, dass die Säureanhydride mit Chlorwasserstoff Säurechloride geben, für deren Gewinnung das angeführte Verfahren demnach auch von Bedeutung werden könnte.

Die gemischten Säureanhydride werden stets in geringerer Menge als die einfachen Anhydride erhalten, wenn man die betreffende Säure mehrere Stunden, 6–10, mit Essigsäureanhydrid kocht. Nach mehreren Versuchen erhält man bei 6-stündigem Kochen aus je 100 g Isovaleriansäure 42–46 g Isovaleriansäureanhydrid, $C_7H_{12}O_5$, und 33–35 g Essig-Isovalerian-Säureanhydrid, $C_7H_{12}O_6$. Die gemischten Säureanhydride sieden, wie bereits erwähnt, nicht so constant wie die einfachen Anhydride; bei langsam ausgeführter Destillation kann man aber auch die Ersteren innerhalb einiger Grade überdestilliren. Der Zerfall derselben bei der Destillation in zwei Moleküle einfacher Anhydride erfolgt übrigens nicht so leicht, als früher angenommen wurde. Nur wenn das gemischte Anhydrid im geschlossenen Rohr, also unter Druck, mehrere Stunden auf 200–220° erhitzt wird, tritt eine derartige Zerlegung in grösserer Menge ein, die aber auch in diesem Falle niemals vollständig, sondern ohne Zweifel durch eine Reaction im entgegengesetzten Sinne begrenzt ist. Das beim Erhitzen durch Zerfall des Moleküls gebildete Essigsäureanhydrid wird wohl bei niedrigeren Temperaturen wieder auf das höhere einfache Anhydrid einwirken unter Zurückbildung von gemischtem Anhydrid. In Folge dessen wird man stets

ein Gemenge von Essigsäureanhydrid, einfachem Anhydrid der betreffenden höheren Säure und gemischtem Anhydrid erhalten.

Wie bereits erwähnt wurde, hat sich Béhal (l. c.) mit dem Studium der gemischten Säureanhydride befasst und in seinen Abhandlungen wiederholt die in meiner erwähnten kurzen Mittheilung gemachten Angaben einer eingehenden Kritik unterworfen. Béhal glaubt, in mancher Hinsicht zu anderen Resultaten gekommen zu sein, als ich. Wie gezeigt werden wird, ist diese Kritik durchaus nicht berechtigt. In meiner ersten Abhandlung findet sich die Stelle, dass die gemischten Säureanhydride durch Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin gespalten werden; mit Phenylhydrazin bildet sich vorwiegend das Phenylhydrazid der Säure mit höherem Kohlenstoffgehalte. Die Reaction wurde hierbei stets in derselben Weise ausgeführt, wie dies E. Fischer¹⁾ für die Darstellung von Acetylphenylhydrazin aus Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid angegeben hat, also durch Vermischen gleicher Moleküle Phenylhydrazin und des betreffenden Säureanhydrids; hierbei tritt unter Erwärmung und Dunkelfärbung der Mischung Phenylhydrazidbildung ein. Durch Schütteln mit Essigsäurehaltendem Wasser wird noch vorhandenes, freies Phenylhydrazin in Lösung gebracht und das hierbei festgewordene Reactionsproduct aus Petroläther oder besser aus Wasser umkrystallisirt. Das Essig-Isovalerian-Säureanhydrid hat hierbei, neben Spuren von Acetylphenylhydrazin, in guter Ausbeute Isovalerylphenylhydrazin geliefert.

Die Reaction mit Phenylhydrazin verläuft demnach im Wesentlichen im Sinne der folgenden Gleichung:

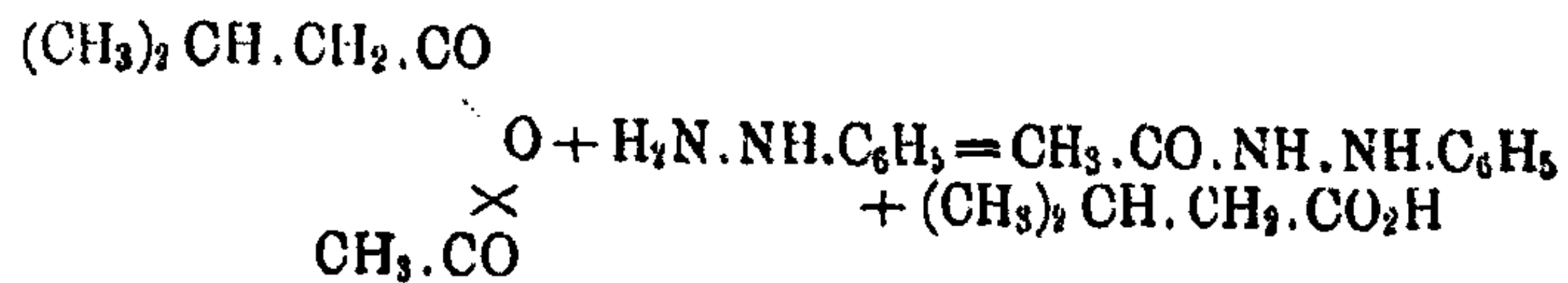


Béhal²⁾ bemerkt hierzu, dass diese Reaction keine Entscheidung darüber treffen könne, ob das kohlenstoffreichere Radical oder das Acetyl des gemischten Anhydrids mit dem Phenylhydrazin unter Bildung eines Phenylhydrazides in Reaction trete, da ja unter den Bedingungen, unter denen ich gearbeitet habe, auch bei dieser Reaction etwa entstehende freie Isovaleriansäure mit dem Phenylhydrazin ein Hydrazid geben würde. Die Bildung des Isovalerylphenylhydrazins aus dem Essig-Isovalerian-Säureanhydrid könnte nach Béhal auch so

¹⁾ Ann. d. Chem. 190, 121.

²⁾ Ann. chim. phys. [7] 19, 284 [1900].

gedeutet werden, dass erst Acetylphenylhydrazin nach der folgenden Gleichung



entstände und hierauf in zweiter Phase der Reaction aus der freien Isovaleriansäure und einem zweiten Molekül Phenylhydrazin auch Isovalerylphenylhydrazin gebildet werden würde. Béhal (l. c.) schreibt hierüber:

Si l'on admet, d'après les expériences d'Autenrieth, que la phénylhydrazine se combine avec le reste le plus carboné, ce réactif ne peut donner aucun résultat. En effet, dans les conditions où Autenrieth l'a employé, c'est-à-dire en faisant réagir les anhydrides mixtes sans dissolvants, les premiers termes des acides gras, jusque et y compris l'acide valérique, donnent directement avec lui des hydrazides! Bien plus, les acides formique, acétique et propionique, en solution étherée, refroidie par un mélange de sel et de glace, fournissent encore avec la phénylhydrazine les hydrazides correspondants:

En ajoutant, goutte à goutte, 30 g de phénylhydrazine à 18 g d'acide acétique, dissous dans 125 g d'éther absolu, il s'est déposé directement de liqueur étherée 19 g d'acétylphénylhydrazine, qui fondait de premier jet à 129°, après essorage et dessiccation à l'air.

In den »Comptes rendus«¹⁾ hat Béhal bald darauf fast wörtlich dieselbe Angabe gemacht, nur fehlt in dieser Abhandlung die Isovaleriansäure unter den Säuren, welche direct und unter Abkühlen mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazid bilden sollen:

»..... j'ai trouvé, en effet, que les acides gras, formique, acétique, propionique, butyrique réagissent directement à froid avec la phénylhydrazine pour donner les hydrazides correspondants, bien plus, avec les trois premiers termes on opérant en solution étherée et à l'abri de toute élévation de température on obtient encore ces composés.«

Diese Ergebnisse der Untersuchungen von Béhal stehen in einem gewissen Widerspruche mit verschiedenen Angaben, die sich schon seit längerer Zeit in der chemischen Literatur vorfinden. Nach E. Fischer²⁾ entsteht Acetylphenylhydrazin bei mehrstündigem Kochen von Phenylhydrazin mit dem dreifachen Gewichte Eisessig.

Ferner haben H. J. F. de Vries und A. F. Holleman³⁾ zuerst das Phenylhydrazinacetat ($\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{NH}_2.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$) beschrieben und dasselbe durch Zusammenbringen von Phenylhydrazin und Eisessig, am Besten bei Gegenwart von Chloroform dargestellt. — de

¹⁾ Compt. rend. 129, 684 [1899].

²⁾ Ann. d. Chem. 190, 129.

³⁾ Rec. trav. chim. 10, 228-230.

Vries¹⁾ berichtete kurze Zeit nachher, dass Acetylphenylhydrazin aus Phenylhydrazin und Eisessig auch in der Kälte entstände und machte hierüber die Angabe: »dass Phenylhydrazinacetat sich noch bildet, wenn 1 Mol. Phenylhydrazin mit 1 bis höchstens 2 Mol. Eisessig gemischt wird. Wendet man aber 3 Mol. Eisessig an, so dauert es nicht einzelne Stunden, sondern 5 bis 6 Tage, bevor sich Krystalle ausscheiden. Diese haben dann alle Eigenschaften, welche E. Fischer für die Acetylverbindung des Phenylhydrazins angegeben hat.«

Im Hinblick hierauf schienen mir neue Versuche nöthig zu sein, um die scheinbar vorhandenen Widersprüche aufzuklären. Zunächst wurden einige Versuche mit reiner Isovaleriansäure ausgeführt.

Lässt man zu 5.1 g Isovaleriansäure (1 Mol.), die durch Eis gut gekühlt wird, in kleinen Portionen 5.4 g frisch destillirtes Phenylhydrazin (1 Mol.) fließen und schüttelt durch, so erstarrt das Ganze alsbald zu einer weichen krystallinischen Masse, die in Alkohol, Aether und Chloroform sehr leicht löslich ist. Wird dieselbe abgesaugt, mit ganz wenig kaltem Aether ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, so erhält man eine aus feinen Nadeln bestehende Masse, die sich an der Oberfläche alsbald gelb bis braun färbt und bei 40–43° vollständig zusammenschmilzt. Dieses Product ist Phenylhydrazin-isovalerianat ($C_6H_5.NH.NH_2.C_5H_{10}O_2$), wie die Analyse ergeben hat. Dasselbe ist schon in kaltem Wasser leicht löslich unter theilweiser Dissociation in Phenylhydrazin und Isovaleriansäure; das Erstere scheidet sich hierbei in Form bräunlich gefärbter Oeltröpfchen aus.

Bei einem zweiten Versuche wurden die Isovaleriansäure und das Phenylhydrazin, ohne dass gekühlt wurde, auf einmal mit einander gemischt, wobei sich diese Mischung stark erwärmte. Auch hierbei wurde, selbst bei mehrstündigem Stehen, nur isovaleriansaures Phenylhydrazin und keine Spur Isovalerylphenylhydrazin gebildet. Endlich wurde genau nach den Angaben von Böhal bei guter Kühlung mit Eis und Kochsalz das Phenylhydrazin mit der ätherischen Lösung der Isovaleriansäure in Reaction gebracht; lässt man diese Aethermischung auch längere Zeit in der Kältemischung stehen, so scheiden sich keine Krystalle aus, wohl aber tritt dies ein, wenn man dieselbe in einem trocknen Luftstrom langsam eindunstet; hierbei werden leicht mehrere Centimeter lange weisse Nadeln erhalten, die nach Isovaleriansäure und Phenylhydrazin riechen und leicht zu einem Oele zerfließen, wenn noch Aether anhaftet. Auch diese Reaction führte nur zu dem isovaleriansauren Phenylhydrazin, nicht eine Spur Isovalerylphenylhydrazin konnte darunter nachgewiesen werden.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1522 [1894].

Nachdem experimentell bestimmt festgestellt war, dass aus gleichen Molekülen Isovaleriansäure und Phenylhydrazin, direct oder unter Anwendung von Aether als Lösungsmittel, ausschliesslich das Phenylhydrazinsalz und nicht das Phenylhydrazid der Isovaleriansäure gebildet wird, schien mir eine Wiederholung des von Béhal beschriebenen und oben wörtlich angeführten Versuchs mit Essigsäure und Phenylhydrazin geboten zu sein. Zu diesem Versuche wurden eine reine Essigsäure, wie sie zu den Raoult'schen Molekulargewichtsbestimmungen verwendet wird, ein frisch destillirtes Phenylhydrazin und ein Aether genommen, der längere Zeit über entwässertem Chlorcalcium gestanden hatte. Die Temperatur der Kältemischung aus Eis und Kochsalz schwankte während des ganzen Versuchs zwischen -7° und -9° . Es wurde besonders auch darauf geachtet, dass der Zufluss des Phenylhydrazins zu der Lösung der Essigsäure im Aether nur tropfenweise (goutte à goutte) erfolgte; bei Anwendung von 30 g Phenylhydrazin verging gerade eine Stunde, bis die ganze Menge der Base zu der Aetherlösung zugetropft war. Hierbei scheiden sich nicht sofort, sondern erst nach etwa 2 Minuten grosse, glänzend weisse Krystallblättchen aus; ist die Krystallbildung einmal eingetreten, so erzeugt jeder einfallende Tropfen Phenylhydrazin sofort Krystalle. Jeder, der diese Reaction zum ersten Mal ausführt, wird sich über den glatten und schönen Verlauf derselben gewiss freuen. Die in reichlicher Menge im Aether vorhandenen glänzenden Krystalle wurden gut abgesaugt, mit wenig eiskaltem Aether ausgewaschen und zum Theil auf Thontellern an der Luft, zum Theil im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die ursprünglich blendend weissen Krystallblättchen, auch die im Vacuumexsiccator gelegen hatten, färbten sich hierbei alsbald braun und nahmen den gemischten Geruch nach Essigsäure und Phenylhydrazin an. Dieselben wurden von kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht gelöst und schmolzen scharf und vollständig zwischen 68° und 70° , und nicht bei 120° , wie Béhal gefunden haben will! Bei sehr langsamem Erhitzen sinterten die Krystalle schon bei 64° stark zusammen; dieselben zeigten genau die Eigenschaften, welche de Vries und Holleman¹⁾ für das von ihnen zuerst dargestellte Phenylhydrazinacetat, $C_6H_5.NH.NH_2.C_2H_3O_2$, angegeben haben. Endlich lieferte noch eine Analyse den sicheren Beweis, dass in den erhaltenen Krystallen vom Schmp. $68-70^{\circ}$ essigsäures Phenylhydrazin und nicht Acetylphenylhydrazin vorgelegen hat. — Um jeden Irrthum auszuschliessen, wurde der Behal'sche Versuch noch ein zweites Mal wiederholt, und zwar mit einem Aether, der einige Stunden über metallischem Natrium

¹⁾ Rec. trav. chim. 10, 22

unter Rückfluss erhitzt wurde und sicher frei von Wasser und Alkohol war. Das Resultat des Versuchs war hierbei dasselbe; mit nahezu quantitativer Ausbeute wurde das Phenylhydrazinacetat erhalten; bei Anwendung von 9 g Eisessig und 15 g Phenylhydrazin fast 23 g Salz. Es wäre nun möglich, dass das so zersetzliche essigsäure Phenylhydrazin bei längerem Liegenlassen in die beständigere Verbindung Acetylphenylhydrazin überginge; zur Entscheidung wurde eine grössere Menge des Salzes über Schwefelsäure unter eine grössere Glasglocke gebracht, die evacuirt werden konnte, und 4 Wochen lang darunter liegen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurde die Schwefelsäure erneuert und das Vacuum neu hergestellt. Das Phenylhydrazinacetat färbte sich hierbei stark braun, ging aber nicht in das Acetylphenylhydrazin über, schmolz auch jetzt noch zwischen 68° und 70° vollständig zusammen und war in kaltem Wasser sehr leicht löslich, eine trübe, braun gefärbte Lösung damit gebend. Eine Wasserabspaltung tritt erst beim Erhitzen des Phenylhydrazinacetates auf 80–90° ein; erhitzt man dieses Salz in einem trocknen Kölbchen allmählich, so färbt sich die geschmolzene Masse bei 80° dunkelroth, gleichzeitig treten Dämpfe und Nebel auf und am kälteren Theile des Kölbchens schlagen sich Wassertröpfchen nieder; erhitzt man das Kölbchen etwa 10 Minuten lang auf die angegebene Temperatur, so ist der Versuch beendigt; die roth bis rothbraun gefärbte Masse erstarrt dann vollständig beim Umrühren mit einem Glasstabe und liefert bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser glänzende Blättchen und flache Nadeln, die scharf bei 129° schmelzen, in kaltem Wasser schwer löslich sind, und die nun aus Acetylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.C_2H_3O$, bestehen.

Das Isovalerianat des Phenylhydrazins (Schmp. 40–43°) verhält sich beim Erhitzen genau so, wie das Phenylhydrazinacetat; bei etwa 84° beginnt die Zersetzung unter Abspaltung von Wasser und ist nach einigen Minuten beim Erhitzen bis auf 95–100° beendigt. Ein einmaliges Umkrystallisiren des stark dunkelroth gefärbten Reactionsproductes aus Wasser genügt schon, um das Isovalerylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.C_5H_9O$, in glänzenden Blättchen zu erhalten, die bei 110–111° schmelzen. Zur Erzielung eines ganz farblosen Präparats ist freilich ein längeres Erhitzen der wässrigen Lösung desselben mit Blutkohle unbedingt nothwendig. — Aber auch die noch gelb oder bräunlich gefärbten Lamellen zeigen schon den richtigen Schmelzpunkt des Isovalerylphenylhydrazins.

Das Experiment hat somit bestimmt ergeben, dass die Säuren der aliphatischen Reihe, mit Phenylhydrazin im Verhältnisse gleicher Moleküle und in der Kälte zusammengebracht, nur die entsprechenden Phenylhydrazinsalze und keine Phenylhydrazide

liefern; hierbei bleibt es gleichgültig, ob man die betreffenden Stoffe in ätherischer Lösung oder direct, d. h. ohne Anwendung eines Lösungsmittels, auf einander einwirken lässt. Die so erhältlichen Salze des Phenylhydrazins spalten beim Erhitzen verhältnissmässig leicht Wasser ab und gehen in die entsprechenden Phenylhydrazide über. — Ganz anders als die freien Fettsäuren verhalten sich ihre einfachen und gemischten Anhydride gegen Phenylhydrazin; diese reagiren sofort und äusserst lebhaft schon in der Kälte mit dieser Base unter Bildung von Phenylhydraziden. — Phenylhydrazin kann daher wohl als ein Reagens dienen zur Entscheidung der Frage, welches der beiden Acyle der gemischten Essigsäureanhydride mit dem Phenylhydrazinrest in Reaction tritt, d. h., ob das Acetyl oder das kohlenstoffreichere Säureradical das Phenylhydrazid bildet. Schon in meiner ersten Abhandlung habe ich darauf hingewiesen, dass vorwiegend das kohlenstoffreichere Radical hierbei reagirt. Béhal (l. c.) behauptet das Gegentheil, dass nämlich bei diesen Reactionen nur Acetylphenylhydrazin entstehen würde. Ich habe daher diesen Versuch wieder aufgenommen und ein möglichst reines Essig-Isovalerian-Säureanhydrid mit Phenylhydrazin in Reaction gebracht; dieses Anhydrid war ganz frei von Essigsäureanhydrid und hat höchstens minimale Mengen von einfachem Isovaleriansäureanhydrid enthalten, wie die weiter unten angegebenen Analysen desselben erkennen lassen. Für diesen Versuch wurde eine zwischen 173—180° übergehende Fraction benutzt; das symmetrische Isovaleriansäureanhydrid siedet zwischen 204—208°, also gegen 30° höher. — 3,6 g des gut gekühlten, gemischten Anhydrids (1 Mol.) wurden mit 5,4 g Phenylhydrazin (2 Mol.) allmählich gemischt, nach einigen Minuten wurde das dicklich gewordene, dunkelgefärbte Reactionsproduct mit essigsäurehaltigem Wasser ausgeschüttet und in Eis gestellt. Die hierbei fest gewordene Masse wurde aus viel Wasser unter Zusatz von Blutkohle omkrystallisirt und die von den ausgeschiedenen Krystallen abfiltrirte Mutterlauge wiederum zur Krystallisation eingedampft; auf diese Weise wurden 3 Krystallfractionen gesammelt, die sämmtlich zwischen 108—110° schmolzen und somit aus reinem Isovalerylphenylhydrazin bestanden; das Gesamtgewicht derselben betrug 2,1 g. Acetylphenylhydrazin konnte bei diesem Versuche höchstens in Spuren entstanden sein; die letzterhaltene Mutterlauge lieferte beim Eindampfen noch einige Krystalle, vielleicht 0,2 g, die aber stark verunreinigt waren; diese bestanden vielleicht aus Acetylphenylhydrazin. — Dass bei diesem Versuche bei Weitem nicht die theoretische Menge an Isovalerylphenylhydrazin, nämlich nur 2,1 g statt 4,8 g erhalten wurde, hängt wohl damit zusammen, dass die Mutterlauge von jeder Krystallfraction längere Zeit mit Blutkohle digerirt wurde, wodurch natürlich grössere Verluste an Phenylhy-

drazid eintreten mussten. Immerhin zeigt dieser Versuch in überzeugender Weise, dass bei der Reaction zwischen Phenylhydrazin und dem Essig-Isovalerian-Säureanhydrid hauptsächlich — wenn nicht ausschliesslich — das Isovaleryl, also das kohlenstoffreichere Acyl, die Phenylhydrazidbildung eingeht.

Mit Phenolen, z. B. Carbonsäure, reagieren die gemischten Säureanhydride beim Erhitzen unter Rückfluss so, dass ein Gemenge der beiden Phenolester entsteht; aus dem Essig-Isovaleriansäureanhydrid wurden hierbei in ungefähr gleicher Menge Phenylacetat und Phenylisovalerianat erhalten, welche durch wiederholt ausgeführte fractionirte Destillation von einander getrennt werden konnten.

Mit absolutem Alkohol treten die gemischten Anhydride beim Erhitzen ebenfalls in Reaction; auch hierbei konnten die beiden betreffenden Ester isolirt werden.

Experimenteller Theil.

(In Gemeinschaft mit J. Koburger und P. Spiess.)

Abweichend von früher gemachten Angaben, nach welchen die Ausbeute an Anhydriden meist wenig befriedigend war, haben wir bei dieser Untersuchung wie folgt gearbeitet. Die betreffende wasserfreie Säure wird mit 2 — 3 Gewichtstheilen Essigsäureanhydrid 4 — 6 — 8 Stunden lang unter Rückfluss gekocht; um die Luftfeuchtigkeit vollständig auszuschliessen, versieht man den Kühler mit einem Chlorcalciumrohr. Dann werden die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid vollständig abdestillirt, was der Fall ist, wenn die Temperatur auf 143 — 146° gestiegen ist; jetzt wird die Destillation unterbrochen und der im Destillationsgefäss befindliche Rückstand nach dem Erkalten mit Sodalösung im Ueberschusse geschüttelt, um noch vorhandene freie Säure zu binden. Das hierbei sich ausscheidende Oel, das im Wesentlichen aus einfachem und gemischtem Säureanhydrid besteht, wird mit Chlorcalcium getrocknet und unter Fernhalten von Feuchtigkeit recht langsam fractionirt. Hierbei können in fast allen Fällen deutlich zwei Fractionen unterschieden werden; eine niedriger siedende, welche zunächst keinen scharfen Siedepunkt zeigt und innerhalb 20 — 30 — 40°, und eine höher siedende Fraction, die schon bei der ersten Destillation innerhalb weniger Grade überdestillirt. Aus der ersten Fraction kann man schliesslich eine grössere Menge Destillat erhalten, das innerhalb 10 — 15° siedet und aus nahezu reinem gemischtem Säureanhydrid besteht; die höher siedende Fraction liefert bei nochmaliger Destillation reines symmetrisches Anhydrid. Diese Destillationen müssen möglichst langsam ausgeführt werden, sodass die Flüssigkeit nur ropfenweise übergeht; bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel

gelingt es, auch das gemischte Essigsäureanhydrid innerhalb weniger Grade überzudestilliren. Der Menge nach erhält man auf 2 Theile einfaches Anhydrid etwa 1—1½ Theile gemischtes Essigsäureanhydrid; diese Anhydride der kohlenstoffreicheren Säuren sind im Unterschiede zum Essigsäureanhydrid gegen kalte Sodalösung äusserst beständig

Versuch mit *n*-Buttersäure.

Bei einem ersten Versuche wurden 50 g Buttersäure mit 75 g Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang unter Rückfluss gekocht; bei der Verarbeitung des Reactionsproductes nach dem angegebenen Verfahren wurden 28 g Anhydridgemisch erhalten, und aus diesem konnten durch Fractionirung 14 g Destillat vom Sdp. 155—175° und 10 g Destillat vom Sdp. 187—192° erhalten werden. Das Letztere bestand aus einfachem Buttersäureanhydrid, für welches Linnemann¹⁾ den Siedepunkt zu 191—193° angegeben hat. — Bei einem zweiten Versuche wurde 1 Th. Buttersäure mit 3 Th. Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang gekocht; hierbei war die Ausbeute an Anhydridgemisch, besonders aber an symmetrischem Anhydrid, erheblich besser. Wie die Analyse ergeben hat, besteht die hierbei zwischen 155—175° aufgesammelte Fraction aus nahezu reinem Essig-Buttersäureanhydrid.

0.205 g Sbst.: 0.4125 g CO₂, 0.149 g HO₂O.

C₈H₁₀O₃. Ber. C 55.4, H 7.7.

Gef. » 54.9, » 8.1.

Für das einfache Buttersäureanhydrid berechnen sich die Werthe:

C₈H₁₄O₃ Ber. C 60.76, H 8.86,

n-Butyranilid, C₈H₉.NH.C₄H₇O.

Mischt man 6.5 g Essig-Butter-Säureanhydrid (1 Mol.) mit 9.3 g Anilin (2 Mol.), so erwärmt sich diese Mischung bedeutend und färbt sich dunkelroth. Schüttelt man hierauf mit essigsäurehaltigem Wasser aus, um nicht gebundenes Anilin in Lösung zu bringen, und lässt in Eiswasser stehen, so wird die ursprünglich dickliche Masse fest und krystallinisch; nach dem Auswaschen derselben mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, glänzende Blättchen, welche bei 89—90° schmelzen und aus *n*-Butyranilid bestehen, wie eine Stickstoffbestimmung ergeben hat.

0.076 g Sbst.: 6.2 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₀H₁₃ON. Ber. N 8.6. Gef. N 9.15.

Aus den Mutterlauge des *n*-Butyranilids konnten nur ganz geringe Mengen Acetanilid isolirt werden. Nach unserem Versuche re-

¹⁾ Ann. d. Chem. 161, 179.

agirt also vorzugsweise das Butyryl, also das kohlenstoffreichere Acyl, des Essig-Butter-Säureanhydrids mit dem Anilin.

Natürlich lässt sich das *n*-Butyranilid auch aus dem einfachen Buttersäureanhydrid mit Anilin darstellen. — Das von uns dargestellte Butyranilid zeigte die von Gerhardt¹⁾ für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften.

n-Butyrylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.C_4H_7O$.

wurde nach dem im allgemeinen Theile für die Darstellung der Phenylhydrazide angegebenen Verfahren erhalten. Nach demselben liefert sowohl das einfache Buttersäureanhydrid, wie auch das Essig-Buttersäureanhydrid mit Phenylhydrazin in guter Ausbeute das *n*-Butyrylphenylhydrazin, welches aus Wasser in blendend weissen Blättchen krystallisirt, die bei 103° scharf schmelzen. Dasselbe ist vermuthlich identisch mit der zuerst von Michaëlis und Schmidt²⁾ aus Butyrylchlorid und Natriumphenylhydrazin erhaltenen Verbindung und bestimmt identisch mit dem Phenylhydrazid, das Vahle³⁾ aus Phenylhydrazin und Butyrylchlorid in ätherischer Lösung dargestellt hat. Die ersteren Autoren geben den Schmelzpunkt ihres Präparates zu $113-114^\circ$ an, während die Substanz von Vahle, wie die unserige, bei 103° schmilzt.

Versuche mit Isovaleriansäure.

Zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde eine von Kahlbaum (Berlin) bezogene Säure verwendet, die zwischen $173-175^\circ$ (uncorr.) vollständig überging und somit frei von niederen und höheren Homologen war. Bei einem Versuch wurden 50 g Isovaleriansäure mit 75 g Essigsäureanhydrid 1 Stde. lang gekocht und hierbei 34 g in kalter Sodalösung unlösliches Oel erhalten; hieraus ergaben sich durch Fractionirung 18 g Essig-Isovaleriansäureanhydrid und 12 g einfaches Anhydrid. Bei einem zweiten Versuche wurden 100g Isovaleriansäure 8 Stdn. lang mit 200 g Essigsäureanhydrid gekocht und hierbei 46 g einfaches Isovaleriansäureanhydrid und 33 g gemischtes Anhydrid erhalten. Hierbei sind also 50 pCt. der Säure in ihr einfaches Anhydrid und fast der ganze übrige Theil in gemischtes Anhydrid verwandelt worden. Bei einem Controllversuche mit 50 g Isovaleriansäure und 100 g Essigsäureanhydrid wurde dasselbe Resultat erzielt. — Die zwischen $160-180^\circ$ übergehende Fraction besteht aus Essig-Isovaleriansäureanhydrid, wie zwei Analysen ergeben haben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 87, 166.

²⁾ Ann. d. Chem. 252, 308.

³⁾ Diese Berichte 27, 1715 [1894].

0.2446 g Sbst.: 0.5145 g CO₂, 0.1935 g H₂O. — 0.1929 g Sbst.: 0.4075 g CO₂, 0.1445 g H₂O.

C₇H₁₂O₃. Ber. C 58.3, H 8.3.
Gef. » 57.35, 57.61, » 8.7, 8.33.

Schliesslich ist es uns geglückt, die grösste Menge des Essig-Isovaleriansäureanhydrids innerhalb weniger Grade überzudestilliren und wenigstens annähernd den Siedepunkt für dasselbe zu bestimmen. Zu dem Zweck schüttelt man die Fraction vom Siedepunkt 158—180° mit kalter Sodalösung tüchtig durch, um die noch vorhandenen Spuren freier Isovaleriansäure (Sdp. 173°) zu entfernen, entwässert das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel mit einem Stückchen Chlorcalcium und destillirt es wiederum aus einem trocknen Siedekölbehen unter Ausschluss von Feuchtigkeit. Hierbei findet man, dass vor 174° nur wenige Tropfen Flüssigkeit übergehen; bei Weitem die grösste Menge des Oels destillirt zwischen 175—181° über. Die Analyse dieses Destillates lieferte Werthe, die für das Essig-Isovaleriansäureanhydrid gut stimmen.

0.10 g Sbst.: 0.2118 g CO₂, 0.076 g H₂O. — 0.1403 g Sbst.: 0.3025 g CO₂, 0.1094 g H₂O.

C₇H₁₂O₃. Ber. C 58.3, H 8.3.
Gef. » 57.7, 58.7, » 8.4, 8.68.

Das reinste Essig-Isovaleriansäureanhydrid ist ein farbloses, bewegliches Oel, das einen angenehmen, an Obst erinnernden Geruch zeigt, während das einfache Isovaleriansäureanhydrid widerlich riecht und ein mehr dickliches, gelblich gefärbtes Oel bildet. Beide sind, im Unterschied zum Essigsäureanhydrid, leichter als Wasser.

Analyse der Fraction vom Sdp. 203—208°:

0.1716 g Sbstz.: 0.4046 g CO₂, 0.1546 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₃. Ber. C 64.5, H 9.90.
Gef. » 64.3, » 10.00.

Diese Fraction hat also in der That aus reinem Isovaleriansäureanhydrid bestanden.

Isovalerylphenylhydrazin, C₆H₅.NH.NH.C₅H₉O.

Diese Verbindung wurde schon früher von Autenrieth (l. c.) dargestellt und als eine aus Petroläther in gelblich weissen Blättchen krystallisierende Verbindung vom Schmp. 101° beschrieben. Bei einer erneuten Herstellung dieses Phenylhydrazides haben wir dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zuhilfenahme von Thierkohle leicht in blendend weissen Blättchen vom Schmp. 110—111°

erhalten können¹⁾. Es wird sowohl aus einfachem, als aus gemischtem Isovaleriansäureanhydrid durch Vermischen mit 2 Mol. Phenylhydrazin in guter Ausbeute erhalten.

Phenylhydrazin-isovalerianat, $C_6H_5.NH.NH_2.C_5H_{10}O_2$.

Die Darstellung dieses Salzes und die Ueberführung desselben durch Erhitzen in Isovalerylphenylhydrazin sind schon im allgemeinen Theile dieser Abhandlung behandelt worden.

$C_{11}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 62.85, H 8.57.
Gef. » 61.74, » 8.86.

Das Phenylhydrazinisovalerianat ist eine nur wenig beständige Verbindung, die bei 40—43° schmilzt, sich an der Luft bald gelbroth bis braun färbt, intensiv nach Isovaleriansäure und Phenylhydrazin riecht und in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol äusserst leicht löslich ist; mit viel Wasser dissociirt es in seine Bestandtheile.

Phenylhydrazinacetat, $C_6H_5.NH.NH_2.C_2H_4O_2$.

Wie bereits oben angeführt wurde, fällt dieses Salz in fast quantitativer Menge schön krystallisirt aus, wenn man zu der gut gekühlten ätherischen Lösung der reinen Essigsäure 1 Mol. Phenylhydrazin zutropfen lässt. Für die Elementaranalyse wurde das gut abgesaugte Salz während zweier Tage im Vacuum über Schwefelsäure angetrocknet und von diesem die möglichst weiss gebliebenen Krystalle verwendet.

0.0766 g Subst.: 0.1615 g CO_2 , 0.0508 g H_2O .
 $C_8H_{13}O_2N_2$. Ber. C 57.14, H 7.14.
Gef. » 57.49, » 7.36.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die aus Essigsäure und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung erhaltene Substanz vom Schmp. 68—70° das Phenylhydrazinacetat, $C_6H_5.NH.NH_2.C_2H_4O_2$, ist.

An dieser Stelle möge darauf hingewiesen sein, dass in der Literatur ein Phenylhydrazinbiacetat [$C_6H_5.NH.NH_2.2C_2H_4O_2$] beschrieben ist, das in Blättchen krystallisiren und ebenfalls bei 68—69° schmelzen soll. J. Zoppellari²⁾ will dieses Salz in Händen

¹⁾ Hr. Prof. Bamberger in Zürich hat die grosse Liebenswürdigkeit gehabt, mich schon vor einigen Jahren auf die unrichtige Angabe des Schmelzpunktes vom Isovalerylphenylhydrazin in meiner Abhandlung brieflich aufmerksam zu machen. Wie dieselbe in meine Erstlingsarbeit gelangt ist, lässt sich heute nicht mehr entscheiden, da das Manuscript nicht in meinen Händen ist, vielleicht durch einen Schreib- oder Druck-Fehler, z. B. durch Verstellen der Ziffern 01° statt 10°. W. A.

²⁾ Gaz. chim. ital. 24, 259.

gehabt haben, da die von ihm ausgeführten Analysen und das Ergebnis einer Molekulargewichtsbestimmung besser auf ein Biacetat, als auf das normale Phenylhydrazinmonoacetat stimmten. Aus der Abhandlung Zoppellari's ist leider nicht zu ersehen, ob er selbst und ev. wie er diese Verbindung dargestellt, oder ob er sie wie das freie Phenylhydrazin von Kahlbaum (Berlin) bezogen hat. Da das Phenylhydrazin eine einsäurige Base ist — krystallisirt doch selbst aus viel rauchender Salzsäure nur ein Monohydrochlorat aus —, so scheint uns die Existenz eines krystallisirenden Phenylhydrazinbiacetates recht fraglich zu sein.

Ueber die Einwirkung von Phenol und von Alkohol auf
Essig-Isovaleriansäureanhydrid.

Um zu sehen, wie sich die gemischten Säureanhydride gegen Hydroxyl-führende Verbindungen verhalten, wurde das Essig-Isovaleriansäureanhydrid zunächst mit Phenol im Verhältniss gleicher Moleküle in Reaction gebracht. Hierbei konnten beide Acyle, oder nur der Essigsäure-, oder nur der Isovaleriansäure-Rest des gemischten Anhydrids mit dem Phenol Ester bilden. Der Versuch hat zu Gunsten der ersteren Annahme entschieden; mit Carbonsäure, wie auch mit absolutem Alkohol, entstehen jeweils die beiden Ester. Das Phenylacetat wird hierbei in grösserer Menge erhalten als das Phenylisovalerianat.

Man löst 20 g Phenol (1 Mol.) in 35 g Essig-Isovaleriansäureanhydrid (1 Mol.), Fraction 165—180°, und kocht diese Lösung unter Ausschluss von Feuchtigkeit 2—3 Stunden lang unter Rückfluss; das erkaltete Reactionsproduct schüttelt man mit verdünnter Natronauge, trennt das sich ausscheidende Oel, trocknet und fractionirt es.

Hierbei gingen vor 190° nur einige Tropfen Flüssigkeit über, zwischen 192° und 198° 17 g eines farblosen, aromatisch riechenden Oeles und zwischen 198° und 224° noch 11 g Destillat. — Die zweite Fraction bestand aus Phenylacetat; Hodgkinson und Perkin¹⁾ geben den Siedepunkt desselben zu 192—195° an. — Durch wiederholt ausgeführte Fractionirung des hochsiedenden Antheiles konnten 5 g Destillat gesammelt werden, die zwischen 219—224° übergingen. Diese mussten aus Phenylisovalerianat, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, bestehen. Da dieser Ester bis jetzt nicht beschrieben ist, so wurde zum Vergleich eine grössere Menge desselben aus dem einfachen Isovaleriansäureanhydrid und Phenol nach dem angegebenen Verfahren dargestellt. Der hierbei erhaltene Ester zeigt genau das Verhalten des bei dem ersten Versuch erhaltenen, zwischen 219° und 224° siedenden Oeles. Die grösste Menge des Phenylisovalerianates

¹⁾ Chem. soc. 37. 481.

destillirt zwischen 224° und 226° (uncorr.) über; es bildet ein farbloses, aromatisch riechendes Oel, das, in Wasser gegossen, untersinkt, ohne sich darin zu lösen. Mit Alkohol, Aether und mit Chloroform lässt sich der Ester in jedem Verhältniss mischen.

0.060 g Sbst.: 0.1665 g CO₂, 0.0385 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₂. Ber. C 74.15, H 7.86.

Gef. » 75.61, » 7.98.

Um zu sehen, ob nicht schon die freie Säure selbst mit Phenol einen Ester bildet, kochten wir Isovaleriansäure und Phenol im Verhältniss gleicher Moleküle 6 Stunden lang: das erkaltete Reactionsproduct war in Alkali vollkommen löslich, und es war demnach Esterbildung nicht eingetreten.

Um die Einwirkung des absoluten Alkohols auf das Essig-Isovaleriansäureanhydrid kennen zu lernen, erhitzen wir 20 g des Letzteren mit 30 g absolutem Alkohol 3 Stunden lang unter Rückfluss zum Sieden; das Reactionsproduct wurde mit Sodalösung geschüttelt, das ungelöst gebliebene Oel mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt; die grösste Menge ging hierbei bis 100° über und ein kleinerer Theil zwischen 100° und 132°. Durch wiederholt ausgeführte, fractionirte Destillation der letzten Fraction konnten 6 g eines farblosen, angenehm riechenden Oeles vom Sdp. 128–133° erhalten werden, das aus dem Isovaleriansäureäthylester bestand. Elsässer¹⁾ hat den Siedepunkt dieses Esters zu 133° angegeben. Aus dem bei 100° übergehenden Antheile konnte durch Verdünnen mit Wasser der Essigsäureäthylester ausgeschieden werden, der schon an seinem Geruch zu erkennen war. Das Essig-Isovaleriansäureanhydrid reagirt also mit Aethylalkohol in ähnlicher Weise wie mit Phenol: es entstehen die beiden Aethylester neben einander.

Versuch mit *n*-Capronsäure.

Bei einem Versuche, der besonders den Zweck hatte, zu ermitteln, wieviel Procent einfaches Capronsäureanhydrid, (C₆H₁₁O)₂O, nach dem Essigsäureanhydridverfahren gebildet werden, wurden 20 g *n*-Capronsäure mit 60 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang gekocht.

Bei der fractionirten Destillation konnten einige Gramm Oel von keinem scharfen Siedepunkt, wahrscheinlich das Essig-Capronsäureanhydrid, und 13 g höher siedendes Destillat erhalten werden, das zwischen 242° und 245° überging.

Diese Fraction besteht aus *n*-Capronsäureanhydrid, das also in ganz erheblicher Menge (60 pCt.) hierbei aus der freien Säure entsteht; es bildet ein farbloses, widerlich riechendes Oel, das gegen Sodalösung und kalte, wässrige Natronlauge äusserst beständig ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 318.

0.1564 g Subst.: 0.3814 g CO₂, 0.1422 g H₂O.
 C₁₂H₂₂O₃. Ber. C 67.29, H 10.28.
 Gef. » 66.50, » 10.10.

Schüttelt man das Capronsäureanhydrid mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, so geht es unter beträchtlicher Erwärmung in Lösung; beim Erkalten krystallisiren weisse, perlmutterglänzende Blättchen aus, die aus *n*-Capronamid, C₆H₁₁O.NH₂, bestehen. Zur Entfernung von noch anhaftendem Capronsäureanhydrid werden die erhaltenen Krystalle so lange mit Petroläther ausgewaschen, bis sie fast geruchlos geworden sind.

n-Capronamid schmilzt bei 98°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich.

Versuch mit *n*-Caprylsäure.

Auch die Caprylsäure wird beim mehrstündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid zum grössten Theil in ihr einfaches Anhydrid übergeführt, das zwischen 280—285° überdestillirt und ein farbloses, dickliches Oel darstellt. Beim Zusammenbringen mit Phenylhydrazin (2 Mol.) erwärmt sich das Caprylsäureanhydrid stark unter Bildung von

n-Caprylphenylhydrazin, C₈H₃.NH.NH.C₈H₁₅O.

Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, die bei 102—104° schmelzen und von Wasser fast nicht, von Aether, Alkohol und Chloroform aber leicht gelöst werden.

0.1266 g Subst.: 13.5 ccm N (18°, 738 mm).
 C₁₄H₂₉ON₂. Ber. N 11.96. Gef. N 11.96.

Essigsäureanhydrid und die aromatischen Säuren.

Auch die aromatischen einbasischen Säuren reagiren beim Erhitzen verhältnissmässig leicht mit dem Essigsäureanhydrid. Es hat sich ergeben, dass hierbei besonders leicht die einfachen Säureanhydride gebildet werden, sodass diese Reaction in manchen Fällen zur Darstellung derselben mit Vortheil wird verwendet werden können.

Die Oele, welche nach dem Abdestilliren des überschüssigen Essigsäureanhydrids und dem darauffolgenden Behandeln mit kalter Sodaauslösung bleiben, sind wohl immer Gemenge aus einfachem und gemischtem Anhydrid der betreffenden aromatischen Säure. Mit Ammoniak, Anilin, Phenylhydrazin reagiren dieselben meist recht lebhaft, indem fast ausschliesslich die entsprechenden Derivate des aromatischen Säureradicals gebildet werden. Aus dem »Anhydridgemenge« kann

man meist leicht die einfachen Anhydride der aromatischen Säuren erhalten, da sich dieselben durch Krystallisationsvermögen und grosse Beständigkeit gegen kaltes Alkalicarbonat auszeichnen. Lässt man das »Anhydridgemisch« längere Zeit mit Sodalösung in der Kälte stehen oder erhitzt kurze Zeit damit, so wird das gemischte Anhydrid zersetzt, während das einfache Anhydrid fast unverändert zurückbleibt. Anders verhält es sich mit den gemischten Anhydriden; diese lassen sich aus dem Gemenge beider im reinen Zustande kaum erhalten.

Versuch mit Benzoësäure.

Diese Reaction wurde schon früher von mir ausgeführt und dabei, wenn auch nicht rein, das Essig-Benzoësäureanhydrid erhalten. Ein neuer Versuch sollte zeigen, wieviel Benzoësäureanhydrid, $(C_6H_5.CO)_2O$, nach dem Essigsäureanhydridverfahren gebildet wird. 20 g Benzoësäure wurden mit 60 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, hierauf die gebildete Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid aus dem Oelbad abdestillirt; das im Siedekölbchen zurückbleibende Oel wurde zuerst mit Sodalösung, dann mit Aether ausgeschüttelt; nach dem Abdestilliren des Letzteren blieben 15 g eines wenig gefärbten, aromatisch riechenden Oeles zurück, das auch bei längerem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure nicht vollständig erstarrte und ein Gemenge von Essig-Benzoësäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid war. Zur Gewinnung des Letzteren wird das Oel mit 5-procentiger Sodalösung unter tüchtigem Umschütteln so lange fast zum Sieden erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in Eiswasser fest wird. Ein zu langes Erhitzen des Oeles mit der Sodalösung ist natürlich zu vermeiden. Die im Eis erstarrte Masse wird dann abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, alsdann in warmem Alkohol von 50° gelöst und diese Lösung mit viel Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirten hierbei 8.8 g reines Benzoësäureanhydrid in schön ausgebildeten Prismen aus, die bei 42° schmolzen. Bei diesem Versuche wurden also nahezu 50 pCt. der Benzoësäure in ihr Anhydrid übergeführt. Dieses Verfahren dürfte wohl das einfachste sein, um zu dieser Substanz zu gelangen. Das Benzoësäureanhydrid ist selbst gegen heisse Sodalösung verhältnissmässig beständig; 1 g desselben wurde erst bei $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen mit Sodalösung (von 10 pCt. $Na_2CO_3 + 10H_2O$) vollständig in Lösung gebracht.

Das Reactionsproduct aus Benzoësäure und Essigsäureanhydrid, nämlich die 15 g Oel, dürfte somit 9–9.5 g Benzoësäureanhydrid und 6–5.5 g Essig-Benzoësäureanhydrid enthalten haben.

Versuch mit *m*-Nitrobenzoësäure.

Auch die *m*-Nitrobenzoësäure giebt bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Gemenge der beiden Anhydride, aus dem

das *m*-Nitrobenzoësäureanhydrid, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO}]_2\text{O}$, gewonnen werden kann. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, die bei 47° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind; von kaltem Aether wird es nur wenig gelöst.

Das Gemenge von Essig-*m*-Nitrobenzoësäureanhydrid und *m*-Nitrobenzoësäureanhydrid reagirt leicht mit Ammoniak; Aether entzieht dem Reactionsproduct eine aus Wasser in feinen Nadelchen krystallisirende Substanz, die sich durch den Schmp. (140°) und die Analyse als *m*-Nitrobenzamid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, zu erkennen gab. Reichenbach und Beilstein¹⁾, welche diese Verbindung aus *m*-Nitrobenzoylchlorid und Ammoniak dargestellt haben, geben denselben Schmelzpunkt an.

Mit Phenylhydrazin (2 Mol.) giebt das Anhydridgemisch der *m*-Nitrobenzoësäure in guter Ausbeute das *m*-Nitrobenzoylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, das aus Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, die bei 205° schmelzen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.68.

Versuch mit *m*-Brombenzoësäure.

Von den Halogenbenzoësäuren wurde die *m*-Brombenzoësäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. Dieselbe liefert bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid ein in kaltem Alkalicarbonat wenig lösliches, fast farbloses Oel, das ohne Zweifel aus einem Gemenge der beiden Säureanhydride besteht. Es wurde nicht weiter gereinigt, sondern direct auf sein Verhalten gegen Ammoniak und gegen Phenylhydrazin untersucht. Mit Ersterem erstarrt es schon beim Umschütteln zu einer krystallinischen Masse, die aus verdünntem Alkohol in Blättchen krystallisirt. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in heissem, sowie in Alkohol ziemlich leicht löslich und schmelzen bei 150° ; diese Eigenschaften giebt auch Engler²⁾ für das *m*-Brombenzamid an.

Mit Phenylhydrazin (2 Mol.) reagirt das Anhydridgemisch der *m*-Brombenzoësäure leicht unter starker Erwärmung. Das beim Erkalten fest gewordene Reactionsproduct wird aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, wobei schliesslich farblose, feine Nadelchen erhalten werden, die bei 152° schmelzen und von kaltem Wasser sehr wenig, von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht gelöst werden.

Wie eine Stickstoffbestimmung ergeben hat, bestehen diese Krystalle aus dem *m*-Brombenzoylphenylhydrazin,



¹⁾ Ann. d. Chem. 182, 141.

²⁾ Diese Berichte 4, 708 [1871].

0.2766 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 737 mm)

$C_{13}H_{11}ON_2Br$. Ber. N 9.62. Gef. N 9.15.

Versuch mit Zimmtsäure.

Zimmtsäure giebt nach dem angegebenen Verfahren in guter Ausbeute ein meist bräunlich gefärbtes, angenehm riechendes, dickes Oel, das aus Essig-Zimmtsäureanhydrid und Zimmtsäureanhydrid besteht. Bei längerem Stehenlassen an der Luft oder im Exsiccator scheiden sich reichlich Krystalle des einfachen Anhydrids aus; diese Ausscheidung tritt sofort ein, wenn man das Oel mit wenig Aether ausschüttelt. Durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol wurden schön ausgebildete Prismen erhalten, die sich durch den Schmelzpunkt und das Ergebniss der Elementaranalyse als Zimmtsäureanhydrid zu erkennen gaben.

0.1904 g Sbst.: 0.5378 g CO_2 , 0.094 g H_2O .

$C_9H_8O_3$. Ber. C 77.70, H 5.03.

Gef. » 77.13, » 5.48.

Zimmtsäureanhydrid krystallisirt aus Benzol, in welchem es leicht löslich ist, in Blättchen und flachen Nadeln, während es aus Alkohol in hübschen Prismen erhalten wird.

Das »Anhydridgemisch der Zimmtsäure« reagirt schon in der Kälte recht lebhaft mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak, das krystallisirte Zimmtsäureanhydrid jedoch muss mit Ammoniak erwärmt werden; beim Erkalten scheiden sich dann reichlich Nadelchen von Zimmtsäureamid aus, die bei 147° schmelzen. Rossum¹⁾, der das Amid aus Zimmtsäurechlorid und Ammoniak erhalten hat, giebt den Schmelzpunkt desselben zu 141.5° an.

0.1918 g Sbst.: 16.6 ccm N (16°, 737 mm).

C_9H_9ON . Ber. N 9.52. Gef. N 9.76.

Auch mit überschüssigem Anilin tritt das »Anhydridgemisch der Zimmtsäure« unter Erwärmen in Reaction; säuert man das dicke Reactionsproduct mit Essigsäure an, so scheiden sich reichlich Krystalle aus, die aus Zimmtsäure und Zimmtsäureanilid bestehen; zur Entfernung der freien Säure schüttelt man mit Natronlauge gut aus und krystallisirt den hierbei ungelöst bleibenden Antheil aus Alkohol oder Wasser um; das Zimmtsäureanilid wird in feinen Prismen vom Schmp. 150° erhalten.

0.1966 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{15}H_{13}ON$. Ber. N 6.27. Gef. N 6.43.

Cinnamoylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.CO.CH:CH.C_6H_5$, wird mit Hilfe von Phenylhydrazin in derselben Weise wie das Zimmtsäureanilid erhalten; das rohe Hydrazid wird am besten in

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1866, 362.

heissem Benzol gelöst, woraus es beim Erkalten in feinen Nadelchen vom Schmp. 183° krystallisirt. — Cinnamylphenylhydrazin ist in Wasser fast unlöslich, in Aether und Chloroform nur wenig löslich, während es von Alkohol und heissem Benzol leicht gelöst wird. Die von uns erhaltene Substanz ist identisch mit dem Cinnamylhydrazin, das durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Zimmtsäure oder Zimmtsäureester auf 190° von L. Knorr¹⁾ zuerst dargestellt wurde.

28. W. Autenrieth und P. Spiess: Eine einfache Bildungsweise der secundären symmetrischen Hydrazine.

(Eingegangen am 9. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 11. Januar von Hrn. F. Sachs.)

Durch die Untersuchungen von Curtius²⁾ und seinen Mitarbeitern kennen wir bis jetzt drei allgemein anwendbare Methoden, nach welchen die secundären, symmetrischen, acidylirten Hydrazine der allgemeinen Formel $R.CO.NH.NH.CO.R$ dargestellt werden können. Das eine Verfahren besteht darin, dass man einen Ester im Ueberschuss, wohl meist bei höherer Temperatur, auf Hydrazinhydrat einwirken lässt. Das Diformylhydrazin z. B. wird durch Einwirkung von überschüssigem Ameisensäureäthylester im geschlossenen Rohr bei $100-130^{\circ}$ auf Hydrazinhydrat erhalten. Die Ausbeute an Diformylhydrazin war aber hierbei immer eine sehr mässige, wie Curtius selbst angiebt. — Nach einer zweiten Methode entstehen die secundären Hydrazine durch Erhitzen der primären Säurehydrazine; von diesen können nur einige durch schnelles Erhitzen zum Theil unzersetzt überdestillirt werden; erhitzt man sie aber dauernd über ihren Schmelzpunkt, so spalten sie Hydrazin ab und gehen in symmetrische secundäre Säurehydrazine über. Durch Kochen von Benzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NH.NH_2$, hat Curtius³⁾ das symm. Dibenzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$, erhalten. — Endlich werden die secundären Derivate gebildet, wenn man Jod auf die primären Hydrazide einwirken lässt.

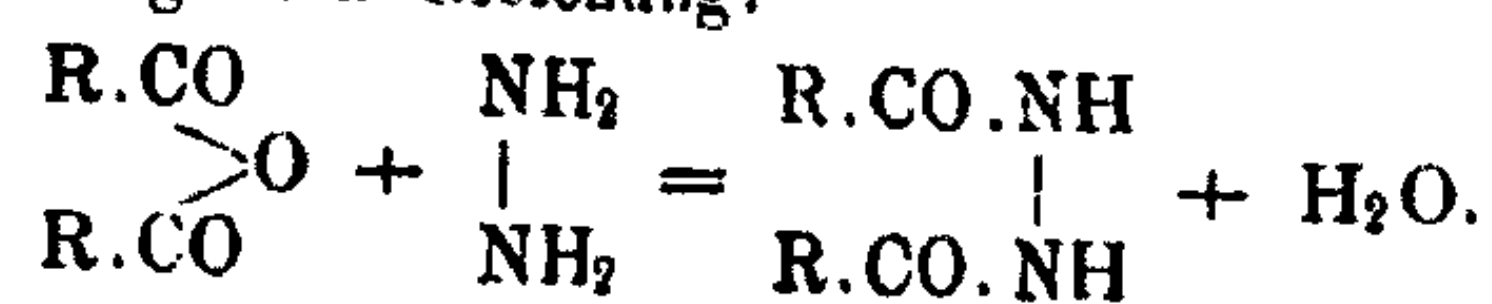
Da wir nach dem von uns ausgearbeiteten »Essigsäureanhydridverfahren«, wie aus der vorhergehenden Abhandlung zu ersehen ist, leicht in den Besitz grösserer Mengen von Anhydriden der Fettsäuren und verschiedener aromatischer Säuren gelangt sind, so lag für uns der Gedanke nahe, dieselben mit Hydrazinhydratlösung in Reaction

¹⁾ Diese Berichte 20, 1108 [1887].

²⁾ Ueber Hydrazide und Azide organischer Säuren, I. Abthl. Th. Curtius, Journ. f. prakt. Chem. 50, 275—294.

³⁾ Diese Berichte 23, 3029 [1890].

zu bringen. Eine Reihe von Versuchen hat ergeben, dass hierbei, meist in befriedigender Ausbeute, die secundären symm. Bisacylhydrazide gebildet werden; diese Reaction verläuft demnach im Sinne der folgenden Gleichung:



Mit Hilfe derselben konnten wir verschiedene, bis jetzt nicht beschriebene, secundäre Hydrazine leicht darstellen. Man vermischt das betreffende Säureanhydrid (1 Mol.) allmählich und unter Kühlen mit etwas mehr als der berechneten Menge 50-procentiger Hydrazinhydratlösung (1 Mol. N_2H_4 entsprechend) und lässt bis zum Festwerden des Reactionproductes in Eis stehen. Dann wird das Product abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die von uns dargestellten Bisacylhydrazine sind hübsch krystallisirende Verbindungen.

symm.-n-Dibutyrylhydrazin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO.NH.NH.CO.C}_3\text{H}_7$.

Es entsteht nach dem angegebenen Verfahren mit guter Ausbeute beim Vermischen von *n*-Buttersäureanhydrid (Sdp. $190-193^\circ$) und Hydrazinhydratlösung und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden weissen Blättchen, die bei $162-163^\circ$ schmelzen.

0.0792 g Subst.: 11.5 ccm N (17° , 738 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 16.27. Gef. N 16.35.

Das Dibutyrylhydrazin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und in Chloroform ziemlich leicht löslich; es reducirt die Fehling'sche Lösung, auch beim Erhitzen nicht, wohl aber die ammoniakalische Silberlösung bei längerem Kochen, und zwar unter Spiegelbildung.

symm.-Diisovalerylhydrazin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO.NH.NH.CO.C}_4\text{H}_9$.

Isovaleriansäureanhydrid reagirt mit einer 50-procentigen Hydrazinhydratlösung recht lebhaft, indem sich die Mischung stark erwärmt; zur Vermeidung weitgehenderer Zersetzung muss daher gut gekühlt werden. Das Diisovalerylhydrazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden weissen Blättchen, die bei 184° schmelzen und in kaltem Wasser, von dem sie kaum benetzt werden, fast unlöslich sind. Von heissem Wasser, sowie von Alkohol, Chloroform und Aether werden sie verhältnissmässig leicht gelöst. — Gegen Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung verhält es sich wie das *n*-Dibutyrylhydrazin.

0.1124 g Subst.: 14.4 ccm N (15° , 737 mm). — Alkohol: 16.7 g. Subst.: 0.3158 g. Erhöhung: 0.1150.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 14.00. Gef. N 14.50.

Mol.-Gew. Ber. 200. Gef. 188.



das beim Vermischen von *n*-Capronsäureanhydrid (Sdp. 240—243°) (1 Mol.) mit Hydrazinhydratlösung entsteht, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 159°. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie die bereits beschriebenen Hydrazine.

0.1537 g Subst.: 19 ccm N (24°, 744.5 mm). — Alkohol: 13.9 g, Subst.: 0.3177 g. Erhöhung: 0.97°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 12.28. Gef. N 12.91.

Mol.-Gew. Ber. 228. Gef. 191.



Wir haben diese Verbindung aus Hydrazinhydrat (50-procentig) und dem Oele erhalten, das nach dem Essigsäureanhydridverfahren aus Benzoësäure gewonnen wird und ein Gemenge aus Essig-Benzoësäureanhydrid und einfachem Benzoësäureanhydrid darstellt. Dieses Oel erwärmt sich stark mit Hydrazinhydratlösung. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle liefern beim Umkrystallisiren aus Alkohol feine Nadelchen, die bei 233° schmelzen und aus Dibenzoylhydrazin bestehen. — Auch mit Hilfe des reinen Benzoësäureanhydrids (Schmp. 42°) kann dieses Hydrazin dargestellt werden; man löst das Anhydrid in warmem Alkohol oder in Aether auf und lässt zu dieser Lösung die Hydrazinhydratlösung zutropfen. Beim Erkalten krystallisirt das Dibenzoylhydrazin aus. Dasselbe zeigte die von Curtius (l. c.) angegebenen Eigenschaften. — Auch das Monobenzoylhydrazin scheint bei der Reaction zu entstehen.

29. W. Autenrieth und P. Spiess: Ueber Crotonsäure und Isocrotonsäure.

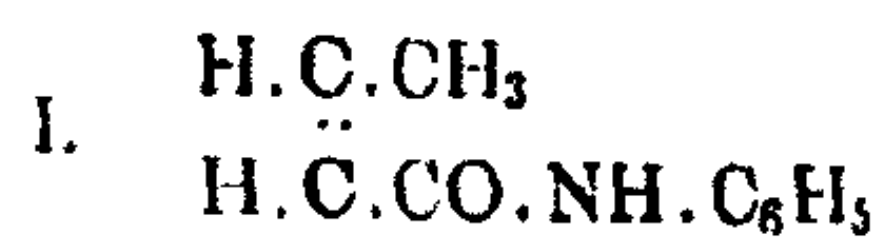
(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 14. Januar von Hrn. F. Sachs.)

Wie aus der ersten unserer Abhandlungen zu ersehen ist, lassen sich einbasische Säuren durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Gemenge von einfachem und gemischtem Säureanhydrid überführen. Diese Säureanhydride reagiren leicht mit Anilin und Phenylhydrazin, indem hierbei die meist hübsch krystallisirenden Anilide und Phenylhydrazide der betreffenden Säuren gebildet werden.

Derartige wohldefinirbare Säurederivate dürften sich zum Vergleich der physikalischen Eigenschaften besonders von stereoisomeren Säuren, welche nicht oder nur schwer krystallisiren, gut eignen. Von dieser Betrachtung ausgehend, haben wir die Essigsäureanhydrid-

reaction auf die beiden Crotonsäuren und ihre β -chlorirten Derivate übertragen. Das Ergebniss unserer Untersuchung hat der Voraussetzung vollauf entsprochen. Beide Crotonsäuren reagiren beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gerade so leicht wie die gesättigten Säuren, indem neben den gemischten ihre einfachen Anhydride gebildet werden, die mit Anilin zwei verschiedene, hübsch krystallisirende Anilide geben. Diese beiden Crotonsäureanilide haben bestimmt dasselbe Molekulargewicht, unterscheiden sich aber in den Schmelzpunkten, der Krystallform und in ihrem Löslichkeitsverhalten gegen Wasser scharf von einander.

Unter Zugrundelegung der stereochemischen Auffassung über ihre Isomerie kommen diesen Aniliden die beiden folgenden Ausdrücke zu:



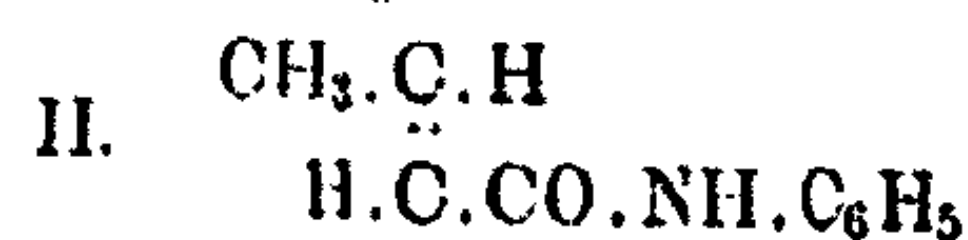
Crotonsäureanilid,
aus der festen Crotonsäure.

Schmp.: 115°.

Löslichkeit in Wasser von 15°:

1:2000

Krystallform: derbe Prismen.



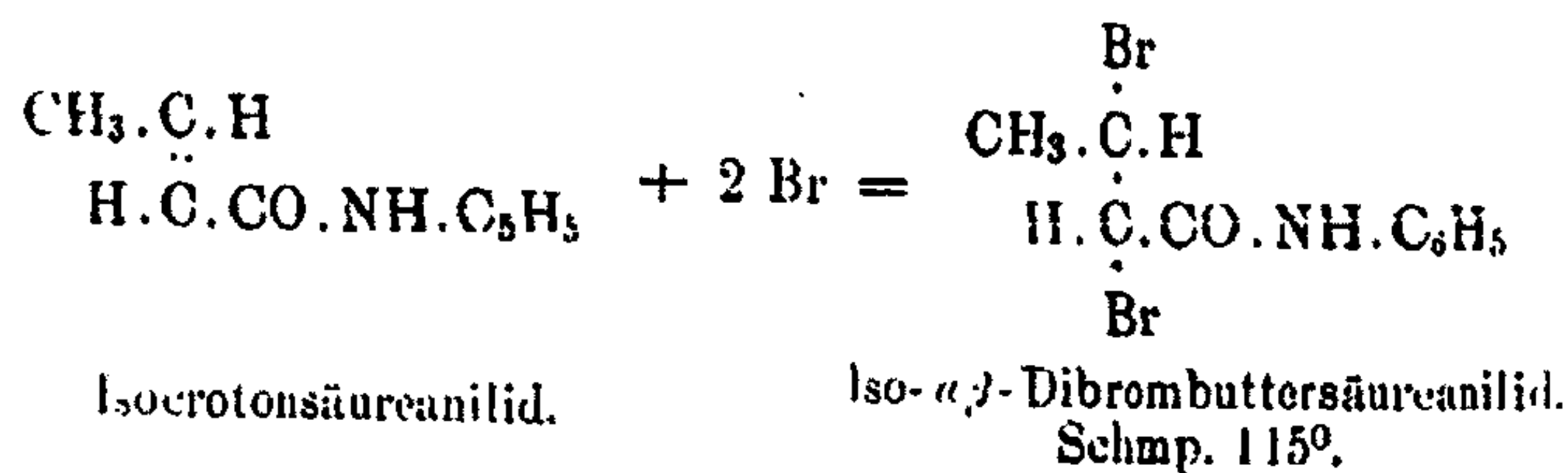
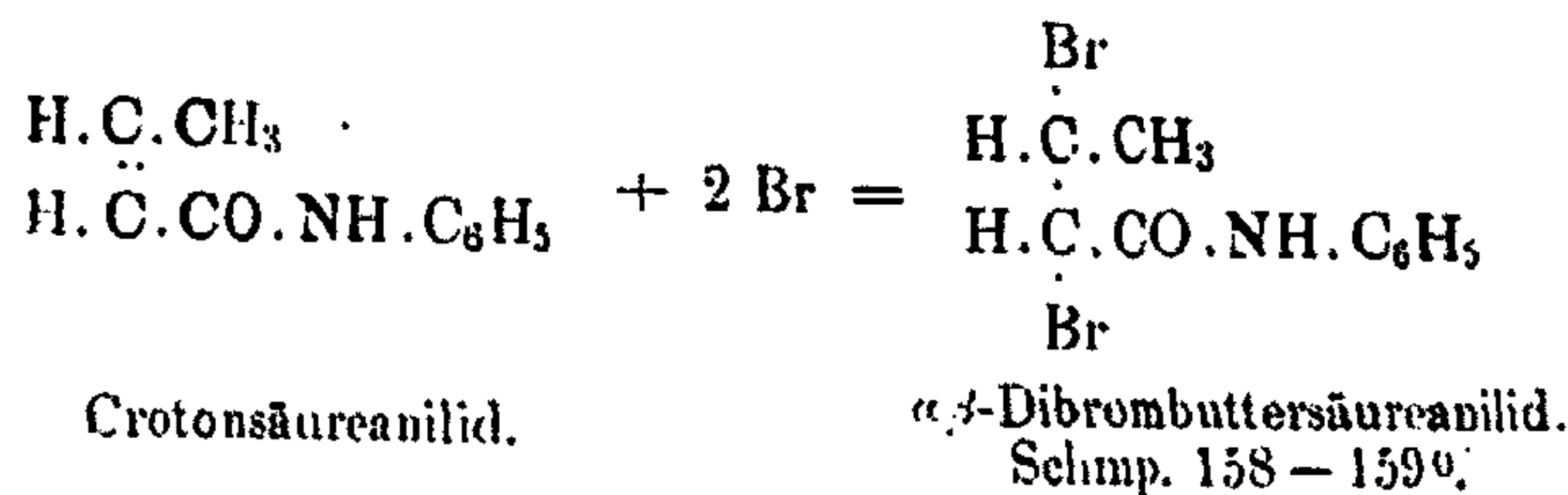
Isocrotonsäureanilid,
aus der flüssigen Crotonsäure
(Isocrotonsäure) erhalten.

Schmp. 73—74°.

1:1100

feine Nadelchen.

Diese beiden isomeren Crotonsäureanilide nehmen in Chloroformlösung 2 Atome Brom auf, indem in Uebereinstimmung mit der Theorie zwei verschiedene, ebenfalls hübsch krystallisirende $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäureanilide entstehen:

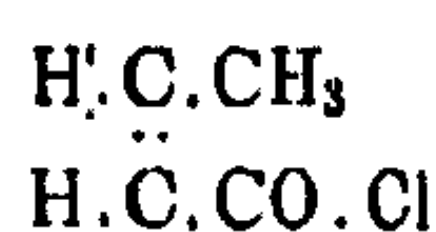


Noch auf einem zweiten Wege sind diese beiden $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäureanilide erhalten worden, nämlich aus den Chloriden der $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure, bezw. der Iso- $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure nach Art der Schotten-Baumann'schen Benzoylirungsmethode, also durch Schütteln derselben mit Anilin und 10-procentiger Natronlauge. Bei diesen, wie bei verschiedenen anderen Versuchen hat sich gezeigt.

dass sich das Princip der Benzoylirung auch auf solche Säurechloride mit Vortheil übertragen lässt, die durch Wasser und Natronlauge leicht zerlegt werden.

Die Autoren, welche sich bisher mit der Reaction zwischen fester, bzw. flüssiger Crotonsäure und Brom eingehender befasst haben, sind verschiedener Ansicht darüber, ob aus den beiden Säuren auch zwei verschiedenartige Dibromadditionsproducte entstehen, wie J. Wislicenus¹⁾ annimmt, oder aber nur ein Derivat, eine Ansicht, welche besonders Kolbe²⁾ vertreten hat. Dadurch, dass es uns geglückt ist, aus den beiden fraglichen Dibrombuttersäuren zwei Anilide darzustellen, welche bestimmt von einander verschieden sind, ist natürlich auch der Nachweis geliefert, dass die von Wislicenus ausgesprochene Ansicht die richtige ist. In Uebereinstimmung mit den Angaben von Wislicenus und Langbein (l. c.) erhielten wir bei guter Eiskühlung aus der Isocrotonsäure mit Brom, in Chloroform gelöst, ein nicht krystallisirendes Product, die sogen. Iso- $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure, nämlich ein gelblich gefärbtes Oel, das erst bei längerem Stehen im Vacuum einige Krystalle der gut krystallisirenden isomeren Säure ausschied. Wird dieses, von den Krystallen abgegossene Oel mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid unter guter Kühlung geschüttelt und das hierbei erhaltene Product direct, ohne dass das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt wird, mit Anilin und Natronlauge behandelt, so erhält man bei wiederholtem Umkrystallisiren schliesslich dasselbe Iso- $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäureanilid vom Schmp. 115°, das durch Anlagerung von Brom an das Isocrotonsäureanilid entsteht. Hierbei werden nur geringe Mengen des isomeren $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäureanilids vom Schmp. 158–159° erhalten.

Crotonsäure- und Isocrotonsäure-Anilid können auch aus den Chloriden der betreffenden Säuren dargestellt werden. Das aus der festen Crotonsäure mit Hilfe von Phosphorpentachlorid gewonnene Crotonylchlorid,



bildet eine farblose, das Licht brechende Flüssigkeit, die bei 114° unzersetzt siedet und beim Schütteln mit Anilin und Natronlauge in fast theoretischer Ausbeute das Crotonsäureanilid giebt.

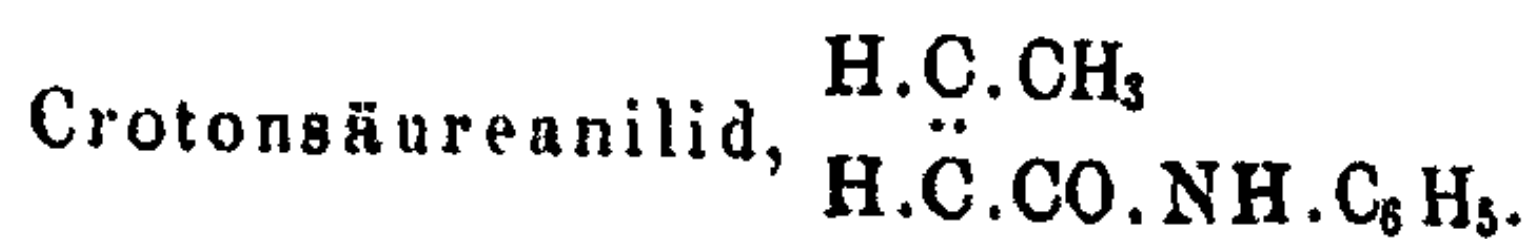
Führt man den Versuch mit Phosphorpentachlorid mit der Isocrotonsäure aus und sucht das bei der Reaction entstandene Chlorid ebenfalls durch fractionirte Destillation rein darzustellen, so erhält man, nach Entfernung des Phosphoroxychlorids, ein farbloses Destillat vom Sdp. 114–115°, das mit Anilin und Alkali dasselbe

¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 319. ²⁾ Journ. für prakt. Chem. 25, 335.

Crotonsäureanilid liefert, wie das aus der festen Crotonsäure erhältliche Crotonylchlorid. Das Isocrotonylchlorid wird somit bei der Destillation vollständig in das isomere Crotonylchlorid umgelagert!

Eine ähnliche Beobachtung hatte seinerzeit Autenrieth¹⁾ bei Versuchen mit der β -Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°) gemacht, deren Chlorid bei der Destillation eine vollständige Umwandlung in das β -Chlorisocrotonylchlorid erfährt. Aus dem hierbei erhaltenen Destillate konnte der Genannte durch Zerlegung mit Wasser reine β -Chlorisocrotonsäure (Schmp. 59°) leicht darstellen. Ob bei diesen Umlagerungen das bei der Reaction entstehende Phosphoroxchlorid oder das stets in geringem Ueberschuss angewandte Phosphorpentachlorid eine Rolle spielen, lässt sich zunächst nicht sicher entscheiden. Auf jeden Fall erfolgt die Umlagerung erst beim Erhitzen, wie aus folgendem Versuche hervorgeht. Mischt man Isocrotonsäure und Phosphorpentachlorid im Verhältnisse gleicher Moleküle, beugt durch Eiskühlung einer stärkeren Erwärmung vor und lässt dieses Reactionsproduct direct und in kleinen Portionen zu der Mischung von Anilin und Natronlauge unter Umschütteln zufließen, so erhält man leicht das Isocrotonsäureanilid vom Schmp. 73°, das mit dem nach dem Essigsäureanhydridverfahren gewonnenen Anilid identisch ist. — Wie die freie Säure und ihr Chlorid lässt sich auch das Isocrotonsäureanilid (Schmp. 73°) durch Erhitzen in das Isomere umwandeln; diese Umwandlung erfolgt, wenn man das Anilid im geschlossenen Rohr etwa 8 Stunden lang auf 180 — 200° erhitzt; hierbei erhielten wir mit fast quantitativer Ausbeute ein Crotonsäureanilid, das schon nach der ersten Krystallisation scharf bei 115° schmolz. Das Isocrotonsäureanilid ist somit die labile Form der beiden isomeren Crotonsäureanilide.

Experimenteller Theil.



Crotonsäure reagirt leicht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid; bei der Behandlung des Reactionsproductes mit kalter, überschüssiger Sodalösung bleibt in guter Ausbeute ein farbloses, esterartig riechendes Oel ungelöst, das ohne Zweifel aus Crotonsäureanhydrid und Essig-Crotonsäureanhydrid besteht. Um Verluste an der kostbaren Substanz möglichst zu vermeiden, wurde das Oel nicht fractionirt, sondern direct mit Anilin (2 Mol.) in Reaction

¹⁾ Diese Berichte 29, 1665 [1896].

gebracht, die sich unter starker Erwärmung vollzieht. Schüttelt man das dick gewordene Reactionsproduct mit verdünnter Essigsäure aus und stellt es in Eis, so wird es allmählich fest und liefert dann bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zugabe von Blutkohle farblose, glänzende Nadelchen, die bei 115° schmelzen und aus Crotonsäureanilid bestehen.

0.1998 g Sbst.: 15.5 com N (16°, 740 mm), — 0.1219 g Sbst.: 0.3342 g CO₂, 0.073 g H₂O. — Alkohol: 14.6 g; Sbst.: 0.3428 g; Erhöhung: 0.170°.

C₁₀H₁₁ON. Ber. N 8.70, C 74.53, H 6.83. Mol.-Gew. 161.

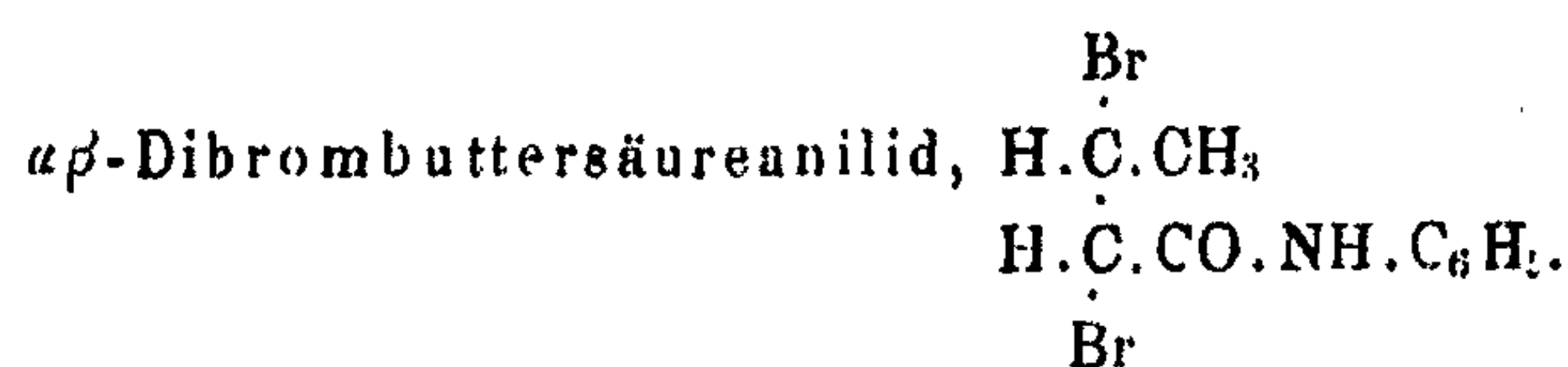
Gef. » 8.75, » 74.46, » 6.65. » » 158.

Bestimmung der Löslichkeit in Wasser. 0.2 g fein zerriebenes Crotonsäureanilid wurden mit 200 g Wasser unter häufigem Umschütteln einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen; 195 g des Filtrates hinterliessen 0.0972 g Rückstand (bei 100° getrocknet). 1 Theil Crotonsäureanilid wird somit von 1980, abgerundet 2000, Theilen Wasser von Zimmertemperatur gelöst.

In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist das Crotonsäureanilid leicht löslich; ebenso wird es von kochendem Wasser reichlich aufgenommen. Das Crotonsäureanilid wird auch leicht aus Crotonylchlorid erhalten. — Zur Darstellung des Letzteren bringt man zu 10 g Crotonsäure, die sich in einem mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen befinden, in kleinen Portionen 35 g fein zerriebenes Phosphorpentachlorid, schüttelt gut durch und lässt einige Zeit stehen. Dann fractionirt man, am besten durch Erhitzen im Oelbad, unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit; zwischen 108—111° geht das Phosphoroxychlorid über, zwischen 112—116° nahezu reines Crotonylchlorid als ein farbloses, lichtbrechendes Oel.

C₄H₅ClO. Ber. Cl 32.9. Gef. Cl 33.6.

Es wurde zur Herstellung des Anilids verwendet: etwas mehr als die berechnete Menge Anilin wird mit überschüssiger 10-procentiger Natronlauge zu einer Emulsion angeschüttelt und unter Umschütteln und Abkühlen das Crotonylchlorid in kleinen Portionen zugesetzt. Während der ganzen Operation muss die Flüssigkeit alkalisch bleiben; das Crotonsäureanilid scheidet sich hierbei als eine krümelige, meist bräunlich gefärbte Masse aus, die abgesaugt, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute an Anilid nach diesem Verfahren ist eine recht befriedigende.



Man versetzt die Lösung von 1 g Crotonsäureanilid (1 Mol.) in Chloroform mit 1 g Brom, das ebenfalls in Chloroform gelöst wird,

und lässt diese Mischung in einem mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen einige Stunden kalt stehen. Hierbei entfärbt sich die Lösung fast vollständig, ohne dass Bromwasserstoff frei wird. Beim Eindunsten der Chloroformlösung hinterbleiben reichlich Krystalle, die beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmp. 159° erhalten werden. Die Addition von Brom an das Crotonsäureanilid verläuft glatt; in fast berechneter Menge entsteht nur dieses eine Derivat.

0.1089 g Sbst.: 0.1285 g AgBr. — Alkohol: 12.8 g; Sbst.: 0.5858 g; Erhöhung: 0.155°.

$C_{10}H_{11}Br_2ON$. Ber. Br 50.00. Mol.-Gew. 321.
Gef. » 50.23. » » 340.

Das $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäureanilid ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol und in Chloroform ziemlich leicht löslich.

Um den Beweis zu liefern, dass die aus Crotonsäureanilid und Brom erhaltene Verbindung als das Anilid einer $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure angesehen werden darf, haben wir, von dieser Säure ausgehend, dasselbe Anilid darzustellen versucht. Die $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure wurde nach einer von Kolbe (l. c.) gegebenen Vorschrift hergestellt. Zur Ueberführung in ihr Chlorid wurde etwas mehr, als die berechnete Menge Phosphorpentachlorid zur Dibrombuttersäure gefügt. Das gebildete Phosphoroxychlorid wird dann aus dem Oelbad abdestillirt und das im Destillationsgefäße zurückbleibende Oel, das im Wesentlichen aus $\alpha\beta$ -Dibrombutyrylchlorid besteht, nach Art der Benzoylirung mit Anilin und Natronlauge in Reaction gebracht. Nach einigem Stehen in der Kälte scheidet sich hierbei das Anilid als eine krümliche Masse aus, die aus Alkohol in derben Prismen vom Schmp. 159° krystallisirt.

0.241 g Sbst.: 0.2808 g AgBr.

$C_{10}H_{11}Br_2ON$. Ber. Br 50.0. Gef. Br 48.96.

Dieses Anilid ist also bestimmt identisch mit der aus Crotonsäureanilid und Brom erhaltlichen Verbindung.



Isocrotonsäure reagirt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ohne Zweifel unter Bildung von Isocrotonsäureanhydrid und gemischtem Anhydrid. Das nach dem üblichen Verfahren erhaltliche Anhydridgemisch erwärmt sich mit Anilin stark; damit bei dieser Reaction eine Umlagerung in das Isomere verhindert wird, muss gut gekühlt werden. — Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Reactionproductes aus Wasser von 60° erhält man das Isocrotonsäureanilid in feinen, seidenglänzenden Nadelchen, die bei

72—74° schmelzen. Nebenbei werden geringe Mengen des isomeren Crotonsäureanilids (Schmp. 115°) erhalten.

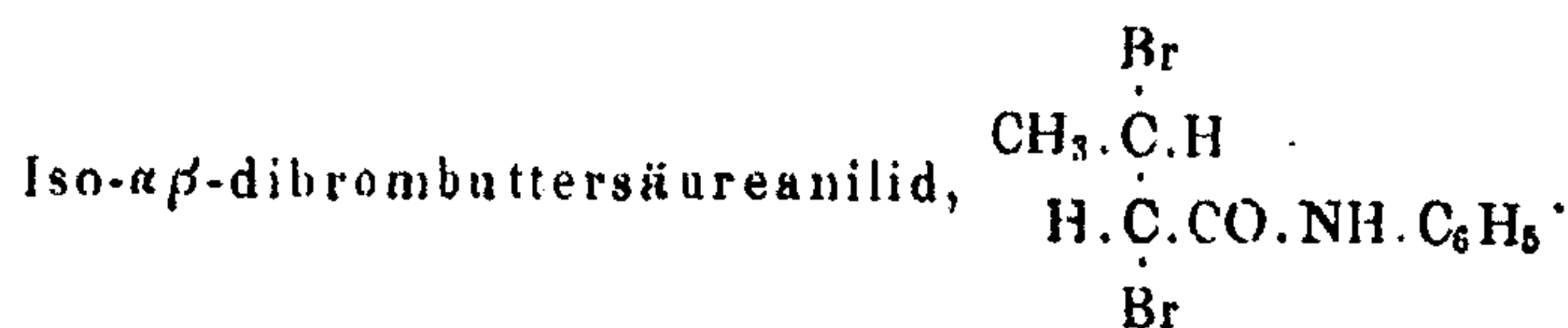
Die Entstehung dieses Anilids ist wohl darauf zurückzuführen, dass die destillierte Isocrotonsäure stets solch geringe Mengen von fester Crotonsäure enthält, welche eben schon bei der Destillation aus der flüssigen Säure durch Umlagerung gebildet werden.

Eine Bestimmung der Löslichkeit hat ergeben, dass 1 Theil Isocrotonsäureanilid von 1100 Theilen Wasser von Zimmertemperatur gelöst wird. In Alkohol, Aether und in Chloroform ist es leicht löslich.

0.118 g Sbst.: 9.3 ccm N (19°, 747.8 mm). — Alkohol: 12.9 g; Sbst.: 0.3117 g; Erhöhung: 0.165°.

$C_{10}H_{11}NO$. Ber. N 8.7. Mol.-Gew. 161.
Gef. » 8.9. » 167.8.

Noch auf einem zweiten Wege wurde das Isocrotonsäureanilid erhalten, nämlich aus Isocrotonylchlorid beim Schütteln mit Anilin und überschüssiger 10-procentiger Natronlauge. Wie bereits erwähnt wurde, darf das durch Mischen von Isocrotonsäure und Phosphor-pentachlorid erhältliche Isocrotonylchlorid nicht erwärmt oder gar destillirt werden, weil es sonst eine Umlagerung in das isomere Crotonylchlorid erleidet.



Auch das Isocrotonsäureanilid nimmt leicht 2 Atome Brom auf. Führt man den Versuch in der beim Crotonsäureanilid angegebenen Weise aus, so erhält man ein Dibromadditionsproduct, welches bestimmt verschieden ist vom $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäureanilid; dieses Iso- $\alpha\beta$ -dibrombuttersäureanilid ist erheblich leichter löslich in verdünntem Alkohol als das Isomere, schmilzt niedriger (115° gegen 159°) und besitzt eine andere Krystallform. — Neben diesem Hauptproduct der Reaction entstehen stets geringe Mengen eines hoch schmelzenden Tribromderivates, das zunächst nicht näher untersucht wurde.

Die Analyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Landsberger lassen deutlich ersehen, dass in der bei 115° schmelzenden Substanz ein Iso-dibrombuttersäureanilid vorliegt.

0.1785 g Sbst.: 0.2095 g AgBr. — Alkohol: 15.9 g; Sbst.: 0.4122 g; Erhöhung: 0.093°.

$C_{10}H_{11}Br_2ON$. Ber. Br 50.00. Mol.-Gew. 321.
Gef. » 49.90. » 320.

Auch aus dem Additionsproduct von Brom und Isocrotonsäure, der Iso- $\alpha\beta$ -dibrombuttersäure, wurde das Anilid vom Schmp. 115° erhalten. Man führt diese Säure mit Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung in ihr Chlorid über und schüttelt das hierbei erhaltene Rohproduct, ebenfalls unter guter Kühlung, mit Anilin und überschüssiger Natronlauge, wobei sich das Anilid als krümelige Masse ausscheidet. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man hieraus dasselbe Iso- $\alpha\beta$ -dibrombuttersäureanilid vom Schmp. 115°, welches bei der Einwirkung von Brom auf das Isocrotonsäureanilid entsteht. — Hierdurch ist aber auch festgestellt, dass die Iso- $\alpha\beta$ -dibrombuttersäure eine einheitliche Verbindung ist und als Hauptproduct entsteht bei der Einwirkung von Brom auf die Isocrotonsäure in Chloroformlösung und bei guter Kühlung. — In nur geringer Menge wurde bei dem letztbeschriebenen Versuche das höher schmelzende, isomere $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäureanilid erhalten.

Versuche mit den isomeren β -Chlorcrotonsäuren.

Auch bei diesen beiden stereoisomeren Säuren hat es sich gezeigt, dass das »Essigsäureanhydridverfahren« gute Dienste leisten kann, um auf einfache Weise zu den entsprechenden Anhydriden und aus diesen zu den hübsch krystallisierenden Aniliden und Phenylhydraziden zu gelangen. Das Essigsäureanhydrid wirkt hierbei nicht als umlagerndes Agens; auch wenn man die β -Chlorcrotonsäure längere Zeit damit kocht, wird sie nicht in die stabilere β -Chlorisocrotonsäure übergeführt.



krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in feinen Prismen, die bei 108° schmelzen und in Wasser schwer, in Alkohol, sowie in Aether leicht löslich sind.

0.1112 g Subst.: 7.5 ccm N (20°, 740.5 mm). — Naphtalin: 10 g; Subst.: 0.2702 g; Erniedrigung: 0.95°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClON}$. Ber. N 7.23. Mol.-Gew. 195.5.
Gef. » 7.51. » 199.



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr feinen Nadelchen, die bei 122—123° schmelzen. Es verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Isomere.

0.100 g Sbst.: 0.0745 g AgCl. — Naphtalin: 10 g; Sbst.: 0.2132 g; Erniedrigung: 0.75°.

$C_{10}H_{10}ClON$. Ber. Cl 18.13. Mol.-Gew. 195.5.
Gef. » 18.23. » 198.

β -Chlorisocrotonylphenylhydrazin,
 $CH_3.C.Cl$
 $H.C.CO.NH.NH.C_6H_5$

Giebt man zu dem Anhydridgemenge der β -Chlorisocrotonsäure unter Abkühlen überschüssiges Phenylhydrazin, so erhält man alsbald einen braunroth gefärbten Krystallbrei, der abgesaugt, mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Besonders schön in glänzenden Blättchen krystallisirt erhält man das β -Chlorisocrotonylphenylhydrazin, wenn man die erst erhaltenen Krystalle nochmals in Benzol löst und dann Petroläther zugeibt. Es schmilzt bei 114°.

0.2115 g Sbst.: 26 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{10}H_{11}ClON_2$. Ber. N 14.5. Gef. N 14.03.

β -Chlorcrotonylphenylhydrazin, $Cl.C.CH_3$
 $H.C.CO.NH.NH.C_6H_5$

Verfährt man in der soeben geschilderten Weise mit dem Anhydridgemenge der β -Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°), so erhält man aus Benzol-Petroläther schliesslich flache Nadeln vom Schmp. 130°. Dieses Derivat ist bestimmt verschieden von dem isomeren β -Chlorisocrotonylphenylhydrazin, das schon bei 114° schmilzt.

0.0048 g Sbst.: 0.0667 g AgCl.

$C_{10}H_{11}ClON_2$. Ber. Cl 18.04. Gef. Cl 17.50.

Dieses Phenylhydrazid ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol aber leicht löslich; von Petroläther wird es so gut wie nicht gelöst.

Freiburg i. B., December 1900.

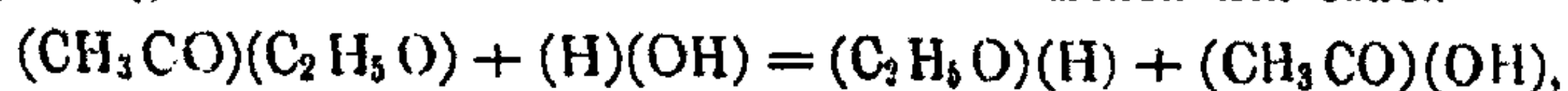
30. C. Zengelis: Zur Theorie der chemischen Katalyse.

(Eingeg. am 14. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoffor.)

Zu der in Nr. 17 der diesjährigen Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft von Hrn. Hans Euler publicirten Theorie der chemischen Katalyse, habe ich zu bemerken, dass ich zu eben derselben Theorie der katalytischen Erscheinungen in einer vor 5 Jahren griechisch publicirten Arbeit über die »chemische Verwandtschaft« (*Περὶ χημικῆς συγγενείας ὑπὸ Κ. Δ. Ζέγγελη. Ἐν Ἀθήναις 1896, 114—122*) gekommen bin.

In dieser Arbeit, welche natürlich Hrn. Euler nicht bekannt sein konnte, strebte ich darnach, die katalytischen Erscheinungen auf eine zwischen äusserst wenig dissociirten Verbindungen verlaufende Reaction zurückzuführen. Während die Basis und in Folge dessen die Schlussfolgerungen meiner Theorie dieselben wie diejenigen des Hrn. Euler sind, so muss ich bezüglich einiger Einzelheiten Folgendes bemerken.

Hr. Euler giebt an, dass die Reaction bei der hydrolytischen Spaltung der Ester in Alkohol und Säure zwischen den Ionen



verläuft, und nimmt an, dass »das Wasser (als sehr schwache Säure) und Essigsäure um die schwache Basis Alkohol concurriren«.

Wenn man das Wasser, in diesem Falle, als eine schwach reagierende Säure ansieht, so muss man annehmen, dass es, auch wenn keine Essigsäure oder andere Säure zugegen ist, gegen Alkohol — als schwache Basis — reagirt. Doch ist eine solche Reaction zwischen diesen zwei Körpern unbekannt und auch unerklärlich.

Dabei führt diese Auffassung zu der unrichtigen Annahme der Dissociation der Essigsäure in CH_3CO - und OH -Ionen, während sie, wie bekannt, in Wasserstoff- und CH_3COO -Ionen dissociirt wird. Ausserdem wird, während der Alkohol als schwache Basis betrachtet wird, nichtsdestoweniger angenommen, dass derselbe in $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ - und Wasserstoff-Ionen dissociirt sei, während er als Basis unbedingt Hydroxylionen enthalten müsste.

Wir halten es für durchaus unnöthig, die in dissociirtem Zustand reagierenden Körper mit Reactionen zu vergleichen, welche zwischen Säuren und Basen verlaufen. Wenn man den Ester als im Wasser äusserst wenig dissociirten Körper annimmt, so braucht man nur die Bedingungen zu untersuchen, unter welchen die erhaltenen Ionen in das Gleichgewicht kommen.

Die vorkommenden Ionen sind in diesem Falle



Das Gleichgewicht wird dadurch gestört, wenn durch irgend eine andere Combination zwischen diesem Körper eine noch weniger dissociirte Verbindung entstehen kann, und diese Verbindung ist Alkohol, nämlich ganz wie es bei der Neutralisation geschieht, welche eigentlich in der Bildung einer weniger als die Säure und die Basis dissociirten Verbindung — des Wassers — besteht.

Bei dem Gleichgewicht zwischen der ursprünglichen Verbindung und ihren Spaltungstheilen wird die Einwirkung der Säuren ganz in derselben Weise erklärt.

Bei der Hinzufügung einer sehr grossen Zahl von Wasserstoff-Ionen zu dieser Flüssigkeit, wird nämlich die Zahl der Hydroxyl-Ionen herabgedrückt und in Folge dessen undissociirter Alkohol und dissociirte Essigsäure gebildet.

Ferner habe ich in meiner citirten Arbeit (Seite 119—120) auch bei anderen ähnlichen Katalysationserscheinungen diese Theorie anzuwenden versucht (wie bei der Verseifung der Ester unter der Einwirkung von Basen, der Spaltung des Rohrzuckers u. s. w.) und zwar auf den von Arrhenius studirten Einfluss einiger Salze auf die Katalysationsvorgänge.

Arrhenius¹⁾ hat bemerkt, dass die Anwesenheit von Nicht-Elektrolyten in solchen Fällen keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, während die Elektrolyte, welche dasselbe Anion wie die Säure enthalten, die Reaction beschleunigen. Das geschieht dadurch, dass durch die Hinzufügung des Salzes nicht nur der Dissoziationsgrad der Säure, sondern aller darin enthaltenen Wasserstoffionen herabgedrückt wird. in Folge dessen auch derjenigen, welche von der Dissociation des Wassers herrühren. Das Resultat ist in dem obigen Falle z. B. wieder eine Bildung von undissociirtem Alkohol und dissociirter Essigsäure, und auf diese Weise eine Beschleunigung der Reaction.

Athen, 3. Januar 1901.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 110.

81. A. Ladenburg: Ueber die Hydrirungsmethode durch Natrium und Alkohol.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Es sind jetzt 17 Jahre her¹⁾, dass ich eine Methode der Wasserstoffaddition gefunden habe, durch die es mir gelang, die Pyridine in Piperidine, die Dicyanüre in Diamine u. s. w. zu verwandeln, die seit jener Zeit auch Anderen in zahllosen Fällen gute Dienste geleistet hat, und nun erachtet es Baeyer²⁾ für angemessen, und zwar in einer Festrede, die Priorität für diese Methode zu reclamiren. Früher hatten im Jahre 1893 Einhorn und Willstätter³⁾ eine ähnliche Reclamation vorgebracht, und ich könnte hier auf das, was ich damals entgegnete⁴⁾, verweisen, allein damals war ich der irrigen Meinung, dass Baeyer solchen Anspruch nicht erhebe.

Jetzt, wo er selbst in die Schranken tritt, muss ich doch mit einigen Worten den ganz unmotivirten Angriff zurückweisen⁵⁾.

Zunächst muss ich die einzige Stelle citiren, auf die sich Baeyer bei seinen Reclamationen beziehen kann.

Er schreibt (Ber. 12, 459): Trägt man in eine kochende alkoholische Lösung (von Chloroxindolchlorid) Natriumstücke ein, so entweichen bei steigender Temperatur Dämpfe, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färben. Noch besser gelingt der Versuch mit Amylalkohol.

Worin besteht nun die Methode, die Baeyer hier entdeckt hat. Die Einwirkung von Natrium auf Alkohol und die dadurch bedingte Wasserstoffentwicklung ist es nicht, denn diese hat schon Liebig 1837 aufgefunden.

Es kann also nur die Methode sein, mit Hülfe dieser Reaction Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen. Darum handelt es sich aber bei meiner Methode durchaus nicht, und folglich hat Baeyer auch nicht den geringsten Anspruch, dieselbe entdeckt zu haben.

Ich behaupte sogar, dass nicht nur, bevor Einhorn und Willstätter zu Gunsten Baeyer's reclamirten, kein Chemiker etwas davon wusste, dass Baeyer eine solche Hydrirungsmethode auf-

¹⁾ Diese Berichte 17, 156, 385 [1884] und nicht 27, 78 [1894], wie Baeyer citirt.

²⁾ Diese Berichte 33, Sonderheft, S. LVII [1900].

³⁾ Diese Berichte 26, 2913 [1893]. ⁴⁾ Diese Berichte 27, 78 [1894].

⁵⁾ Einen Satz aber aus der früheren Entgegnung möchte ich doch heute anführen, da er klar die Sachlage kennzeichnet. Es heisst dort (Ber. 27, 78): »Es ist vielleicht in der Geschichte der Wissenschaften das erste Mal, dass als Autor einer Methode Jemand anerkannt sein will, der das Ziel derselben weder erreichen wollte noch erreicht hat.«

gefunden habe, noch einen solchen Anspruch erhebe — auch Baeyer selbst hatte vor 1884, d. h. ehe ich die Methode beschrieb, keine Ahnung von dieser Methode.

Es geht dies zur Genüge daraus hervor, dass Baeyer zwischen den Jahren 1879 und 1884 nicht ein einziges Mal diese Methode erwähnt, noch sie benutzt, noch sie von seinen Schülern benutzen lässt, selbst in Fällen, wo der Erfolg davon abhängig war. So versuchte 1881 Königs in Baeyer's Institut, Pyridin durch Zinn und Salzsäure in Piperidin zu verwandeln, was bekanntlich so schwer möglich ist, dass Königs nicht einmal die Analyse seines Piperidinplatinosalzes angeben konnte.

Hätte Baeyer damals meine Methode gekannt, so würde er nicht versäumt haben, sie Königs zur Benutzung zu empfehlen.

Wie kann er aber heute eine Methode als sein Eigenthum reclamiren, von der er, ehe ich sie fand, keine Ahnung hatte?¹⁾

32. M. Nenoki: Berichtigung.

(Eingetragen am 7. Januar.)

In einer mir kürzlich zugekommenen Monographie der Eiweisskörper von Dr. O. Cohnheim²⁾ in Heidelberg finde ich unter anderen³⁾ auch folgende unrichtige Angabe, die ich zu berichtigen für nothwendig halte. — Bei der Aufzählung der Spaltungsproducte des Eiweisses wird auch Methylmercaptan angeführt. Cohnheim schreibt darüber, ohne mich mit einer Silbe zu erwähnen Folgendes (S. 52).

»Methylmercaptan wurde, neben Schwefelwasserstoff, von E. u. H. Salkowski (diese Berichte 12, 648), sowie von Baumann (Zeitschr. f. physiol. Chem. 20, 583) und Rubner (Arch. für Hygiene 19, 136) beobachtet.«

Die citirte Stelle von E. u. H. Salkowski heisst wörtlich: »Die noch vor dem Kochen übergelassenen Wasserdämpfe führten höchst geringe Mengen eines schwach gelblichen, in Wasser unter-

¹⁾ Dagegen darf ich für Wischnegradsky eine gewisse Priorität in Anspruch nehmen, wie ich schon in meiner ersten Mittheilung angegeben habe. Immerhin hat er nur einen Versuch gemacht und die Cautelen für die Brauchbarkeit der Methode (Anwendung von absolutem Alkohol in der Siedehitze) nicht gefunden.

²⁾ Braunschweig, Vieweg's Verlag 1900: auch als Sonderabdruck aus Roscoe-Schorlemmer's Lehrbuch der Chemie.

³⁾ So wird z. B. auf S. 49 des Buches angegeben, dass ich Indol im Harn gefunden habe. Von dieser, angeblich meiner Entdeckung, weiss ich nichts.

sinkenden Oeles von entschieden mercaptanähnlichem Geruch mit sich. Durch die reichliche Bildung von Schwefelnatrium beim Erhitzen mit Natrium erwies sich dasselbe als stark schwefelhaltig. Die Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat. Zur genaueren Untersuchung reichte seine Menge nicht hin. Es ist hiermit zum ersten Male eine organische Schwefelverbindung als Spaltungsproduct des Eiweisses erhalten worden.« Der in der citirten Baumann'schen Abhandlung auf das Methylmercaptan bezügliche Passus lautet: »In weniger directer Beziehung zur Thiomilchsäure steht das von Nencki in den Darmgasen, im Harn nach Spargelgenuss und bei der Eiweissfäulniss aufgefundene Methylmercaptan.« Was die citirte Arbeit von Rubner betrifft, so hat er in einer ausführlichen Arbeit unter Benutzung der von mir ausgearbeiteten Methoden die Bildung des Methylmercaptans aus verschiedenen pflanzlichen und thierischen Stoffen untersucht.

Das Methylmercaptan als Spaltungsproduct der Eiweisskörper ist zuerst von mir und N. Sieber¹⁾ bei der Eiweissgährung aufgefunden worden. Von N. Sieber und S. Schoubenko²⁾ wurde es in meinem Laboratorium durch Schmelzen verschiedener Proteinsubstanzen mit Kali erhalten, von L. Nencki³⁾ in den menschlichen Darmgasen nachgewiesen und von L. Rekowski⁴⁾, ebenfalls in meinem Laboratorium, auf seine toxicologische Wirkung untersucht.

33. J. T. Hewitt und A. J. Turner: Ueber die Einwirkung von β -Naphtol auf Aldehyde.

(Eingegangen am 21. Januar.)

Die gleich betiteltete Mittheilung des Hrn. Rogow im letzten Hefte dieser Berichte⁵⁾ veranlasst uns, über eine Substanz, welche wir durch Wechselwirkung zwischen β -Naphtol und Benzaldehyd in Eisessiglösung gewonnen haben, jetzt kurz zu berichten. Bekanntlich hat Claisen⁶⁾ bei dieser Reaction anhydridartige Körper erhalten

¹⁾ Wiener Monatshefte f. Chem. 10, 526 [1889].

²⁾ Arch. des sciences biol. de l'Institut de méd. exp. de St. Petersburg T. I p. 314.

³⁾ Wiener Acad. Ber., math.-naturw. Classe. 98, 437.

⁴⁾ Arch. des scienc. biol. de St. Petersburg T. II p. 205; vgl. auch Maly's Jahresb. für 1892. p. 8 u. 309 u. für 1893 p. 90, 518 u. 632.

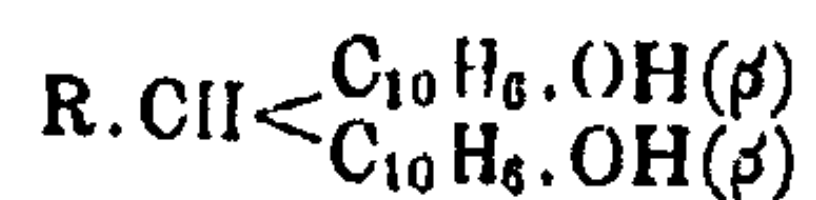
⁵⁾ Diese Berichte 33, 3535 [1900].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 237, 261. Man vergleiche Trzcinski, diese Berichte 17, 499 [1884].

seine Resultate werden durch diese jüngst erschienene Arbeit Rogow's bestätigt. Wir haben uns ebenfalls bemüht, solche Körper möglichst rein zu gewinnen, in der Hoffnung, dass wir dieselben durch Oxydation in Analoga des Xanthhydröls überführen könnten:



Um die Anhydride zu gewinnen, haben wir versucht, einfache Condensationsproducte des Typus



zu erzeugen und diese durch folgende Wasserabspaltung in die Analoga des Xanthens überzuführen.

Vor einigen Jahren hat Zenoni¹⁾ die Einwirkung der Nitrobenzaldehyde auf β -Naphthol untersucht und Körper der Formel $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_6.\text{OH})_2$ erhalten; dieselben wurden durch Kochen der sauren Lösungen leicht in die Anhydride übergeführt.

Löst man Benzaldehyd und β -Naphthol in kaltem Eisessig auf, so tritt keine Condensation ein; fügt man aber etwas concentrirte Salzsäure hinzu, so scheidet sich aus der kalten Lösung im Laufe einiger Stunden das gesuchte Phenyl-dinaphtholmethan in schönen, ganz farblosen Krystallen aus; dieselben haben das Aussehen des Candiszuckers. Aehnliche Resultate erhielten wir mit m -Nitrobenzaldehyd, die Arbeit Zenoni's bestätigend.



14.4 g β -Naphthol und 5.3 g Benzaldehyd werden in 80 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte mit 2 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Nach 12 Stunden hat sich das Einwirkungsproduct in schönen farblosen Krystallen abgeschieden; diese werden abfiltrirt und aus viel siedendem Eisessig umkrystallisirt.

0.1370 g Subst.: 0.4328 g CO_2 , 0.0634 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 86.17, H 5.32.

Gef. » 86.16, » 5.14.

Die Substanz ist, wie durch ihre Löslichkeit in verdünnten kaustischen Alkalien angedeutet wird, ein Phenol; von starker Natronlauge wird dagegen das Natriumsalz gefällt. Sie schmilzt bei 198° (corr.) und löst sich nur schwer in den üblichen Solventien; Aceton, welches die Substanz ziemlich leicht aufnimmt, bildet eine Ausnahme.

Das Acetat, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_6.\text{O.COCH}_3)_2$, entsteht durch dreistündiges Kochen der Substanz mit ihrem gleichen Gewichte wasser-

¹⁾ Gazz. chim. ital. 23, II, 215.

freien Natriumacetats und dem vierfachen Gewichte Essigsäureanhydrid.
Farblose Nadeln, welche bei 199° (corr.) schmelzen.

0.0892 g Sbst.: 0.2636 g CO₂, 0.04635 g H₂O.

C₃₁H₂₄O₄. Ber. C 80.97, H 5.21.

Gef. » 80.59, » 5.77.

Nur sehr wenig löslich in organischen Solventien.

Das Anhydrid, C₆H₅.CH< $\frac{C_{10}H_6}{C_{10}H_6}$ >O, entsteht sehr leicht durch zehnstündiges Erhitzen des Phenylidinaphtholmethans im zugeschmolzenen Rohre mit etwas mehr als seinem Gewichte Eisessig auf 200°. Nach dem Erkalten hat sich der Körper als sandiges, krystallinisches Pulver abgeschieden. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man kleine, ganz farblose, wohlausgebildete Prismen vom corrigirten Schmelzpunkt 191°. Claisen hat den Schmelzpunkt bei 189–190°. Trzcinski bei 190–191° beobachtet. Die Identität wurde ferner durch eine Analyse bestätigt.

0.2448 g Sbst.: 0.8120 g CO₂, 0.1140 g H₂O.

C₂₇H₁₈O. Ber. C 90.50, H 5.03.

Gef. » 90.50, » 5.17.

Wir hoffen, bald über die Oxydation dieser Substanzen berichten zu können.

East London Technical College.

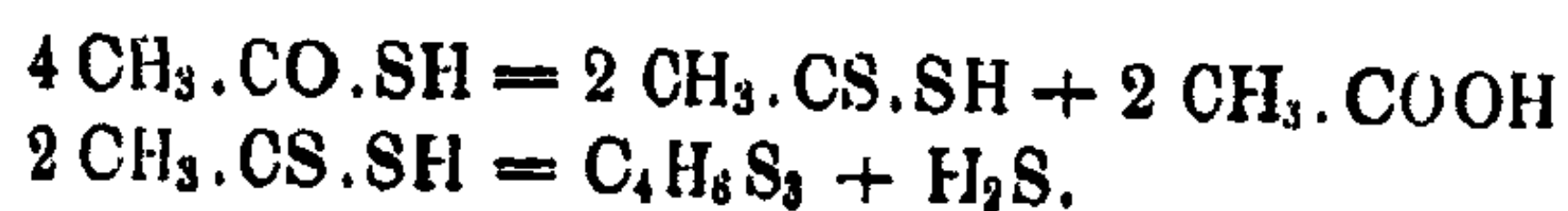
34. Emil Fromm und Georg Mangler: Ueber das sogenannte Aethenyltrisulfid (Tetraäthylenhexasulfid) und einige seiner Derivate.

(Bingegangen am 19. Januar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels)

Bongartz¹⁾ hat beobachtet, dass die Thioessigsäure durch Chlorzink eine eigenthümliche Condensation erleidet. Hierbei entsteht das sogenannte Aethenyltrisulfid, über welches wir einige Beobachtungen gemacht haben. Bei der Bildung dieser Substanz entwickeln sich, wie gleichfalls schon Bongartz beobachtet hat, Ströme von Schwefelwasserstoff und bilden sich erhebliche Quantitäten von Essigsäure. Diese Daten haben den genannten Forscher veranlasst, anzunehmen, dass die Bildung von Aethenyltrisulfid in der folgenden Weise verlaufe. In erster Phase sollte sich die Thioessigsäure in Dithioessigsäure und Essigsäure verwandeln, und in zweiter Phase sollten dann je zwei Moleküle Dithioessigsäure Schwefelwasser-

¹⁾ Diese Berichte 19, 2182 [1886].

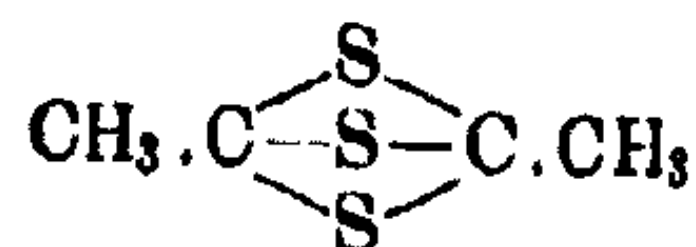
stoff abspalten und zu der neuen Verbindung, dem Aethenyltrisulfid $C_4H_6S_3$ vereinigen:



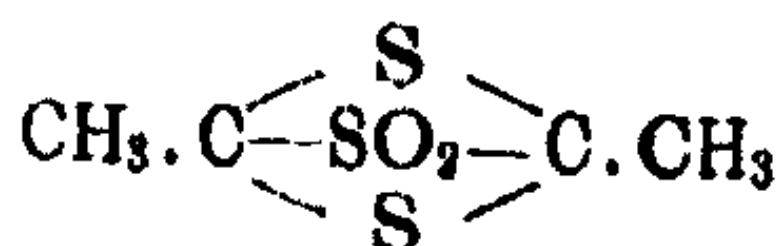
Bei den Untersuchungen, die Bongartz unternommen hat, um die Constitution seiner Verbindung zu ermitteln, hat sich eine nicht gewöhnliche Beständigkeit derselben gegen Aetzkali und Kalium-sulfhydrat selbst bei Temperaturen über 250° ergeben.

Bongartz hat ferner¹⁾ sein Sulfid zu einem Sulfon $C_4H_6O_2S_3$ oxydiren können, zu einem Sulfon, in welchem also nur eines der drei Schwefelatome Sauerstoff aufgenommen hat. Weiter hat sich die Oxydation dieser Verbindung nicht führen lassen; ein vollständig oxydirtes Sulfon hat Bongartz nicht erhalten. Diese Daten, insbesondere die Beständigkeit gegen Alkali einerseits und die theilweise Oxydirbarkeit andererseits, führten Bongartz zu den folgenden Constitutionsformeln:

für das Aethenyltrisulfid:



für das Sulfon:



Der Umstand, dass diese Constitutionsformeln eines weiteren Studiums bedürfen, dass insbesondere jegliche Molekular-Gewichtsbestimmung sowohl des Sulfids als auch des Sulfons fehlte, hat uns veranlasst, die Untersuchung dieser Substanzen wieder aufzunehmen.

Wir konnten dies umso leichter unternehmen, als Thioessigsäure in neuerer Zeit fabrikmässig hergestellt und in den Handel gebracht wird, und zwar auf Veranlassung von Schiff und Tarugi²⁾, welche diese Substanz an Stelle des Schwefelwasserstoffs als Reagens für die qualitative Analyse einführen wollen.

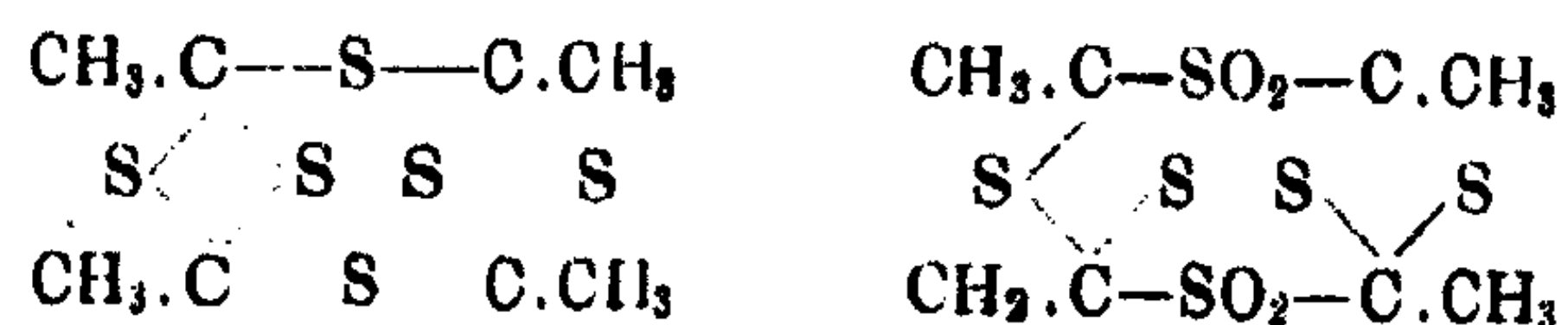
Alle Angaben von Bongartz, sowohl was die Darstellungsmethode des Aethenyltrisulfids anlangt, als auch was dessen Verhalten gegen Reagentien betrifft, als auch das, was Bongartz über die Ueberführung des Sulfids in das Sulfon angegeben hat, können wir durchaus bestätigen. Die Molekulargewichtsbestimmungen sowohl des Sulfids als auch des Sulfons haben indessen ergeben, dass die Formeln beider Verbindungen zu verdoppeln und demnach $C_8H_{12}S_6$ bzw. $C_8H_{12}O_4S_6$ zu schreiben sind.

Berücksichtigt man die von Bongartz beobachtete Bildung von Schwefelwasserstoff und Essigsäure bei der Darstellung des Aethenyltrisulfids, berücksichtigt man ferner dessen eigenthümliches Ver-

¹⁾ Inaug.-Dissert. Aachen 1887.

²⁾ Diese Berichte 27, 8487 [1894]; und 28, 1204 [1895].

halten gegen Alkalien und bei der Oxydation zum Sulfon, so mag man wohl zu folgenden Formeln für das Sulfid und das Sulfon kommen:



Die Formeln würden nicht nur den oben erwähnten Gesichtspunkten entsprechen, sondern sie würden auch eine sehr glaubhafte Erklärung dafür bieten, dass das sogenannte Aethenyltrisulfid (Tetraäthethylhexasulfid) auf seine sechs Schwefelatome nur vier Sauerstoffatome aufnimmt. Nach diesen Formeln würde nur derjenige Sulfid-schwefel oxydirt, welcher sich allein zwischen zwei Kohlenstoffatomen befindet, während diejenigen Schwefelatome, welche sich zu zweit zwischen zwei Kohlenstoffatomen befinden, nicht oxydirt würden.

Man dürfte dann wohl annehmen, dass diese letztgenannten Schwefelatome durch gegenseitige stereometrische Behinderung die Fähigkeit verloren haben, Sauerstoff aufzunehmen.

Wir haben uns ebenso wie Bongartz vergeblich bemüht, unser Sulfon höher zu oxydiren; selbst beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure nimmt das Sulfon keinen Sauerstoff mehr auf. Während aber das Sulfid gegen Alkalien, wie oben gezeigt wurde, ausserordentlich beständig ist, wird das Sulfon schon durch Kochen mit verdünnten Alkalien vollständig zerstört. Die weiteren Versuche zur Aufklärung der Constitution des Sulfids und des Sulfons haben wohl allerlei interessante Thatsachen zu Tage gefördert, uns aber keine Beobachtung geliefert, welche geeignet wäre, die oben aufgestellten Constitutionsformeln zu beweisen oder zu verwerfen. Da indessen durch die oben erwähnten Molekulargewichtsbestimmungen die von Bongartz aufgestellten Formeln als nicht mehr zutreffend erkannt sind, so möge das Sulfid in Zukunft statt Aethenyltrisulfid Tetraäthethylhexasulfid und das Sulfon Tetraäthethyldisulfontetra-sulfid genannt werden.

Das Tetraäthethylhexasulfid ist im Ganzen eine wenig reactionsfähige Substanz; es ist nicht nur beständig gegen Kalilauge, sondern wird auch weder von Halogenalkyl noch von Essigsäureanhydrid, noch endlich von Reductionsmitteln angegriffen.

Das Ausbleiben der letztgenannten Reaction ist für die Constitution des Sulfids von besonderem Interesse, da es beweist, dass das Tetraäthethylhexasulfid eine Disulfidbildung nicht enthalten kann.

Chlor und Brom greifen das Sulfid heftig an unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Schwefelhalogenverbindungen; Jod reagirt mit dem Sulfid nur in Gegenwart von Oxydationsmitteln.

Von allen den bei diesen Reactionen erzeugten Producten zeigt nur das durch die Einwirkung von Brom gewonnene Eigenschaften, welche zu weiterer Untersuchung einladen.

Lässt man nämlich Brom im Ueberschuss auf das in Chloroform aufgelöste Tetraäthylhexasulfid einwirken, so entwickelt sich nach kurzer Zeit Bromwasserstoff in Strömen und Bromschwefelverbindungen machen sich durch ihren Geruch bemerkbar.

Nach Beendigung der Reaction enthält die Chloroformlösung ein nicht ganz leicht trennbares Gemenge eines schön krystallisirenden Bromderivates und eines dunkelgefärbten bromhaltigen Körpers.

Die Auffindung und Untersuchung des eben erwähnten krystallisirten Bromderivates haben die Frage nach der Constitution des Tetraäthylhexasulfids keineswegs geklärt, sondern eher noch complicirter gemacht. Sorgfältige Analysen und wiederholte Molekulargewichtsbestimmungen haben uns nämlich gezeigt, dass das Tetraäthylhexasulfid bei der Behandlung mit Brom eine tiefgehende Molekularumlagerung erlitten hat. Aus $C_8H_{12}S_6$ entsteht nämlich durch die Einwirkung von Brom eine neue Verbindung $C_6H_2S_3Br_6$, es werden also bei dieser Reaction einer der vier Essigsäurereste des Tetraäthylsulfids und ausserdem noch drei Schwefelatome abgespalten.

Eine solche Reaction kann man wohl kaum zur Bestimmung der Constitution des Ausgangsmaterials verwenden, denn die Annahme liegt zu nahe, dass bei so tiefgehenden Abspaltungen auch weitgehende Umlagerungen des Rückstandes erfolgen können.

So hat sich also, noch ehe die Frage nach der Constitution des Ausgangsmaterials gelöst ist, eine neue Frage, nämlich die nach der Constitution des Hexabromides $C_6H_2S_3Br_6$ ergeben. Man konnte sich vielleicht vorstellen, dass in dem Hexabromid die drei organischen Reste durch die drei Schwefelatome zu einem Ringe verkettet wären. Diese Vorstellung würde zu einem durch Brom substituirtten Trithioacetaldehyd führen. Es wäre zwar nicht ganz ohne Weiteres begreiflich, dass aus einem Derivat der Essigsäure durch Einwirkung von Brom ein Derivat des Acetaldehyds entstehen sollte, indessen dürfte sich, da auch Bromatome mit in das Molekül eintreten, immerhin eine passende Reaktionsgleichung finden lassen. Jedenfalls lag es nahe, zu versuchen, entweder durch Bromirung vom Trithioacetaldehyd zu einem identischen Körper zu kommen, oder umgekehrt das Hexabromid durch Reduction mit Wasserstoff in statu nascendi in Trithioacetaldehyd überzuführen. Beide Wege haben zu dem erstrebten Ziele nicht geführt; Brom reagirt zwar heftig auf Trithioacetaldehyd, aber bei dieser Reaction wurde das Hexabromid nicht erhalten. Wasserstoff in statu nascendi spaltet in saurer Lösung aus dem Hexabromid eher Schwefel denn Brom ab und kann in diesem Falle in alkalischer

Lösung zu Constitutionsbestimmungen nicht verwendet werden, da, wie unten gezeigt wird, das Alkali auf das Hexabromid lebhaft einwirkt.

Die grossen Mengen von Bromwasserstoff, welche bei der Einwirkung von Brom auf das Tetraäthylhexasulfid entstehen, konnten die Schuld an der Umlagerung dieser Verbindung tragen. Wenn dies der Fall war, konnte man hoffen, die Reaction, welche zur Bildung des Hexabromids führt, in zwei Phasen zu zerlegen, dadurch, dass man das Tetraäthylhexasulfid zuerst mit starker Halogenwasserstoffsäure behandelte und so umlagerte, und dann erst der Einwirkung von elementarem Brom aussetzte. Ein daraufhin angestellter Versuch hat indessen ergeben, dass gasförmige Salzsäure auch im Verlaufe mehrerer Tage das in Chloroform gelöste Sulfid nicht verändert.

Anilin, Ammoniak, frisch gefälltes Silberoxyd wirken zwar alle auf das Hexabromid bei höheren Temperaturen ein, ohne indessen verwendbare Producte zu liefern. Das Silberoxyd entzieht dem Bromid beim Kochen in alkoholischer Lösung merkwürdigerweise eher Schwefel denn Brom.

Wie bereits gelegentlich erwähnt wurde, wirken die Alkalien ziemlich lebhaft auf das Hexabromid ein, und das genaue Studium dieser Reactionen war es, welches wenigstens zu einer Ansicht über die Formel des Hexabromids geführt hat. Durch die Einwirkung von Alkalien hofften wir, Bromwasserstoff aus dem Hexabromid abzuspalten und so eine oder mehrere Doppelbindungen zu erzeugen. Alle daraufhin angestellten Versuche ergaben dann auch alsbald, dass durch Alkali unter den verschiedensten Bedingungen allerdings ein Theil des Broms aus dem Hexabromid abgespalten wurde. Die Producte indessen, welche bei diesen Reactionen entstehen, schienen zunächst in jedem Falle andere zu sein, bis wir durch sehr eingehende Untersuchung dahinterkamen, dass bei dieser merkwürdigen Reaction die Natur des Lösungsmittels eine sehr wesentliche, die Dauer der Reaction und die Art der Aufarbeitung des Reactionproducts eine nicht unwesentliche Rolle spielen.

Bei allen diesen Reactionen werden durch Alkali aus dem Hexabromid stets nur zwei Bromatome herausgenommen. Es ist uns weder durch Wechsel der Concentration in der Alkalilösung, noch durch Wechsel in der Art des Lösungsmittels, noch durch längere Dauer bei der Einwirkung des Alkalis in irgend einem Falle geglückt, dem Hexabromid mehr als zwei Bromatome zu entziehen. Diese Bromatome treten aber keineswegs etwa mit Wasserstoff vom Nachbarkohlenstoffatome als Bromwasserstoff aus, sondern sie werden merkwürdigerweise durch sauerstoffhaltige Reste ersetzt, welche aus dem zur Lösung verwendeten Mittel stammen. Es ist daher ziemlich gleichgültig, ob man Natriumalkoholat oder Alkohol und Kalilauge zur

Bromentziehung benutzt, aber es ist keineswegs gleichgültig, ob der verwendete Alkohol Methyl- oder Aethyl-Alkohol ist.

Betrachten wir nun zunächst das Product, das durch Kochen des Hexabromids mit Natriummethylat oder Kalilauge in methylalkoholischer Lösung entsteht, so ergeben Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen für dasselbe die Gesamtformel $C_9H_{12}Br_4S_3O_3$.

Man erkennt leicht, dass bei dieser Reaction nicht nur zwei Bromatome durch zwei Methoxylreste ersetzt sind, sondern dass auch noch ein drittes Molekül Methylalkohol an der Bildung der Verbindung theilgenommen hat. Die nächstliegende Annahme war doch wohl die, dass dieses dritte Molekül Methylalkohol nicht eigentlich an der Reaction theilgenommen habe, sondern in die Gesamtverbindung als Krystallmethylalkohol eingetreten sei.

Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure verliert die Substanz absolut nicht an Gewicht; beim Trocknen im Trockenkasten bei einer Temperatur von 82° blieb das Gewicht der Substanz gleichfalls unverändert; über diese Temperatur hinaus erhitzt, zersetzt sich die Substanz tiefgreifend. Da auf diese Weise die Anwesenheit oder Abwesenheit von Krystallalkohol nicht festzustellen war, wurde die Verbindung in Chloroformlösung längere Zeit gekocht, damit so etwa vorhandener Krystallalkohol verdrängt würde; aber auch auf diese Weise gelang es nicht, eine Verbindung von anderer Zusammensetzung zu erhalten; die aus dem Chloroform wiedergewonnene Verbindung lieferte dieselben analytischen Werthe wie das Ausgangsmaterial. Endlich wurde die Substanz in Aethylalkohol gelöst und in diesem Lösungsmittel längere Zeit erhitzt, in der Erwartung, dass nunmehr anstatt des Methylalkohols ein Molekül Krystalläthylalkohol eintreten sollte; aber auch bei diesem Verfahren wurde keine Erhöhung der Kohlenstoffmenge in der erhaltenen Verbindung gefunden.

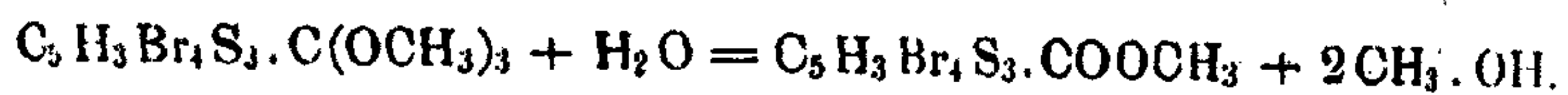
Es ist also auf keine Weise gelungen, nachzuweisen, dass das dritte Molekül Methylalkohol sich als Krystallalkohol in der Verbindung befindet; allerdings ist auch das Gegentheil keineswegs erwiesen.

Man kann sich nur schwer entschliessen, anzunehmen, dass die neue Verbindung in Wirklichkeit drei Methoxylgruppen enthält, denn es ist nicht recht einzusehen, auf welche Weise für zwei austretende Bromatome drei Methoxylgruppen eintreten sollten. Dies wäre allerdings dann möglich, wenn das Ausgangsmaterial an irgend einer Stelle eine Doppelbindung enthielte, an welche ein Molekül Methylalkohol addirt werden könnte. In Anbetracht dessen, dass dieses Ausgangsmaterial durch Einwirkung von elementarem Brom dargestellt worden ist, ist das Vorhandensein einer Doppelbindung nicht eben wahrscheinlich. Eine solche könnte allenfalls durch die Einwirkung des

Lösungsmittels beim Umkrystallisiren des Rohproductes entstanden sein. Besondere Versuche haben indessen gelehrt, dass ganz reines Hexabromid kein Brom mehr addirt, selbst dann nicht, wenn es mit Brom in Chloroformlösung gekocht wird.

Trotz alledem ist es immer noch wahrscheinlicher, dass die neue Verbindung drei festgebundene Methoxyle enthält, wie auch dieselben in das Molekül eingetreten sein mögen.

Kocht man nämlich diese Trimethoxylverbindung nur kurze Zeit mit einer geringen Menge verdünnter Mineralsäure, so verliert sie glatt zwei Methylgruppen und geht in eine Verbindung $C_7H_5Br_4S_3O_2$ über, welche sich wie der Methylester einer Monocarbonsäure verhält. Dieselbe Umsetzung erreicht man auch durch lauges Kochen der Trimethoxylverbindung in alkalischer Lösung. Diese Reaction macht fast den Eindruck, als wenn es sich bei der Trimethoxylverbindung um den Orthoester einer Monocarbonsäure handle, welcher durch verdünnte Säuren zum normalen Ester verseift wird



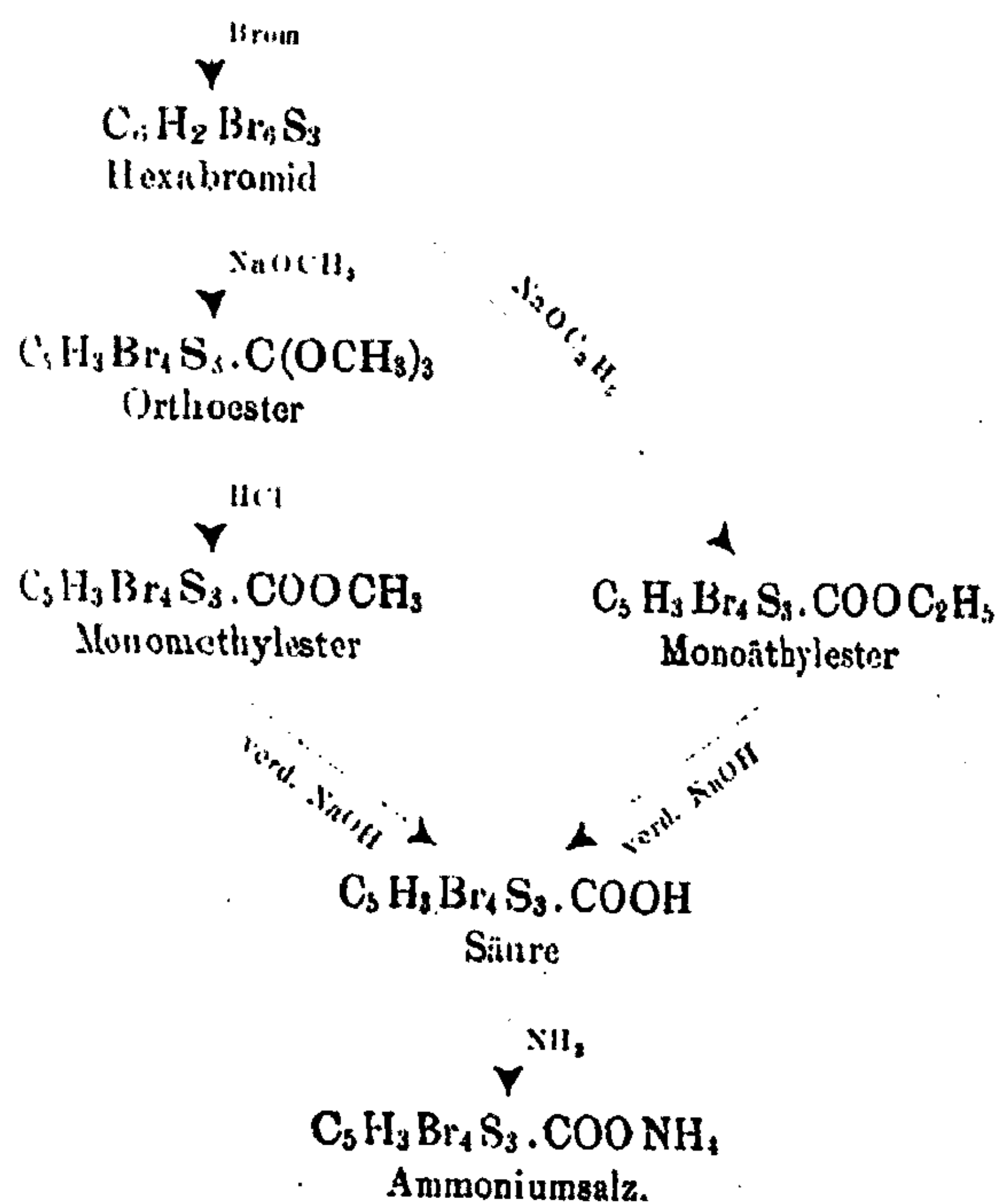
Der auf diese Weise dargestellte normale Monomethylester entspricht nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung durchaus der Formel $C_7H_5Br_4S_3O_2$, ist wesentlich beständiger als die vorher erwähnte Trimethoxylverbindung (Orthoester), wird aber doch durch Kochen mit verdünntem Alkali verseift. Man erhält bei der Verseifung das Salz einer Säure $C_5H_3Br_4S_3 \cdot COOH$ und aus diesem durch Mineralsäuren die Säure selbst. Sowohl die Säure selbst, als auch ihr Ammoniumsalz krystallisiren gut; Letzteres eignet sich besonders zur Charakterisirung der neuen Säure. Die anderen Salze, welche dargestellt wurden, sind wenig charakteristisch, unlöslich und daher schwer zu reinigen. Dass in der letztgenannten Verbindung in der That eine Carbonsäure vorliegt, scheint durch die folgenden Beobachtungen erwiesen zu sein. Erstens wird ihr Ammoniumsalz schon durch kalte, verdünnte Salzsäure in alkoholischer Lösung sofort zerlegt. Zweitens wird die Säure durch kalte, verdünnte Sodalösung langsam in das Natriumsalz verwandelt; eine Lösung tritt allerdings nicht ein, da sich sofort anstatt der Säure das Natriumsalz ausscheidet. Endlich ist es nicht gelungen, das eigens dargestellte Natriumsalz durch Kohlensäure zu spalten.

Nach dem Verlaufe dieser Alkalisaltungen in methylalkoholischer Lösung sollte man erwarten, dass man auch in äthylalkoholischer Lösung in erster Phase einen Orthoester, in diesem Falle den Triäthylester erhalten sollte. Dies ist indessen keineswegs der Fall. Selbst bei Anwendung wasserfreien Alkohols, hoher Concentration, ja Vermeidung alles Umkrystallisirens, gelangt man sofort auch ohne Zusatz von Säure zur Monoäthylverbindung. Die Reaction ist also

unter keinen Bedingungen bei der ersten Phase festzuhalten gewesen. Man darf wohl annehmen, dass auch hier zunächst der Triäthylester entsteht, dass dieser aber noch leichter verseift wird als der Trimethylester; denn man erhält hier stets sofort den Monoäthylester: $C_5H_3Br_4S_3 \cdot COOC_2H_5$.

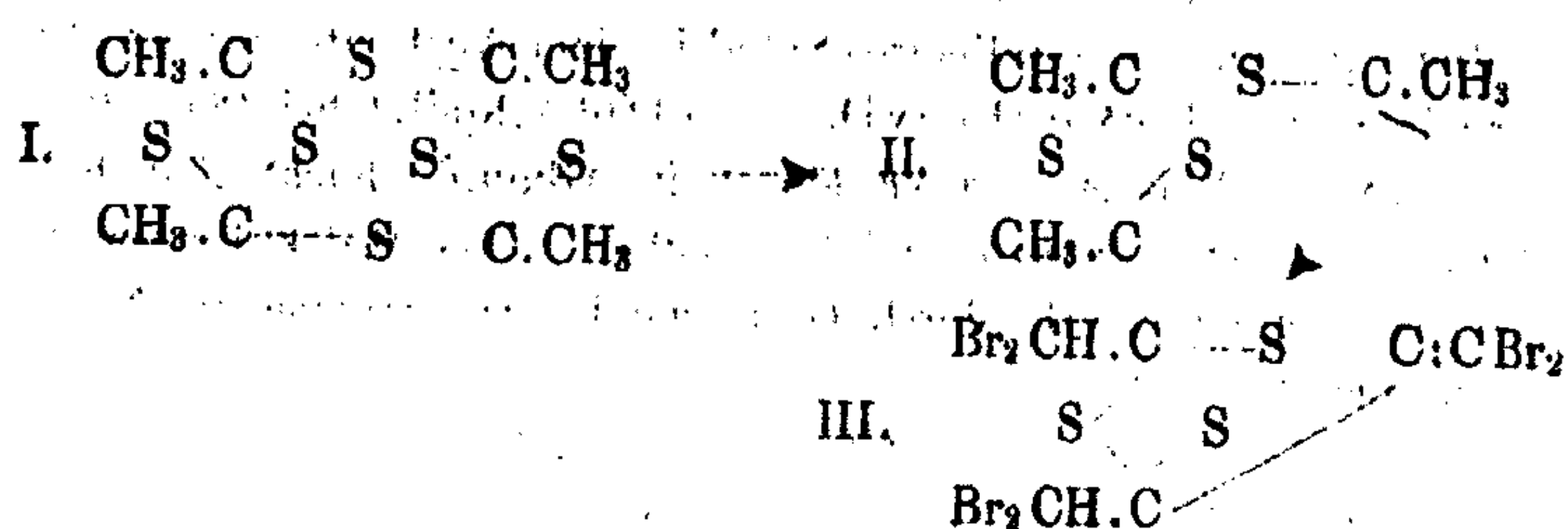
Wie der Monomethylester kann auch der Monoäthylester durch alkoholisches Alkali verseift werden. Man erhält hier dieselbe Säure wie aus dem Monomethylester. Analyse, Schmelzpunkt und Ammoniumsalz beweisen die Identität mit der auf anderem Wege erhaltenen Säure.

Zur besseren Uebersicht seien die eben beschriebenen Umwandlungen in einer Tabelle vereinigt:



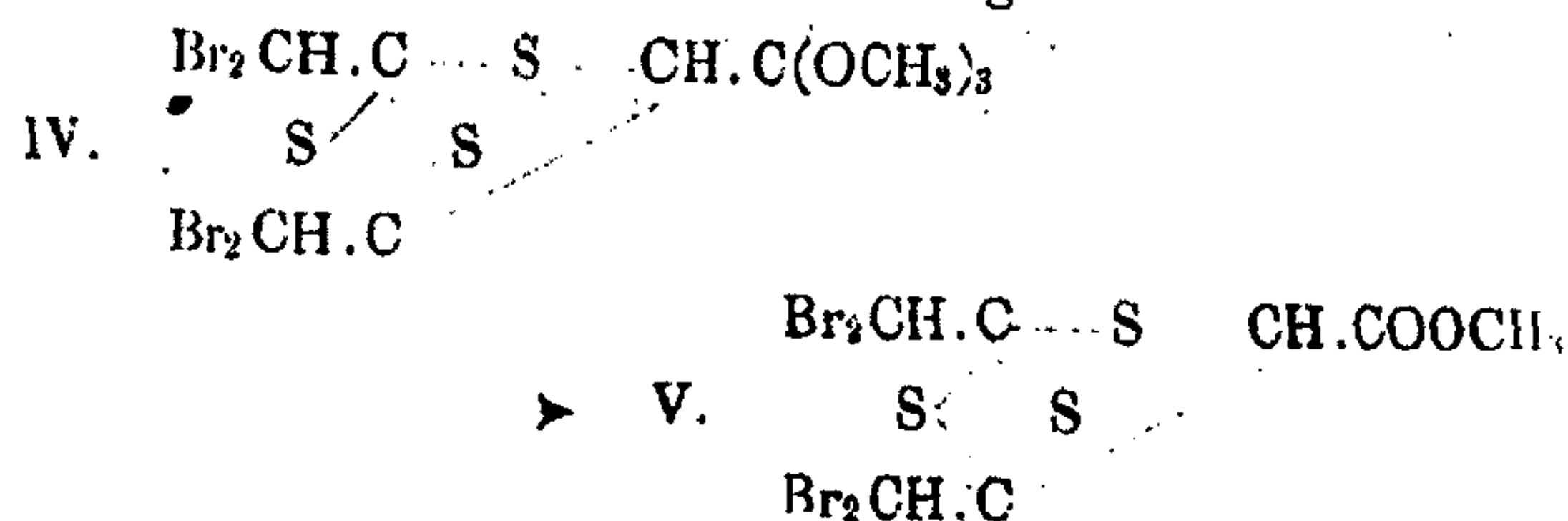
Wenn man versucht, die oben beschriebenen Vorgänge durch Constitutionsformeln zu erläutern, so erscheint wohl die folgende Erklärung immerhin als die wahrscheinlichste:

Bei der Bromirung wird das Molekül des Tetraäthylhexasulfids im Sinne des Schemas I gespalten; wobei die drei Schwefelatome und der eine Äthylrest verloren gehen und in dem übrigen Rest eine neue Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen eintritt (II). Dieser Rest wird durch weiteres Brom substituirt und oxydirt, sodass das Hexabromid III entsteht.



Der Formel III widerspricht allerdings scheinbar die Beobachtung, dass das Hexabromid auch im reinsten Zustande mit Brom nicht mehr reagirt, da doch in der Formel sich eine Doppelbindung befindet. Wenn man aber bedenkt, wie schwer ungesättigte Verbindungen von höherem Molekül, wie z. B. die Oelsäure, Halogen addiren, so erscheint es vielleicht erklärlich, dass eine Substanz von so hohem Molekül wie das Hexabromid, welche zudem noch mit sechs Bromatomen und drei Schwefelatomen belastet ist, eine Doppelbindung besitzen könnte, welche Halogen eben nicht mehr addirt.

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat und Alkohol würden dann die beiden Bromatome, welche in der Nähe der doppelten Bindung sitzen, durch Alkohol ersetzt und ausserdem an die Doppelbindung Alkohol addirt, sodass der Orthoester IV entsteht, welcher mehr oder minder leicht in den normalen Ester V übergeht.



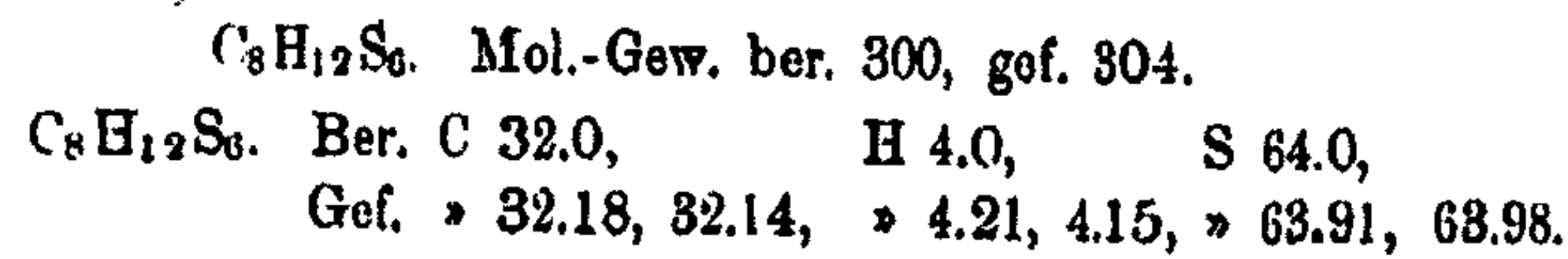
Selbstverständlich können diese Formeln nur vermuthungsweise aufgestellt werden.

Beschreibung der Versuche.

Tetraäthylhexasulfid, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_6$.

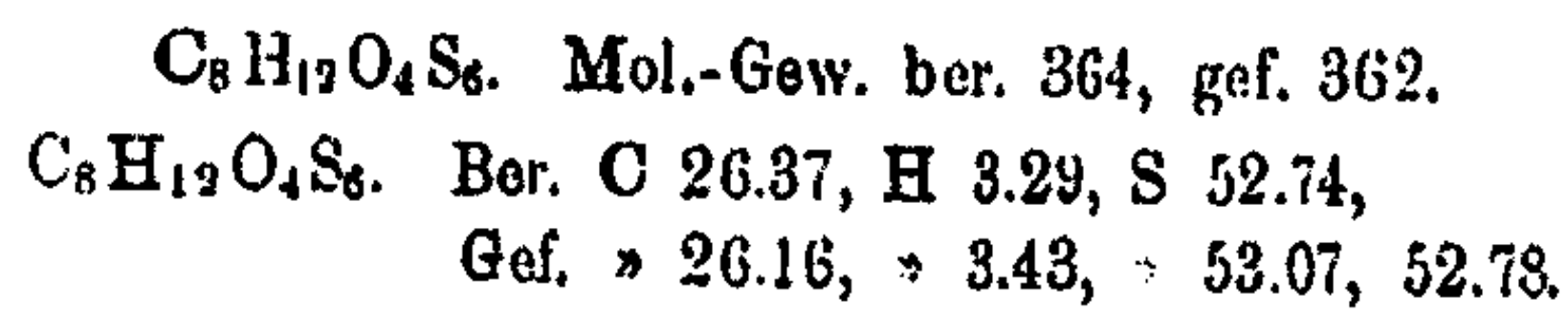
Man versetzt 100 g reine Thioessigsäure mit 35 g geschmolzenem Chlorzink in einem sehr geräumigen Gefäss und lässt etwa 18 Stdn. stehen. Das Ganze erhitzt sich, entwickelt Schwefelwasserstoff und

erstarrt schliesslich krystallinisch. Nun wäscht man das Product mit salzsäurehaltigem Wasser zur Entfernung aller Zinkverbindungen und übergiesst den Rückstand mit etwas Alkohol. Hierdurch gehen fast alle Verunreinigungen in Lösung, während das Sulfid beinahe rein zurückbleibt. Es genügt, das Sulfid aus viel Alkohol umzukrystallisiren oder dasselbe im Chloroform zu lösen und durch Alkohol zu fällen, um reines krystallisirtes Sulfid in einer Ausbeute von 33 pCt. zu erhalten. Das Tetraäthnylhexasulfid schmilzt bei 224–225°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Petroläther. Das Molekulargewicht dieser Verbindung wurde durch Gefrierpunktniedrigung in Naphthalin bestimmt¹⁾:

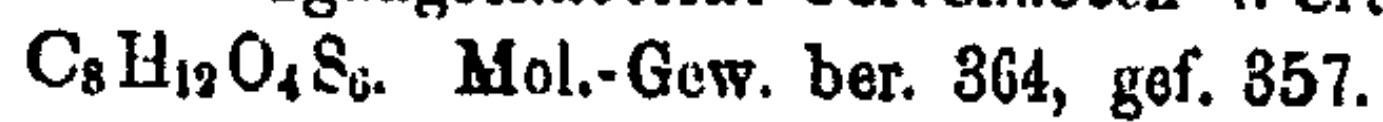


Tetraäthnyldisulfontetrasulfid, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_4$.

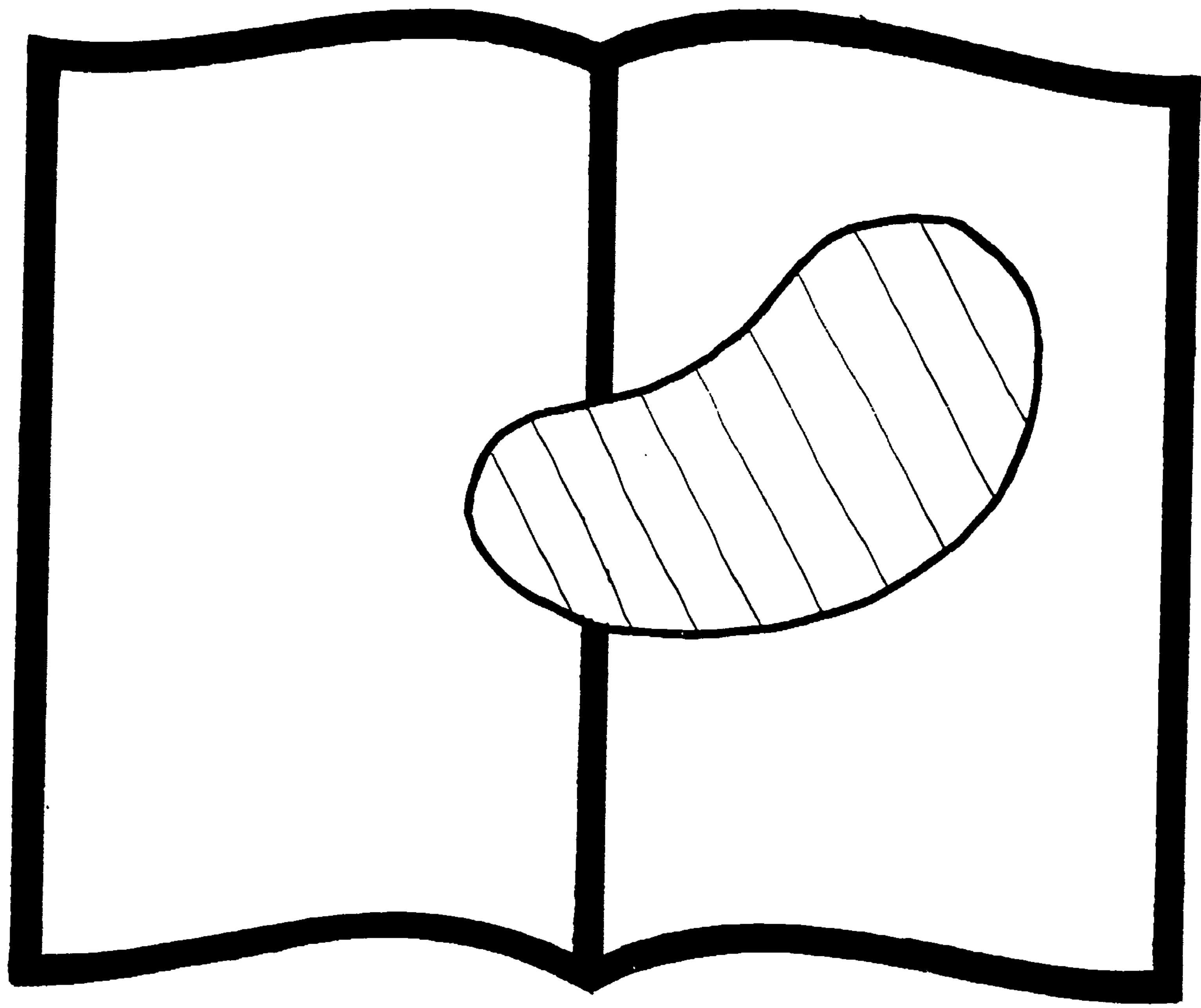
Man löst das Sulfid in wenig Benzol und schüttelt diese Lösung mit 5-procentiger Permanganatlösung unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, indem man Permanganat und Schwefelsäure solange hinzufügt bis die Rothfärbung einige Zeit bestehen bleibt. Dieser Punkt wird ungefähr nach dem Verbrauch von 25 g des Oxydationsmittels erreicht. Jetzt entfärbt man mit etwas schwefliger Säure, erhitzt zum Sieden, filtrirt ab und zieht den Brannstein mehrmals mit siedendem alkoholhaltigem Wasser aus. Aus den vereinigten, eventuell concentrirten Filtraten krystallisirt das Sulfon, verunreinigt durch etwas Sulfid, aus. Von dieser Verunreinigung kann man das Sulfon am besten dadurch befreien, dass man es in concentrirter Salpetersäure löst und durch Wasser wieder ausfällt. Das Tetraäthnyldisulfontetrasulfid krystallisirt aus Wasser, zersetzt sich unter Schwärzung über 250° und ist schwer in allen Mitteln, ausser Chloroform und Aceton, löslich.



Chromsäure in Eisessiglösung greift das Sulfon nicht an. Auch durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird das Sulfon nicht höher oxydirt. Ein bei diesem Verfahren zurückgewonnenes Product zeigte alle für das Ausgangsmaterial berechneten Werthe:



¹⁾ Diese und alle folgenden Molekulargewichtsbestimmungen wurden ausgeführt nach Baumann und Fromm, diese Berichte 24, 1431 [1891], und v. Miller und Kiliani, Kurz. Lehrb. d. Analyt. Chem., 4. Aufl., S. 586.



$C_8H_{12}O_4S_8$. Ber. C 26.37, H 8.29,
Gef. » 26.77, » 8.52.

Hexabromtrisulfid $C_6H_2S_3Br_6$.

30 g Tetraäthylhexasulfid werden in 300 g Chloroform gelöst und in der Kälte nach und nach in kleinen Portionen mit 192 g Brom, der auf 12 Wasserstoffatome berechneten Menge, vermischt. Die Reaction beginnt gleich zu Anfang, wobei merkliche Erwärmung stattfindet und Bromwasserstoff in Strömen entweicht. Die Wärmeentwicklung scheint günstigen Einfluss auf die Reaction zu üben und darf deshalb nicht durch Eiskühlung gehindert werden; denn Versuche, unter Eiskühlung zu operiren, ergaben geringere Ausbeute und unreineres Product. Nach ca. 10-stündigem Stehen ist die Hauptreaction beendigt, und es beginnt die Ausscheidung schwarzbrauner Flocken. Dieser Punkt ist der geeignetste Moment, mit der Einwirkung abzubauen. Man filtrirt schnell und schüttelt nun zur Entfernung überschüssigen Broms und Bromwasserstoffs wiederholt mit grossen Mengen Wasser aus. Nach und nach scheiden sich dabei Krystallnadeln aus, welche durch Zusatz von Alkohol vermehrt werden. Nun saugt man scharf ab und wäscht mit wenig Chloroform nach, wodurch die scharfriechenden Verunreinigungen, welche wohl Schwefelbromide enthalten, entfernt werden.

Der Rückstand ist ein Gemenge des Hexabromtrisulfids mit einer amorphen braunen Substanz, welches man durch wiederholtes Lösen in Chloroform und fractionirtes Füllen mit Alkohol trennt. Zuletzt wird das Hexabromtrisulfid aus Alkohol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt und stellt dann sehr voluminöse, lange, seidenglänzende, weisse Nadeln dar, welche in Wasser unlöslich sind, sich auch in siedendem Alkohol nur wenig (1:700) lösen, dagegen in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Aus 30 g des Sulfids erhält man von 35—38 g Hexabromtrisulfid.

$C_6H_2S_3Br_6$. Mol.-Gew. ber. 650, gef. 644 u. 647.

$C_6H_2S_3Br_6$. Ber. C 11.07, H 0.3, S 14.76, Br 73.84,
Gef. » 11.30, 11.19, » 0.75, 0.59, » 14.55, 14.69, » 73.60, 73.98.

Spaltungsversuche mit Alkalien.

Orthotrimethylester, $C_3H_3Br_3S_3 \cdot C(OCH_3)_3$.

Man löst 2 g Natrium in 300 ccm Methylalkohol (oder 5 g Kalilauge in derselben Menge des Lösungsmittels), suspendirt in dieser Lösung 10 g Hexabromtrisulfid und kocht unter Rückfluss bis zur klaren Lösung, was ungefähr 43 Minuten in Anspruch nimmt. Wenn nöthig, wird von einer kleinen Verunreinigung abfiltrirt. Aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisirt der Orthoester; eine kleine Menge desselben kann durch Versetzen der Mutterlauge mit Wasser

gewonnen werden. Beim Umkrystallisiren aus Methylalkohol muss man sich besonders davon überzeugen, dass das Lösungsmittel absolut säurefrei ist; ausserdem muss längeres Kochen vermieden werden, weil sonst Verseifung eintritt. Ist häufigeres Krystallisiren erforderlich, so thut man besser, in Chloroform zu lösen, mit Blutkohle zu entfärben und mit Alkohol zu füllen. Der Orthoester bildet tafelförmige Krystalle vom Schmp. 125—126° und verpufft bei höherem Erhitzen auf dem Platinblech unter Hinterlassung einer sehr voluminösen, sehr schwer verbrennlichen Kohle.

$C_9H_{12}O_3S_3Br_4$. Mol.-Gew. ber. 584, gef. 551.

$C_9H_{12}O_3S_3Br_4$.

Ber. C 18.49, H 2.05, Br 54.79, S 16.43.

Gef. » 18.71, 18.36, » 2.29, 1.88, » 54.75, 54.84, » 16.58, 16.15.

Versuche, Krystallalkohol im Orthoester nachzuweisen.

1 g Orthoester verlor selbst bei längerem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure nichts an Gewicht; ebenso nahm die Substanz auch im Trockenkasten bis auf 82° erhitzt nicht an Gewicht ab und über 82° erhitzt trat Zersetzung ein.

3 g Orthoester wurden in ca. 100 ccm Chloroform gelöst, $\frac{1}{4}$ Std. lang unter Ersatz des verdampfenden Chloroforms im Sieden erhalten und dann freiwilliger Verdunstung überlassen. Schmelzpunkt und Analyse erwiesen die Identität mit dem Ausgangsmaterial.

$C_9H_{12}O_3S_3Br_4$. Ber. C 18.49, H 2.05, Br 54.79, S 16.43.

Gef. » 18.84, » 2.00, » 55.07, » 16.20.

1 g Orthoester kochten wir längere Zeit mit Aethylalkohol, in der Hoffnung, dass in diesem Falle ein Molekül Aethylalkohol für den Krystallmethylalkohol eintreten sollte; die Krystalle, welche sich nach dem Erkalten ausschieden, erwiesen sich indessen durch Schmelzpunkt und Analyse als unveränderter Orthoester.

$C_9H_{12}O_3S_3Br_4$. Ber. C 18.49, H 2.05, Br 54.79, S 16.43.

Gef. » 18.43, » 2.12, » 55.17, » 16.08.

Monomethylester $C_7H_8O_2S_3Br_4 \cdot COOCH_3$.

10 g Orthoester werden in 200 ccm Methylalkohol gelöst, mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt und ca. $\frac{1}{4}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten scheiden sich kleine glänzende Krystallnadeln ab, die aus Methylalkohol umkrystallisirt werden, bei 146—147° schmelzen und wenig über den Schmelzpunkt erhitzt sich zersetzen.

$C_7H_8O_2S_3Br_4$. Mol.-Gew. ber. 588, gef. 540.

$C_7H_8O_2S_3Br_4$.

Ber. C 15.61, H 1.12, Br 59.48, S 17.84.

Gef. » 15.46, 15.79, » 1.52, 1.62, » 59.34, 59.52, » 17.62, 17.71.

Säure: $C_5H_3S_3Br_4.COOH$.

Die Säure kann dargestellt werden, erstens durch kurzes Erwärmen des Monomethylesters mit Natriumäthylat, zweitens durch längeres Kochen des Orthoesters mit Natriumäthylat und drittens durch sehr langes Kochen des Hexabromtrisulfids mit Cyankalium in methylalkoholischer Lösung. Die erste Methode ist weitaus die beste; man hört in diesem Falle mit dem Erwärmen auf, sobald klare Lösung eingetreten ist und ein secundäres Product in Form eines braunen Pulvers sich abzusecheiden beginnt. Nach dem Erkalten säuert man die Lösung an, fällt mit Wasser und filtrirt. Der Filterrückstand wird mit wenig Wasser gewaschen, aus Methylalkohol oder aus Wasser umkrystallisirt und bei niedriger Temperatur getrocknet, da sich die Substanz bei Temperaturerhöhung leicht zersetzt. So erhält man lange spitzige Nadeln, die sich bei langsamem Erhitzen schon bei 130° zu zersetzen beginnen, bei raschem Erhitzen bei 162° schmelzen und verpuffen.

Von den im Folgenden gegebenen Analysen sind die mit I bezeichneten mit einer nach der ersten Methode dargestellten Substanz, die mit II bezeichneten mit solcher, die nach der zweiten und die mit III bezeichneten mit solcher, die nach der dritten Methode dargestellt ist, angestellt.

$C_5H_3O_7S_3Br_4$.				
Ber. C	13.74,	H 0.76,	Br 61.06,	S 18.32.
I Gef. »	13.56, 13.29,	» 1.05, 0.97,	» 60.93, 60.99,	» 18.89, 18.22.
II »	—	—	61.02,	— 17.96. —
III »	» 14.02,	— 0.97,	— 61.04,	— 18.16. —

Ammoniumsalz der Säure $C_5H_3Br_4S_3.COONH_4$.

5 g reine Säure werden mit 400 g Wasser und überschüssigem Ammoniak bis zur klaren Lösung gekocht. Beim Erkalten scheiden sich feine Nadelchen ab, die, aus Wasser umkrystallisirt, zwischen 193° und 194° schmelzen. Das Ammoniumsalz ist ausserordentlich leicht in Aethylalkohol löslich und kann kaum durch Zusatz von Wasser daraus gefällt werden.

$C_5H_7O_7NS_3Br_4$.	Ber. C 13.31,	H 1.29,	Br. 59.15,	S 17.74,	N 2.58.
	Gef. » 13.52,	» 1.34,	» 59.37,	» 17.61,	» 2.46.

Monoäthylester, $C_5H_3Br_4S_3.COOC_2H_5$.

1 g metallisches Natrium wird in 150 ccm Aethylalkohol gelöst, in dieser Lösung 5 g Hexabromtrisulfid suspendirt und das Ganze unter Rückfluss bis zur klaren Lösung gekocht, dann mit wenig verdünnter Mineralsäure angesäuert, abermals einige Minuten erhitzt und dann mit Wasser gefällt. Zur Entfernung nebenbei ent-

standener Säure wird der Niederschlag mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Der Monoäthylester krystallisirt aus Alkohol in voluminösen Nadelbüscheln und schmilzt bei 115—116°.

$C_8H_8O_2S_3Br_4$. Mol.-Gew. ber. 552, gef. 546.

$C_{11}H_{12}O_2S_3Br_4$.

Ber. C 17.39, H 1.45, Br 57.97, S 17.39.

Gef. » 17.26, 17.25, » 1.46, 1.70, » 57.96, 57.86, » 17.53, 17.43.

Die Versuche, zu dem Triäthylester $C_{12}H_{14}O_2S_3Br_4$ zu gelangen, sind sämmtlich fehlgeschlagen, da stets nur Monoäthylester gebildet wurde:

Versuch: 5 g Hexabromtrisulfid wurden mit 200 g Aethylalkohol und entsprechender Menge Natriumäthylat unter Rückfluss bis zur klaren Lösung gekocht, was ungefähr in $\frac{1}{2}$ Std. ermöglicht ist. Die braune Lösung wird dann filtrirt und im Vacuum zur Trockne gebracht, mit Wasser zur Entfernung von freiem Alkali und Bromkalium gewaschen und bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 115—116°.

Beim 2. Versuch wurde wie beim ersten verfahren, das Endproduct aber nur einmal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analysen I entsprechen dem ersten Versuch, die II dem 2. Versuch.

Triäthylester. Ber. C 23.00, H 2.87, Br 51.12, S 15.83.

I Gef. » 17.07, » 1.47, » 57.91, » 17.67.

II » » — » — » 58.08, » 17.59.

Monoäthylester Ber. » 17.39, » 1.45, » 57.97, » 17.39.

Säure $C_8H_8Br_4S_3.COOH$ aus dem Aethylester.

5 g Monoäthylester werden in 100 ccm Alkohol, in welchem 0.22 g Natrium gelöst sind, bis zur eintretenden Trübung erwärmt; darauf wird die Lösung angesäuert und mit Wasser versetzt. Der dabei ausfallende käsige Niederschlag wird am besten aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Blutkohle umkrystallisirt. Die Säure ist identisch mit der aus dem Monomethylester erhaltenen. Sie schmilzt wie diese bei 162° und liefert das charakteristische Ammoniumsalz:

$C_8H_7O_2NS_3Br_4$. Ber. C 13.31, H 1.29, Br. 59.15, S 17.74,

Gef. » 13.52, » 1.16, » 59.19, » 17.74.

Freiburg i. Br., Januar 1901. Chem. Universitäts-Laboratorium der Medicinischen Facultät.

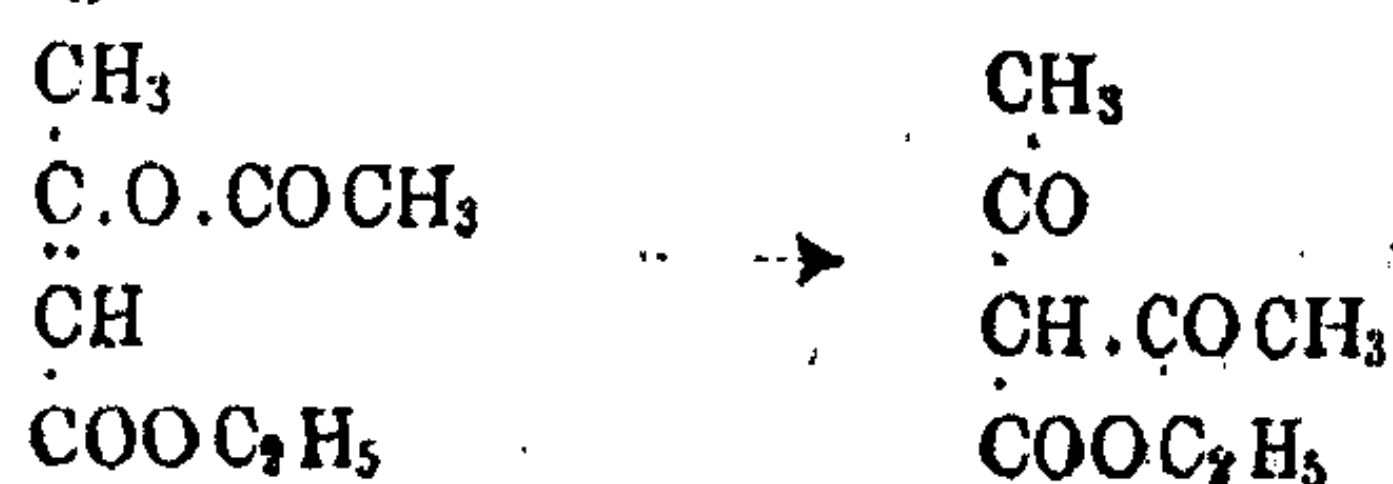
35. Wilhelm Wislicenus und Heinrich Körber: Ueber
intramolekulare Verschiebung von Acylgruppen.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 28. Januar.)

Im letzten Hefte dieser Berichte findet sich eine Mittheilung von L. Claisen und E. Haase¹⁾ über die Umlagerung der *O*-Acyl-derivate des Acetessigesters in die isomeren *C*-Acyl-derivate. Sie enthält die interessante Thatsache, dass der *O*-Acetylacetessigester (Acetoxy-crotonsäureester) in Berührung mit alkalischen Agentien sehr leicht in das Alkalisalz des Diacetessigesters übergeht. In der auf Seite 3782 gegebenen Gleichung erscheint der Vorgang als eine Réaction zwischen einem Molekül *O*-Acetylacetessigester und einem Molekül Kaliumacetessigester, wofür Letzterer allerdings nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein braucht, da er sich immer wieder zurückbildet.

Im Anschluss an frühere Versuche über Wanderung von Atomgruppen haben wir neuerdings nachgewiesen, dass die Verschiebung der Acetylgruppe vom Sauerstoff zum Kohlenstoff auch durch einfaches Erhitzen erfolgt:



Aus dem *O*-Acetylacetessigester z. B. konnten wir durch längeres Erhitzen auf 200° zwar nicht den Diacetessigester selbst, wohl aber, neben einer Anzahl anderer Producte, Acetylaceton erhalten. Letzteres wurde in Form seines charakteristischen Kupfersalzes isolirt.

Ist dieser Vorgang in Folge der Nothwendigkeit, höher zu erhitzen, auch weniger glatt als die Claisen'sche Umlagerung, so scheint er uns doch von Interesse, weshalb wir uns die Ausarbeitung und weitere Verfolgung der Reaction durch diese kurze Mittheilung vorbehalten möchten.

Nachschrift. Wie uns Hr. L. Claisen mittheilt, hat auch er einen ähnlichen Fall beim *O*-Benzoyl des Dibenzoylmethans beobachtet.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3778 [1900].

²⁾ W. Wislicenus und Goldschmidt, diese Berichte 33, 1468 [1900].

36. Otto Dimroth: Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen.

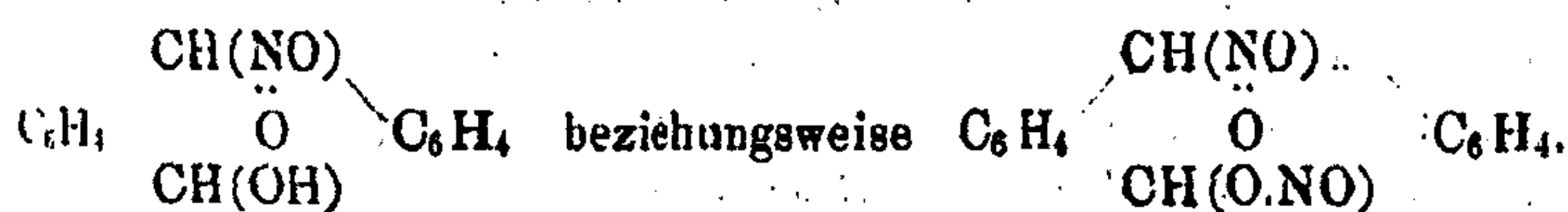
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

In dem eben erschienenen Heft dieser Berichte¹⁾ beweist J. Meisenheimer, dass dem von Liebermann und Lindemann²⁾ beschriebenen Nitrosoanthron die Strukturformel des Meso-Nitroanthracens zukommt, da es sich mit Zinnchlorür und Salzsäure zu dem von Goldmann³⁾ aus Anthranol erhaltenen Mesoanthramin reduciren lässt.

Diese Mittheilung deckt sich mit Beobachtungen, die ich vor kurzem bei Bearbeitung desselben Gebietes gemacht habe. Da ich mit Rücksicht auf die Publication von Meisenheimer meine noch nicht abgeschlossene Arbeit nicht weiter fortsetzen werde, möchte ich nur kurz die Resultate mittheilen, die ich bis jetzt erhalten habe und deren Publication ich der Abrundung halber verschoben hatte. Dieselben betreffen vor allem die Methode der Nitrirung des Anthracens.

Nach der Auffindung des Anthracens im Steinkohlentheer haben eine Zeit lang fast alle Forscher, welche über diesen Kohlenwasserstoff arbeiteten, auch versucht, Nitroverbindungen desselben herzustellen⁴⁾. Die üblichen Methoden der Nitrirung versagten jedoch; sie führten entweder zum Antrachinon oder bei energischerer Einwirkung zu Nitrosubstitutionsproducten des Antrachinons. In der Absicht, durch ein milderer Reagens das angestrebte Ziel zu erreichen, haben dann Liebermann und Lindemann⁵⁾ salpetrigsaure Dämpfe auf Anthracen, dass in Eisessig suspendirt war, einwirken lassen und gelangten so zu zwei interessanten Verbindungen, dem Salpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}.NO_3H$ und dem Untersalpetersäureanthracen, $C_{14}H_{10}.2NO_2$, denen sie allerdings mit Vorbehalt die Constitutionsformeln zuertheilten:



Wenn man diese Formeln so interpretirt, dass ein Stickstoffatom an Kohlenstoff gebunden ist, so entsprechen sie vollständig dem Verhalten der beiden Substanzen, eine Ansicht, zu der auch Meisen-

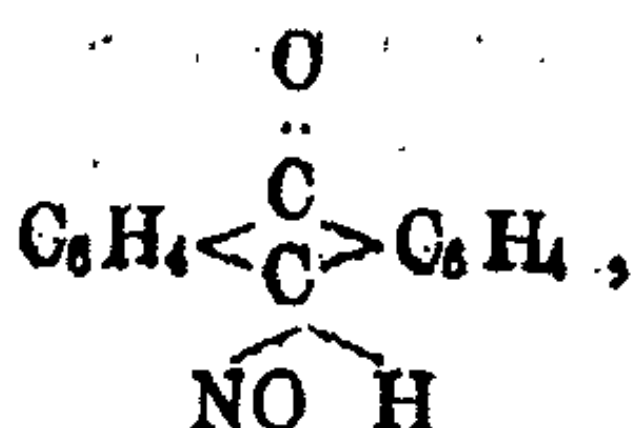
¹⁾ Diese Berichte 33, 3547 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 13, 1584 [1880].

³⁾ Diese Berichte 23, 2522 [1890].

⁴⁾ Anderson, Ann. d. Chem. 122, 301 [1862]; Fritsche, Zeitschr. Chem. 1867, 291; 1869, 114; E. Schmidt Journ. für prakt. Chem. 9, 245 [1874] u. andere.

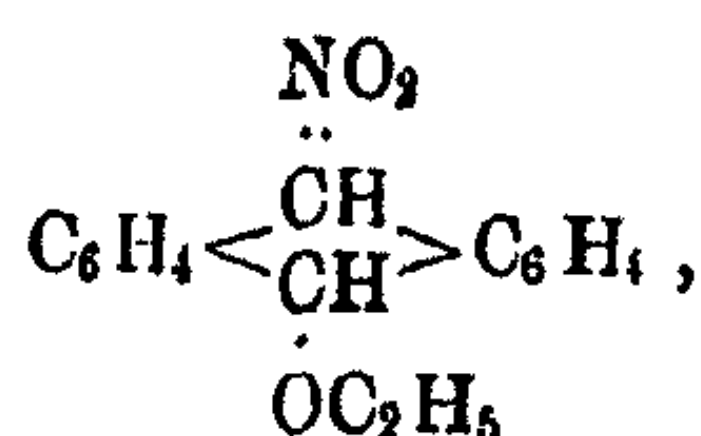
⁵⁾ Diese Berichte 13, 1585 [1880].

heimer gelangt ist. Das wichtigste der von Liebermann und Lindemann erhaltenen Umwandlungsproducte dieser beiden Körper ist die von ihnen als Nitrosoanthron,



bezeichnete Substanz, die, wie erwähnt, nichts anderes ist als Nitroanthracen. Dass Liebermann und Lindemann zu einer anderen Auffassung der Constitution dieses Körpers gelangt sind, lag daran, dass sie durch Reduction mit Zinn und Eisessig nicht das zu erwartende Anthramin erhielten, sondern unter Abspaltung von Ammoniak Anthracen und Anthracenhydrür¹⁾. Bei gelinder Reduction mit Zinn und Eisessig aber gelangten sie durch Addition von zwei Atomen Wasserstoff zu einer Nitrosohydraanthron genannten, alkalilöslichen Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, deren Constitution noch der Aufklärung bedarf.

Einen anderen Weg zur Darstellung des Nitroanthracens gab A. G. Perkin²⁾ an. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen in Gegenwart von Alkohol erhielt er das Anthracenäthylnitrat,



einen merkwürdigen Körper, der entstanden zu denken ist durch Addition von einem Molekül Aethylnitrat an Anthracen. Durch verschiedene Agentien, alkoholisches Ammoniak, Pyridin etc., geht er leicht über in Nitroanthracen. Bezüglich der Constitution des Letzteren schloss sich Perkin der Ansicht Liebermann's — Nitrosoanthron — an.

Die Erkenntniss, dass das vermeintliche Nitrosoanthron Nitroanthracen ist, zu der ich wie Meisenheimer durch die Reduction zu Mesanthramin gelangt war³⁾, veranlasste mich zu einigen Ver-

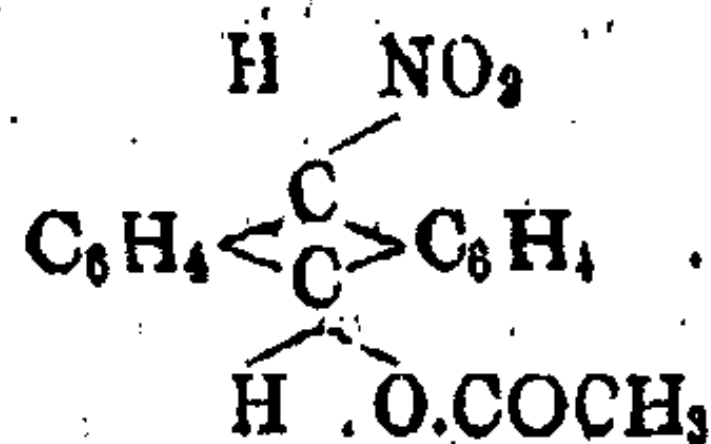
¹⁾ Es dürfte dies so zu erklären sein, dass primär entstandenes Mesanthramin weiter reducirt wurde zu Mesanthraminhydrür, welches sich nach Goldmann, loc. cit., bei Gegenwart von Salzsäure leicht spaltet in Ammoniak und Anthracen. Letzteres wurde dann partiell weiter reducirt zu Anthracenhydrür.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 637 [1891].

³⁾ Ich arbeitete unter ganz ähnlichen Bedingungen wie Meisenheimer mit Zinnchlorür und Salzsäure; auch durch Reduction mit Zinkstaub und Chlorammonium in verdünnt alkoholischer Lösung erhält man Anthramin.

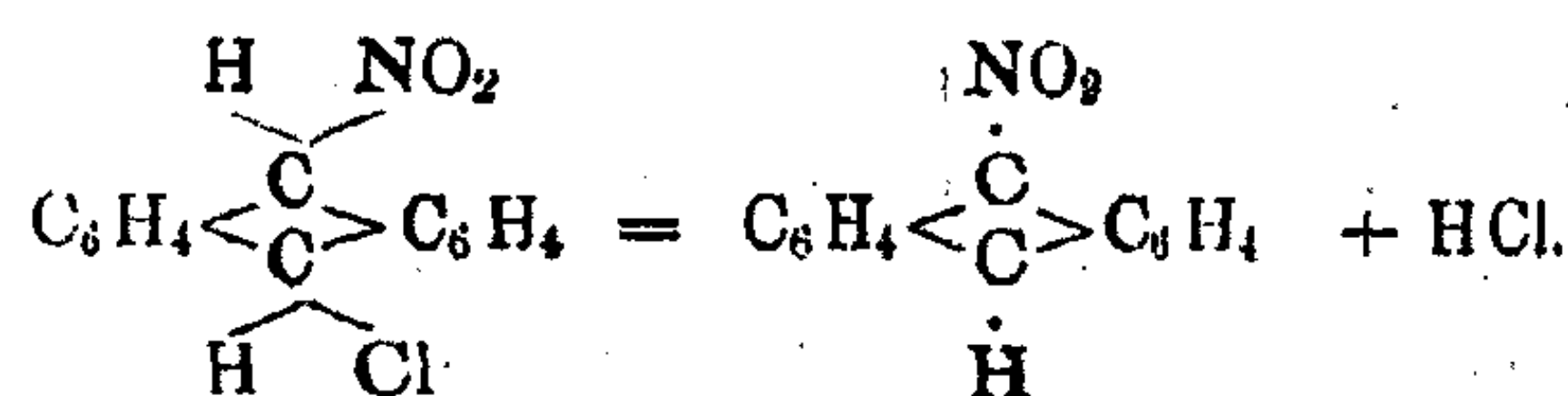
suchen über den zweckmässigsten Weg der Nitrirung des Anthracens. Recht vortheilhaft ist folgende Methode:

50 g sehr fein gepulvertes Anthracen werden in 200 ccm Eisessig suspendirt und dazu genau ein Mol.-Gew. Salpetersäure (20 ccm 63-procentiger Säure) gegeben, wobei man die Temperatur nicht über 30—35° steigen lässt. Unter Selbsterwärmung geht das Anthracen im Verlauf etwa einer Viertelstunde mit gelber Farbe völlig in Lösung. Diese enthält vermuthlich Anthracennitroacetat,



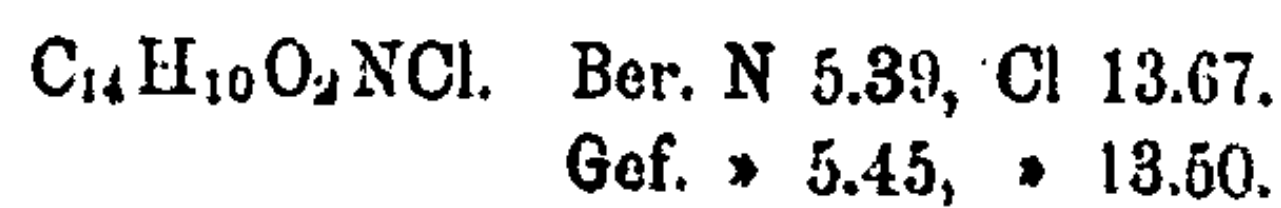
Durch Zusatz von Wasser scheidet sich eine gelbliche zähe Masse ab¹⁾, die beim Erwärmen mit verdünnter wässriger Natronlauge allmählich fest wird und in Nitroanthracen übergeht. Dabei entstehen jedoch alkalilösliche Nebenproducte.

Giebt man zu der Nitrirungs-Eisessiglösung ein Gemisch von 50 ccm rauchender Salzsäure und 50 ccm Eisessig unter Kühlung, so erstarrt in kurzem die Masse zu einem Krystallbrei von nahezu ganz reinem Anthracennitrochlorid, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)\text{Cl}$, das abgeseugt, mit Alkohol gewaschen und noch feucht mit verdünnter wässriger Natronlauge, erst in der Kälte, dann bei gelinder Wärme digerirt wird. Dabei färbt sich das ursprünglich rein weisse Krystallpulver rasch gelb, indem sich unter Abspaltung von Salzsäure Nitroanthracen bildet:



Durch einmalige Krystallisation aus Eisessig erhält man dieses ganz rein in derben gelben Prismen vom Schmp. 146°. Die Ausbeute übersteigt etwas die Menge des angewandten Anthracens.

Anthracennitrochlorid krystallisirt aus viel Benzol in farblosen, breiten Nadeln; aus Toluol, in welchem es leichter löslich ist, in compacteren Nadeln. In Alkohol löst es sich sehr schwer, etwas reichlicher in Chloroform. Durch Kochen mit Eisessig wird es zersetzt. Es schmilzt unscharf bei 163°, sintert aber schon etwas früher und färbt sich gelb.

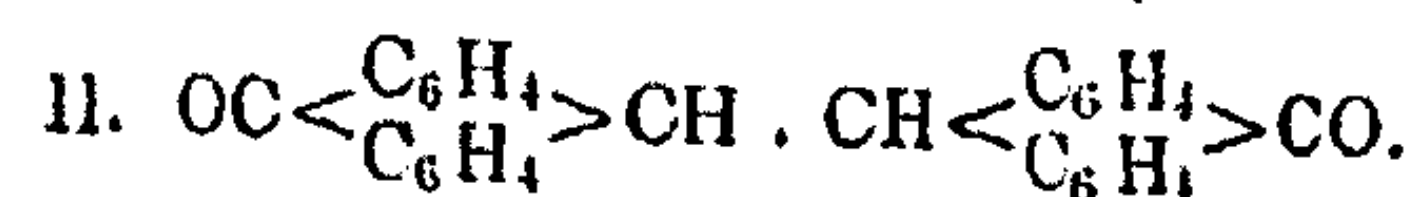
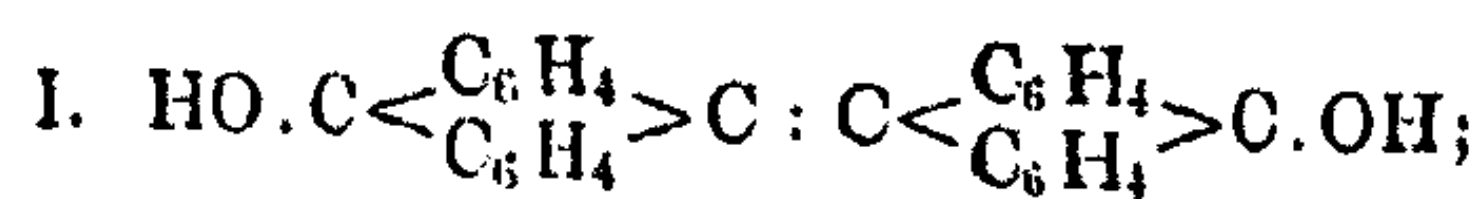


¹⁾ Krystallisationsversuche wurden bis jetzt nicht angestellt.

Aus der Nitrirungs-Eisessiglösung des Anthracens lässt sich auch Nitroanthracen gewinnen, wenn man sie mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt und längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen lässt oder kurz gelinde erwärmt. Doch entwickelt sich dabei stets etwas Stickoxyd, ein Zeichen anderweitiger Umsetzungen.

Lässt man die Lösung ohne Schwefelsäurezusatz einige Wochen stehen, so tritt völlige Zersetzung ein. Zuerst scheiden sich derbe weisse Krystalle aus, die sich in warmer verdünnter Natronlauge mit intensiv rother Farbe lösen, aus Benzol in weissen Nadeln krystallisiren und bei 135° schmelzen. Später krystallisirt, als Hauptproduct der Zersetzung, Anthrachinon aus.

Wieder eine andere Umsetzung geht vor sich, wenn die Nitrirungslösung auf Wasserbadtemperatur und schliesslich zum Sieden erhitzt wird. Unter lebhafter Entwicklung von reinem Stickoxyd bildet sich als weit überwiegendes Hauptproduct der Reaction eine stickstofffreie Substanz, die als Dianthranol (I) oder vielleicht richtiger als Dianthron (II) zu bezeichnen ist.



Sie ist in Eisessig schwer löslich und scheidet sich zum grössten Theil während des Kochens in Krystallen aus, die nach dem Waschen mit Alkohol schwach gelblich gefärbt sind. Aus der Mutterlauge erhält man noch mehr von derselben Substanz, verunreinigt durch einen gelben Farbstoff, der schwer zu entfernen ist. Man erhält den Körper rein durch Krystallisation aus Xylol in farblosen Prismen, die in Alkohol fast unlöslich, in Chloroform sehr leicht löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe leicht und wird durch Wasser wieder unverändert ausgefällt.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 87.04, H 4.66.
Gef. » 86.83, 86.94, » 4.64, 4.70.

Der Körper ist identisch mit einer von Orndorff und Bliss¹⁾ früher beschriebenen und mit der Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$ belegten Verbindung, die sie aus Anthranol in verschiedener Weise erhielten: entweder, indem sie es in Benzollösung dem Sonnenlicht aussetzten, oder in Xylollösung bei Luftzutritt längere Zeit kochten, oder schliesslich in wässrig-alkalischer Lösung mit Luft oxydirten. Durch Vergleich mit auf letzterem Wege dargestellter Substanz wurde die Identität festgestellt. Der Körper hat keinen scharfen und genau bestimmbaren Schmelzpunkt; Orndorff und Bliss geben ihn an als

¹⁾ Am. chem. Journ. 18, 455 [1896].

schwankend zwischen 246° und 255°. Nach meiner Beobachtung beginnen bei reinster Substanz, gleichviel auf welchem Wege dargestellt, schon bei 230–235° sich schwarz gefürbte Tropfen zu bilden.

Die beiden Autoren halten die Verbindung für ein Bimeres des Anthranols, das sich zu diesem ebenso verhalte, wie das Paranthracen zum Anthracen. Der Körper enthält jedoch zwei Atome Wasserstoff weniger, was ausser durch die analytischen Resultate, die wegen des relativ geringen Unterschieds weniger in das Gewicht fallen¹⁾, bewiesen wird dadurch, dass er aus dem Anthranol durch Oxydation entsteht.

Glatt erhält man ihn daraus nach folgendem Verfahren:

2 g Anthranol werden in siedendem Eisessig gelöst, dazu etwa 15 cem 10-procentiger wässriger Eisenchloridlösung zugegeben und kurze Zeit gekocht. Es schieden sich schon in der Hitze Krystalle der fast reinen Verbindung aus, die sich beim Erkalten noch vermehren. Die Ausbeute beträgt 1,9 g.

Demnach verhält sich der Körper zum Anthranol wie das (α - und β -) Dinaphtol zum Naphtol, aus dem jenes auf analogem Wege gewonnen wird²⁾.

Orndorff und Bliss haben nicht übersehen, dass zur Umwandlung des Anthranols in ihren neuen Körper Oxydation nothwendig ist: sie irrten sich jedoch darin, dass sie die Oxydation nur für eine Begleiterscheinung der Umwandlung hielten.

Die Formel des Dianthrone ziehe ich deswegen der Hydroxylformel vor, weil der Körper nicht Phenolcharakter hat und in wässriger Natronlauge auch in der Hitze unlöslich ist. Dagegen löst er sich besonders beim Erwärmen leicht in alkoholischer Kalilauge mit gelber Farbe. Hieraus und da, wie Orndorff und Bliss gezeigt haben, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180–190° eine Diacetylverbindung gebildet wird, kann man schliessen, dass unter Umständen auch die Enolform existenzfähig sein kann.

¹⁾ Für $C_{28}H_{20}O_2$ berechnet: C 86.59, H 5.15. Auch die von Orndorff und Bliss erhaltenen Zahlen stimmen besser auf die wasserstoffärmere Formel.

²⁾ Dianin, diese Berichte 6, 1252 [1873]. Orndorff und Bliss gebrauchen für die Verbindung $C_{28}H_{20}O_2$ als für das Bimere des Anthranols den Namen Dianthranol; diese Bezeichnung passt jedoch nach der Analogie von Diphenol und Dinaphtol besser für die Verbindung $C_{28}H_{18}O_2$.

37. Alex Naumann und Wilh. Müller: Regelmässigkeiten beim Destilliren verdünnter wässriger Phenollösungen.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Untersuchungen über Hydrolyse wässriger Natriumphenolatlösungen nach dem Destillationsverfahren setzten voraus die Kenntniss des Abhängigkeitsverhältnisses der Phenolgehalte der Destillate von dem Gehalt der theilweise abdestillirten Lösungen an freiem Phenol. Es war vor auszusehen, dass die Grössenverhältnisse der Beobachtungswerte sich möglichst einfach gestalten mussten durch Constanthaltung des Lösungsvolums während der Destillation durch nachtropfendes Lösungsmittel. Deshalb wurde folgendes Versuchsverfahren eingeschlagen. Von wässrigen Lösungen verschiedener Mengen von Phenol zu 500 ccm wurden je 100 ccm abdestillirt in eine von einem Kühler umfasste Bürette, welche eine geeignete Theilung besass. Dabei wurde das Volum der 500 ccm Lösung im Destillirkolben, der ein Liter fasste, während des Siedens beständig auf 500 ccm erhalten durch aus einem Scheidetrichter auf die Flüssigkeitsoberfläche nachtropfendes Wasser. Ferner reichte ein Trichterrohr bis auf die Nähe des Bodens des Siedegefässes. In ihm erhob sich die Lösung durch Capillaranziehung. Daher konnte mittels eingeritzter Marken die Beständigkeit des Lösungsvolums überwacht und geregelt werden. Liess man den Gummischlauch, mit welchem auf diesem Rohr der Trichter angefügt war, umknicken, so trat die Luft aus dem oberen Theil des Trichterrohres in Blasen in den Destillirkolben und bewirkte ein gleichmässiges Sieden ohne störendes Stossen. Bei jeder Destillation wurde der Barometerstand, die Temperatur der siedenden Lösung und die Temperatur des Dampfraums beobachtet. Erfahrungsgemäss verursachten kleine Schwankungen des Barometerstandes und der Temperatur keine wesentlichen Abweichungen. Zur Einhaltung möglichst gleichmässiger Versuchsbedingungen wurde die Destillation so geleitet, dass je 100 ccm in nahezu gleicher Zeit, einer guten halben Stunde, übergingen. Die Bestimmungen des Phenols wurden nach dem üblichen maassanalytischen Verfahren vorgenommen durch Ueberführung in Tribomphenol und Ermittlung des überschüssigen Broms mittels Kaliumjodid und Natriumthiosulfat.

Die Versuchsergebnisse der Destillation von wässrigen Phenollösungen bei beständig auf 500 ccm erhaltenem Lösungsvolum sind durch zwei Versuchsreihen veranschaulicht, deren Werthe in nachfolgender Tabelle zusammengestellt sind. In der Versuchsreihe I stieg das Barometer von anfänglich 759 mm auf 760.5 mm; die Temperatur betrug im Flüssigkeitsraum 101°, im Dampfraum 100°; die Destillationsdauer für je 100 ccm schwankte zwischen 30 und 35

Minuten. Bei der Versuchsreihe II war der Barometerstand 760,5 mm, die Temperatur des Flüssigkeitsraums 101°, des Dampfraums 100°, die Destillationszeit für je 100 ccm schwankte zwischen 29 und 31 Minuten. In der ersten Spalte stehen die Anfangsphenolgehalte l der destillirten Lösungen von ständig 500 ccm, in der zweiten die Phenolgehalte d der aufeinander folgenden Destillate von je 100 ccm. In der dritten Spalte ist das hieraus berechnete Verhältniss $\frac{d}{l}$, der in je 100 ccm der Destillate enthaltenen Phenolmenge zu der jeweiligen anfänglichen Phenolmenge in 500 ccm der destillirten Lösung, aufgeführt. In der vierten Spalte sind die Quotienten $\frac{l_2}{l_1}, \frac{l_3}{l_2}, \frac{l_4}{l_3} \dots$ des Phenolgehalts der Lösungen durch denjenigen der nächstvorhergehenden Lösung beigefügt worden.

Versuchsnummer	Phenolgehalt		Quotient $\frac{d}{l}$	Quotient $\frac{l_2}{l_1}, \frac{l_3}{l_2} \dots$	
	der Lösung l	des Destillats d			
Versuchsreihe I	1	0.025 Mol. = 2.3515 g	0.790 g	0.335	
	2	2.3515 - 0.790 = 1.5615 »	0.528 »	0.335	0.664
	3	1.5615 - 0.523 = 1.0385 »	0.3594 »	0.346	0.665
	4	1.0385 - 0.3594 = 0.6791 »	0.2225 »	0.328	0.654
	5	0.6791 - 0.2225 = 0.4566 »	0.1484 »	0.325	0.672
	6	0.4566 - 0.1484 = 0.3082 »			0.673
Versuchsreihe II	1	0.005 Mol. = 0.4703 g	0.1616 »	0.344	
	2	0.4703 - 0.1616 = 0.3087 »	0.1018 »	0.330	0.656
	3	0.3087 - 0.1018 = 0.2069 »	0.0704 »	0.340	0.670
	4	0.2069 - 0.0704 = 0.1365 »	0.0459 »	0.336	0.660
	5	0.1365 - 0.0459 = 0.0906 »	0.0302 »	0.338	0.664
	6	0.0906 - 0.0302 = 0.0604 »	0.0200 »	0.333	0.667
	7	0.0604 - 0.0200 = 0.0404 »	0.0133 »	0.329	0.669
	8	0.0404 - 0.0133 = 0.0271 »	0.0089 »	0.328	0.671
	9	0.0271 - 0.0089 = 0.0182 »	0.0062 »	0.341	0.672
	10	0.0182 - 0.0062 = 0.0120 »	0.0045 »	(0.375)	0.659
	11	0.0120 - 0.0045 = 0.0075 »	0.0027 »	(0.360)	
	12	0.0075 - 0.0027 = 0.0048 »	0.0019 »	(0.396)	
Mittelwerth aus 5 + 9 = 14 Bestimmungen:				0.3345	0.665

Eine vergleichende Betrachtung der Verhältnisszahlen $\frac{d}{l}$ erweist offenbar die Proportionalität der Phenolgehalte der Destillate mit den Phenolgehalten der destillirten Lösungen, deren concentrirteste 0.025 Mol. = 2.3515 g in 500 ccm oder 0.5 Mol. = 4.703 g im Liter enthält. In der zweiten Versuchsreihe mit sehr verdünnten Lösungen zeigt sich eine gute Uebereinstimmung der Werthe $\frac{d}{l}$ noch beim neunten Destillat, bei einer Concentration von 0.0182 g Phenol in 500 ccm Lösung oder von 0.0364 = nahezu 0.0004 Mol. Phenol im

Liter wässriger Lösung. Für noch verdünntere Lösungen fallen die unvermeidlichen Versuchsfehler bei der Bestimmung äusserst geringer Phenolmengen zu sehr in das Gewicht, um das unzweifelhaft weiter fortbestehende constante Verhältniss der Phenolgehalte von Destillat und Lösung hervortreten zu lassen. Es sind deshalb die drei letzten eingeklammerten Werthe nicht mit in Rechnung gezogen worden.

Als Mittelwerth Q der Verhältnisszahlen $\frac{d}{l}$ ergibt sich demnach aus vierzehn Einzelwerthen zweier Versuchsreihen:

$$Q = \frac{\text{Phenolgehalt von 100 ccm Destillat}}{\text{Anfangsphenolgehalt von 500 ccm Lösung}} = 0,3345.$$

Diese Verhältnisszahl Q — bei deren Berechnung als Divisor der anfängliche Phenolgehalt der Lösung eingesetzt wurde, während doch der Phenolgehalt während des Abdestillirens von 100 ccm allmählich abnahm um den Betrag der überdestillirten Phenolmenge — lässt sich mit grösserer Sicherheit ableiten unter Zugrundelegung folgender Betrachtung. Hält man, wie es bei den Versuchen geschehen ist, das Lösungsvolum bei der Destillation durch nachtropfendes Wasser fortwährend unverändert und destillirt man ferner nach einander je gleiche Volume ab, so müssen bei der nach den mitgetheilten Beobachtungen unzweifelhaft bestehenden Constanz von Q einerseits die Phenolgehalte der Destillate und andererseits auch die Phenolgehalte der Lösungen je eine abnehmende unendliche geometrische Reihe bilden, deren Quotient $q = 1 - Q$ ist. Es lassen sich diese Beziehungen anschaulich nachweisen durch die Entwicklung der ersten Glieder der beiden geometrischen Reihen, welche für jede Versuchsreihe einerseits die auf einander folgenden Phenolgehalte der destillirten Lösungen und andererseits die auf einander folgenden Phenolgehalte der Destillate angeben. Setzt man den Phenolgehalt der ersten Lösung = s , so hat man:

Phenolgehalte der auf einander folgenden Lösungen (von 500 ccm)	Destillate (von 100 ccm)
1. s	1. sQ
2. $s - sQ = s(1 - Q)$	2. $s(1 - Q)Q = sQ(1 - Q)$
3. $s(1 - Q) - sQ(1 - Q) = s(1 - Q)(1 - Q) = s(1 - Q)^2$	3. $s(1 - Q)^2Q = sQ(1 - Q)^2$
allgemein:	
n) $s(1 - Q)^{n-1}$	n) $sQ(1 - Q)^{n-1}$
	Summe aller Glieder der unendlichen geometrischen Reihe = s .

Hiernach lässt sich der Werth von $1 - Q$ ermitteln durch Division des Phenolgehalts einer durch Abdestilliren von 100 ccm erhaltenen Lösung durch den Phenolgehalt der nächst vorhergehenden

Lösung. Aus den beiden vorliegenden Versuchsreihen sind diese Werthe von $\frac{l_2}{l_1}, \frac{l_3}{l_2}, \frac{l_4}{l_3} \dots$ aus den Beobachtungswerthen abgeleitet und in die letzte Spalte obiger Tabelle eingetragen worden. Aus diesen Einzelwerthen, deren gute Uebereinstimmung für die Genauigkeit des Versuchsverfahrens spricht, berechnet sich der Mittelwerth $1 - Q = 0.665^1$). Hiernach ist

$$Q = 1 - 0.665 = 0.335 \text{ oder rund } = \frac{1}{3}.$$

Dieser Werth steht in fast auffallend gutem Einklange mit dem Mittelwerth $Q = 0.3346$ der aus den Beobachtungsergebnissen unmittelbar abgeleiteten Quotienten $\frac{d}{l}$ der vorletzten Spalte obiger Tabelle.

Unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen ist also der Phenolgehalt von 100 ccm Destillat stets ein Drittel von dem Anfangsphenolgehalt der ständigen 500 ccm Lösung.

Die gefundenen Regelmässigkeiten konnten sich nur ergeben, wenn die Phenolconcentration im Dampf, aus dem ja das Destillat sich bildet, stets proportional war dem jeweiligen Phenolgehalt der Lösung; oder in moderner Ausdrucksweise, wenn das Verhältniss der Phenolconcentration der Dampfphase zur Phenolconcentration der Flüssigkeitsphase keine eständige Grösse, eine Constante, war. Wie gross ist nun diese gemäss den erhaltenen Versuchswerthen?

Der anfängliche Phenolgehalt a von 500 ccm, durch nachtropfendes Wasser auf gleichem Volum erhaltener Lösung sinkt durch das Ueberdestilliren von 100 ccm, welche $\frac{a}{3}$ Phenol mitführen,

auf $\frac{2a}{3}$. Der mittlere Phenolgehalt der Lösung ist also $\frac{a + \frac{2a}{3}}{2} = \frac{5a}{6}$, daher die mittlere Concentration als der mittlere Phenolgehalt von 1 ccm Lösung $c_1 = \frac{5a}{6 \cdot 500} = \frac{a}{600}$. Die Concen-

¹ Selbstverständlich hätte man in gleicher Weise auch die Phenolgehalte der Destillate benutzen können für die Berechnung von $1 - Q$. Es wäre dies aber weniger zweckmässig gewesen. Die Phenolgehalte der Lösungen stellen durchweg grössere Werthe dar als die Phenolgehalte der Destillate. Die unvermeidlichen Versuchsfehler üben also einen weit geringeren Einfluss auf die Einzelwerthe der Quotienten $\frac{l_2}{l_1}, \frac{l_3}{l_2} \dots$ die dementsprechend viel kleinere Schwankungen zeigen als die Quotienten $\frac{d_2}{d_1}, \frac{d_3}{d_2} \dots$ der Phenolgehalte der Destillate

tration des Destillats von 100 ccm ist $ca = 3,100^a$. Folglich ist die Concentration des Destillats doppelt so gross als die mittlere Concentration der Lösung. Weil aber die Concentrationen sowohl der Destillate als auch der Lösungen nach gleichem Gesetze abnehmen (vgl. S. 226), so ist bei 100° und 760 mm Druck die Concentration des Phenols im Dampfraum stets doppelt so gross als im Flüssigkeitsraum.

Das vorstehend geschilderte Verfahren wurde auch auf Lösungen von Natriumphenolat angewandt zur Erforschung der Hydrolyse auf Grund des festgestellten Verhältnisses der überdestillirenden Phenolmenge zur Menge des freien Phenols in der Lösung. Die zahlreichen Versuchsergebnisse lassen durchgreifende regelmässige Beziehungen hervortreten, machen aber für ihre eingehendere Deutung noch die weitere Ermittlung des Einflusses beigelöster Fremdkörper erwünscht. Deshalb soll ihre Mittheilung an diesem Orte vorläufig verschoben bleiben.

Giessen, 26. Januar 1901.

38. Eug. Bamberger und Adolf Rising:
Ueber die Einwirkung von *p*-Toluolsulfinsäure auf Nitrosobenzol.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Aus einer früheren Mittheilung über die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Nitrosoaryle¹⁾ ist ersichtlich, aus welchem Grund wir die im Titel bezeichnete Reaction zum Gegenstand der Untersuchung gemacht haben; dass wir unter den Sulfinsäuren gerade diejenige des Toluols wählten, hat seine Ursache darin, dass sie käuflich (unter dem Namen Afral) zu beziehen ist.

Aus der Einwirkung dieser Säure auf Nitrosobenzol gingen folgende Substanzen hervor:

1. Paraamidophenol,
2. Anilin,
3. β -Tolylsulfonyl- β -Phenylhydroxylamin. $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_2 \cdot C_7H_7 \end{matrix}$

¹⁾ Diese Berichte 32, 215 [1899].

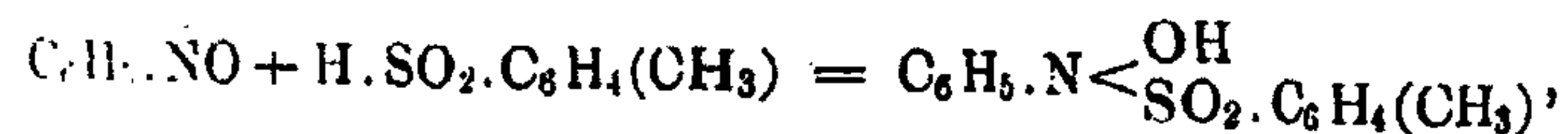
1. Paratolylsulfonsäure-*p*-Amidophenylester, $C_6H_4(CH_3).SO_2.O.C_6H_4.NH_2$,
2. *p*-Tolylsulfonsäure (als Salz der Basen 1, 2, 4),
3. Tolyldisulfoxyd, $C_7H_7.SO_2.S.C_7H_7$ (sehr wenig),
4. Sirohgelbe Krystalle, Schmp. 161—162°, von neutralem Charakter, anscheinend ein Azoxykörper (äusserst wenig).

Wir haben den Vorgang in Alkohol, in Eisessig und in Chloroform studirt; ohne diese Variation des Lösungsmittels wäre die Isolirung bezw. Aufklärung sämtlicher Einwirkungsproducte sehr schwierig gewesen, denn trotz des qualitativ gleichartigen Reactionsverlaufs zeigten sich die quantitativen Verhältnisse in hohem Maasse von der Natur des Mediums abhängig, in welchem sich der Vorgang abspielt. Wir werden übrigens von unseren verschiedenen Versuchen nur einen (nämlich den in Alkohol ausgeführten) genau beschreiben und uns im Uebrigen auf schematische Uebersichten, sowie auf Angaben über die Beziehung zwischen den Ausbeuten und der chemischen Natur des Lösungsmittels beschränken.

Bei der bekannten Reductionseigenschaft der Sulfinsäuren bedarf die Entstehung der Körper 1) und 2) (Anilin und Amidophenol) einerseits und 5) (Tolylsulfonsäure) andererseits keiner Erörterung; immerhin verdient es bemerkt zu werden, dass die Umlagerung des sicherlich primär erzeugten Phenylhydroxylamins in Amidophenol hier bei gewöhnlicher Temperatur in ganz kurzer¹⁾ Zeit vor sich geht, obwohl die an dem Process betheiligte Sulfin- resp. Sulfon-Säure in einem nicht oder doch nur mangelhaft ionisirenden Lösungsmittel wirkt.

Das Paraamidophenol fanden wir zum Theil als solches, zum Theil als *p*-Toluolsulfonat auf — Letzteres in Form prächtiger Blättchen vom Schmp. 245°. Dass diese thatsächlich das bezeichnete Salz darstellen, wurde nicht nur analytisch, sondern auch durch die Synthese aus den Componenten bewiesen.

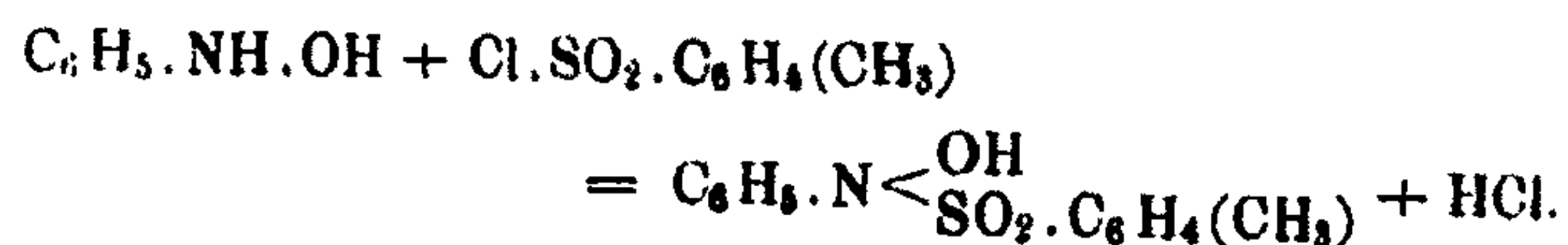
Die unter 3) aufgeführte Substanz entsteht im Sinne der Gleichung:



ist also als β -Paratolylsulfonyl- β -Phenylhydroxylamin anzusprechen; das ergibt sich — abgesehen vom Resultat der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung — aus ihrer Acidität, aus ihrem Verhalten gegen Aetzkalkalien, welches sie augenblicklich in Nitrosobenzol und Tolylsulfinsäure zerlegt, und vor allem aus der Synthese, welche mittels

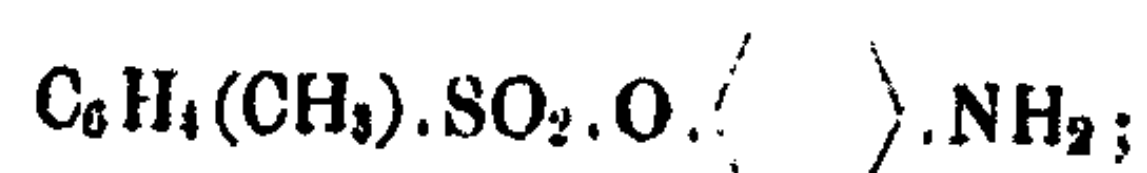
¹⁾ Die Umlagerung des Phenylhydroxylamins (5 g) in Amidophenol durch verdünnte Schwefelsäure erfordert bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen.

Phenylhydroxylamin und *p*-Tolylsulfonsäurechlorid ¹⁾ bewerkstelligt wurde:

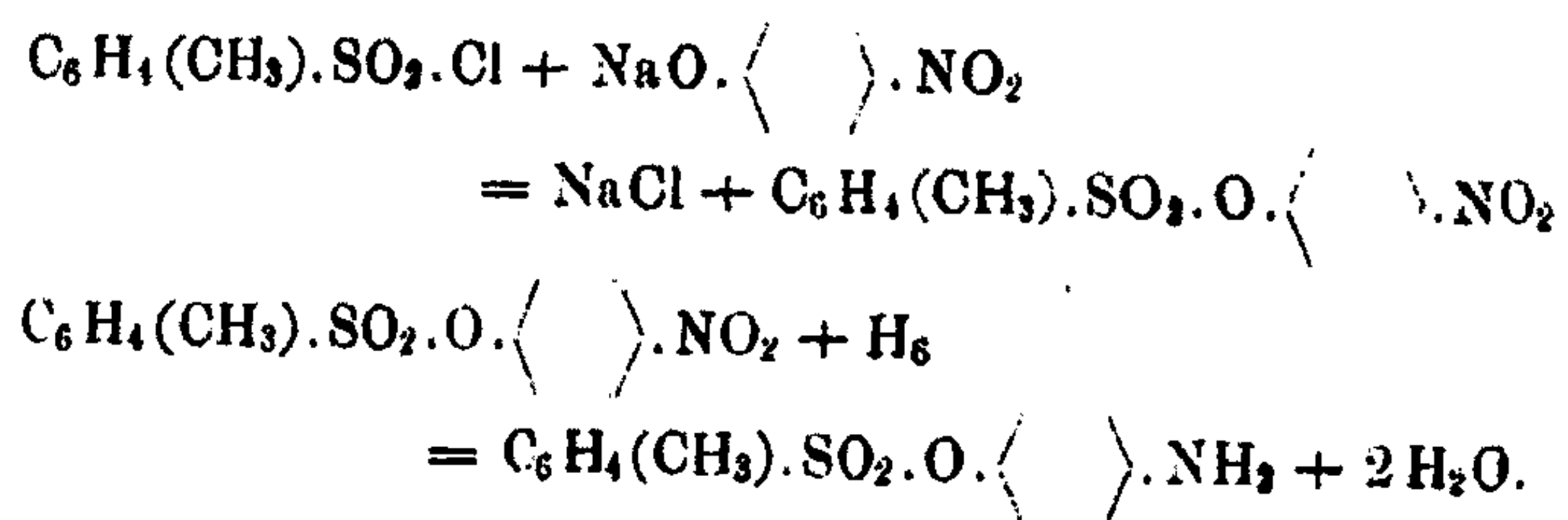


Der Körper erwies sich identisch mit einem von Bretschneider²⁾ aus Phenylhydroxylamin und *p*-Tolylsulfinsäure erhaltenen Präparat, dem der Entdecker ebenfalls obige Structurformel als »wahrscheinlich« zugewiesen hat. Das Wesen der Bretschneider'schen Synthese ist in der nachfolgenden Mittheilung beleuchtet.

Substanz 4) — isomer mit der eben abgehandelten — kann nichts anderes sein als der *p* Amidophenylester der *p*-Tolylsulfonsäure;



denn sie lässt sich durch Erhitzen mit Salzsäure in die genannte Sulfonsäure und *p*-Amidophenol hydrolytisch zerlegen und ferner durch Wechselwirkung zwischen Toluolsulfonchlorid und *p*-Nitrophenolnatrium und nachfolgende Reduction des hierbei entstehenden Nitrophenylesters synthetisch darstellen:

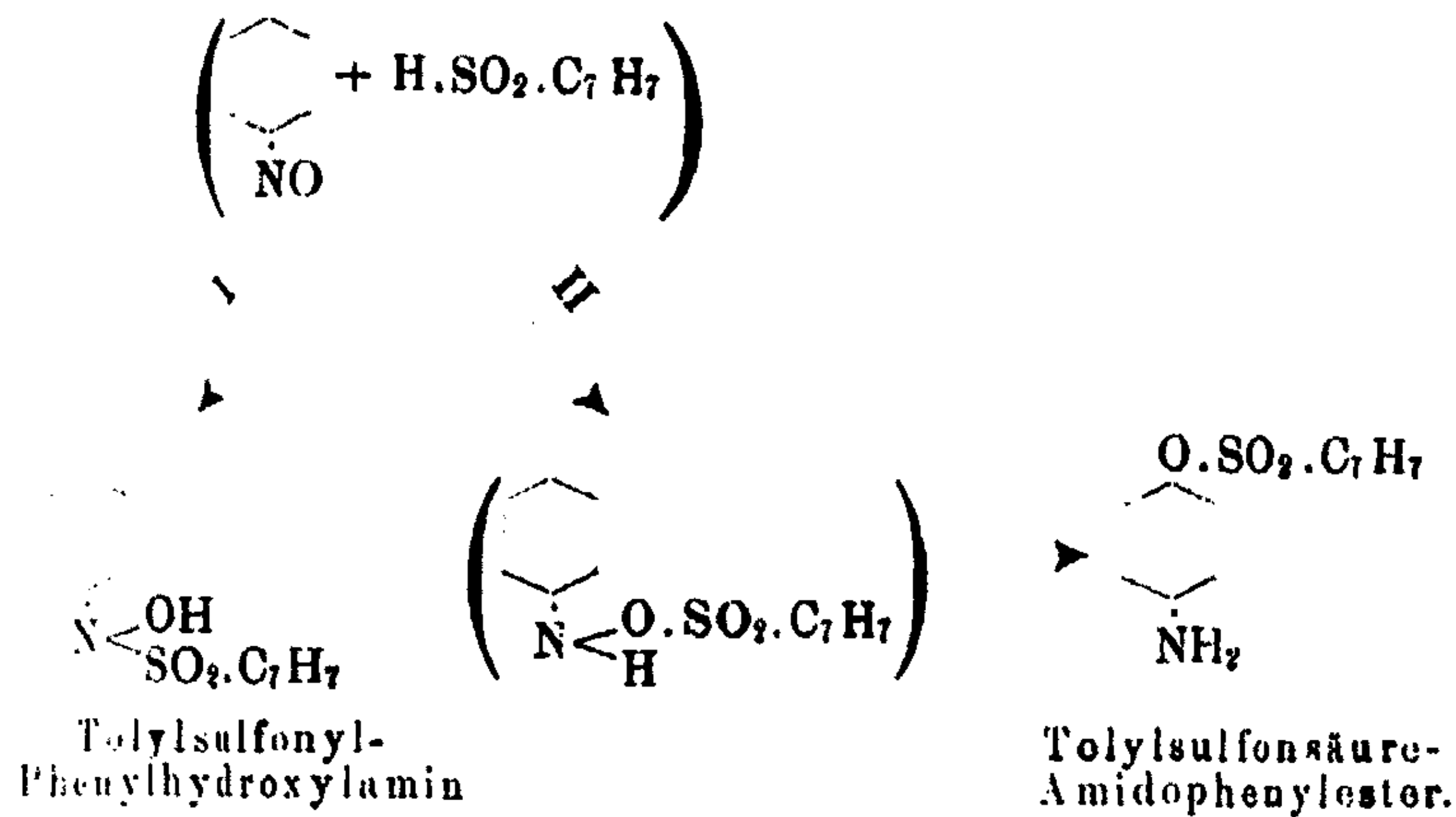


Wie aber bildet sich die Base bei der Einwirkung von Toluolsulfinsäure auf Nitrosobenzol? Keinesfalls auf dem Wege der Esterificirung aus den zwei anderen, bereits erwähnten Producten dieser Reaction, aus dem Amidophenol und der Toluolsulfonsäure, denn, wie besondere Versuche lehrten, reagiren dieselben nicht unter Esterbildung miteinander — wenigstens nicht unter den hier in Betracht kommenden Bedingungen. Jene Base ist daher wahrscheinlich das Umwandelungsproduct einer Substanz, welche — gerade wie das bereits

¹⁾ Säurechloride acyliren Phenylhydroxylamin zunächst am Stickstoffatom: vgl. Dissertation von Blaskopf. Ueber die Constitution dieses Tolylsulfonylphenylhydroxylamins vgl. die folgende Mittheilung.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 55, 302.

besprochene Tolylsulfonylphenylhydroxylamin — durch directe Vereinigung von Nitrosobenzol und *p*-Tolylsulfinsäure erzeugt wird:



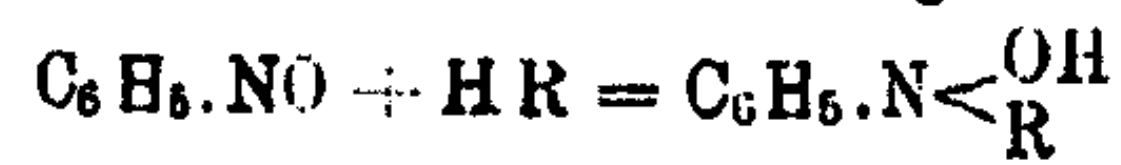
Im Gegensatz zu dem Additionsproduct I, das sich in beträchtlicher Menge vorfindet, scheint das Isomere II unter den obwaltenden Versuchsbedingungen nicht existenzfähig zu sein, sondern sich spontan in den Amidophenylester umzulagern¹⁾.

Das unter 6) angeführte Tolyldisulfoxyd, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, ist ein bekanntes Zersetzungsproduct²⁾ der Tolylsulfinsäure und dürfte als solches auch bei der vorliegenden Reaction entstanden sein.

Die an letzter Stelle erwähnten »strohgelben Krystalle vom Schmp. 161–162°« lagen in zu geringer Menge vor, als dass man ihrer Natur hätte näher treten können; sie machen den Eindruck eines Azoxykörpers.

Nach dem Vorhergehenden lässt sich die gesammte, zwischen

¹⁾ Dass Nitrosobenzol im Sinne der Gleichung



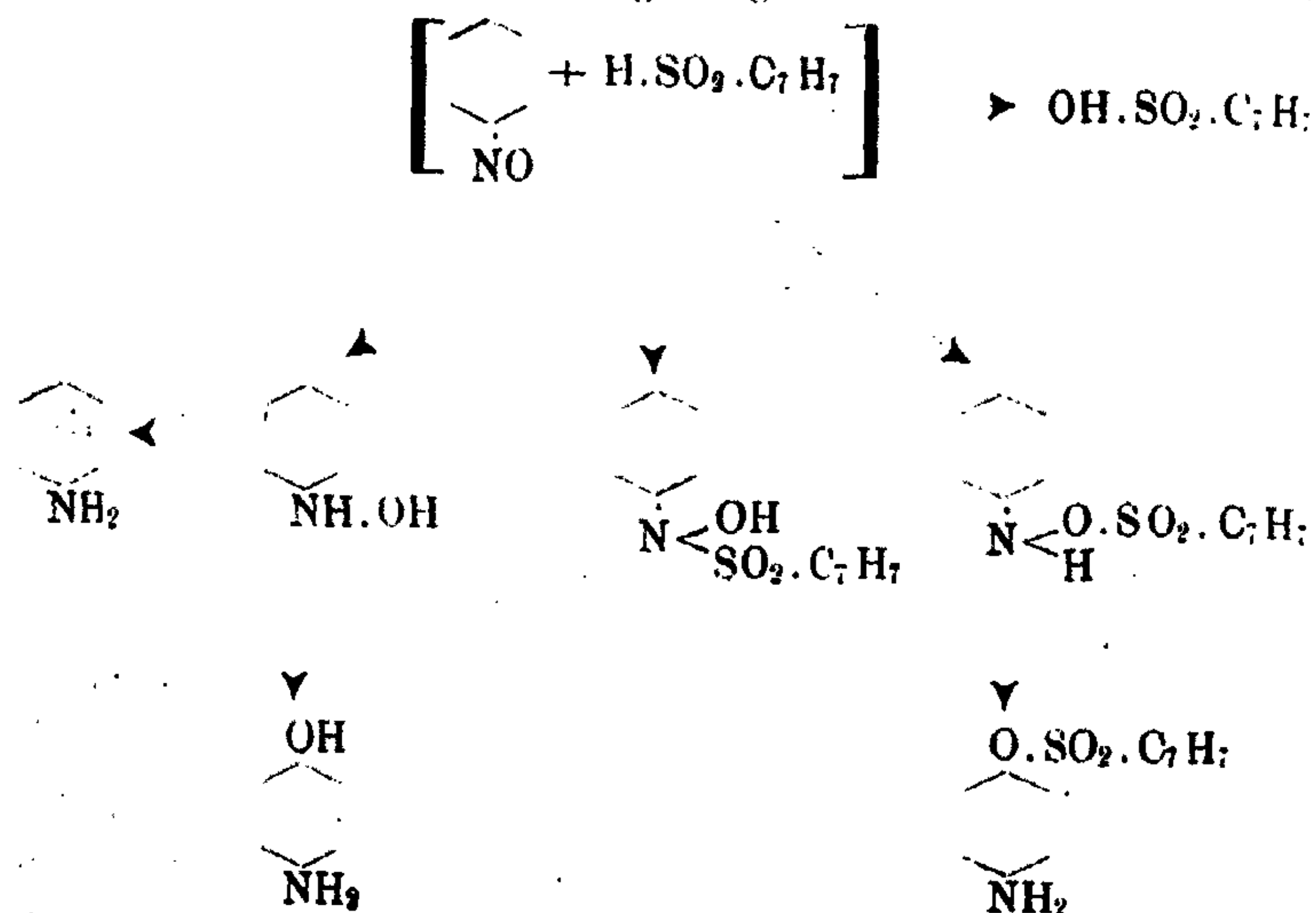
reactiren kann, ist aus früheren Mittheilungen (diese Berichte 31, 1513 [1898]; 32, 210 und 1888 [1899]) bekannt; ich erinnere an $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{Br} \end{array}$, welche sich spontan in die halogenirten Hydroxylamine

Hal. umlagern, an die durch Schwefelsäure herbeigeführte Polymeri-

sation zu $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}) \end{array}$, an die Vereinigung mit Formaldehyd zu Formylphenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CHO} \end{array}$.

²⁾ Otto und Gruber, Ann. d. Chem. 145, 14 [1868].

Nitrosobenzol und Paratolylsulfinsäure stattfindende Reaction durch folgendes Schema zur Darstellung bringen:



Es verdient bemerkt zu werden, dass sich das Nitrosobenzol gegenüber der Sulfinsäure principiell verschieden vom Nitrosodimethylanilin verhält, welches letzteres, wie man aus Hinsberg's Untersuchungen¹⁾ weiss, bei der Reaction mit Sulfinsäuren seinen chinoiden Charakter bethätigt.

Experimenteller Theil.

Nachdem einige Vorversuche gezeigt hatten, dass das vortheilhafteste Mengenverhältniss 1 Mol. Nitrosobenzol : 2 Mol. Sulfinsäure ist, gestaltete sich die Ausführung folgendermaassen:

5.5 g des Ersteren, gelöst in 60 ccm Alkohol, wurden allmählich einer Lösung von 16 g Paratolylsulfinsäure in der gleichen Menge Alkohol hinzugefügt; ein Strahl kalten Wassers mässigte die dabei auftretende Selbsterwärmung. Nach zweistündigem Stehen setzte man reichlich Wasser zu der nunmehr braungelb gefärbten Flüssigkeit, wobei zunächst eine ölige, dann eine krystallinische Ausscheidung erfolgte; erstere wurde durch Abkühlung ebenfalls zum Erstarren gebracht und mit den Krystallen vereinigt (I); das Filtrat heisse II.

I (9 g), des Oefteren mit Ligroin ausgekocht, bis beim Erkalten nichts mehr ausfiel, hinterliess einen Rückstand C. Die vereinigten Ligroinfiltrate setzten, nach mässigem Einengen abgekühlt, Krystalle A ab, deren Mutterlauge weiter unten als B behandelt wird.

Die kochende alkoholische Lösung von A lieferte beim Erkalten eine sehr geringe Menge strohgelber Nadeln, deren Schmelzpunkt durch wiederholtes Umkrystallisiren auf 161—162° gebracht werden

¹⁾ Diese Berichte 27. 325⁹ [1894].

konnte. Die gegenüber Säuren und Alkalien indifferente, sehr beständige Substanz ist der vorher erwähnte »Azoxykörper?«. Aus dem Filtrat schossen nach entsprechender Concentration dicke, amethystfarbige Prismen an, welche beim Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol farblos wurden und den constanten Schmp. $143-144^{\circ}$ annahmen: Tolylsulfonyl-Phenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_2 \cdot C_7H_7 \end{matrix}$; die alkoholische Mutterlauge lieferte beim Verdünnen mit Wasser weitere Mengen des nämlichen Körpers.

B ergab, stark eingeengt, compacte Krystalle, unlöslich in Säuren und Alkalien, leicht löslich in Ligroin, nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Sprit bei 77.5° schmelzend: *p,p*-Tolyldisulfoxyd, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_7H_7$.

C wurde von kochender, verdünnter Salzsäure unter Hinterlassung braunschwarzen Harzes aufgenommen; der Extract gab auf Zusatz von Natronlauge eine im Ueberschuss des Fällungsmittels theilweise lösliche Ausscheidung. Das wenige Alkaliunlösliche erwies sich als der zur Hauptsache in II enthaltene) Toluolsulfonsäure-Amidophenylester vom Schmp. 142.5° . Im alkalischen Filtrat befand sich *p*-Amidophenol, an seinen verschiedenen Farbreactionen und der Fähigkeit zur Chlorinbildung scharf erkennbar.

II hinterliess, im trocknen Luftstrom eingedunstet, eine schmierige, mit Krystallen durchsetzte Masse, welche sich durch Behandlung mit kaltem Chloroform in einen rein weissen Rückstand D und eine braungelbe Lösung E zerlegen liess.

D — in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform kaum löslich, und bei $235-243^{\circ}$ schmelzend — zeigte alle charakteristischen Reactionen der *p*-Amidophenolsalze. Durch wiederholtes Aufnehmen in Alkohol und Wiederabscheidung mit Chloroform ist es leicht rein zu erhalten; Schmp. 245° : *p*-toluylsulfonsaures *p*-Amidophenol, $C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$, $C_6H_4(NH_2)(OH)$.

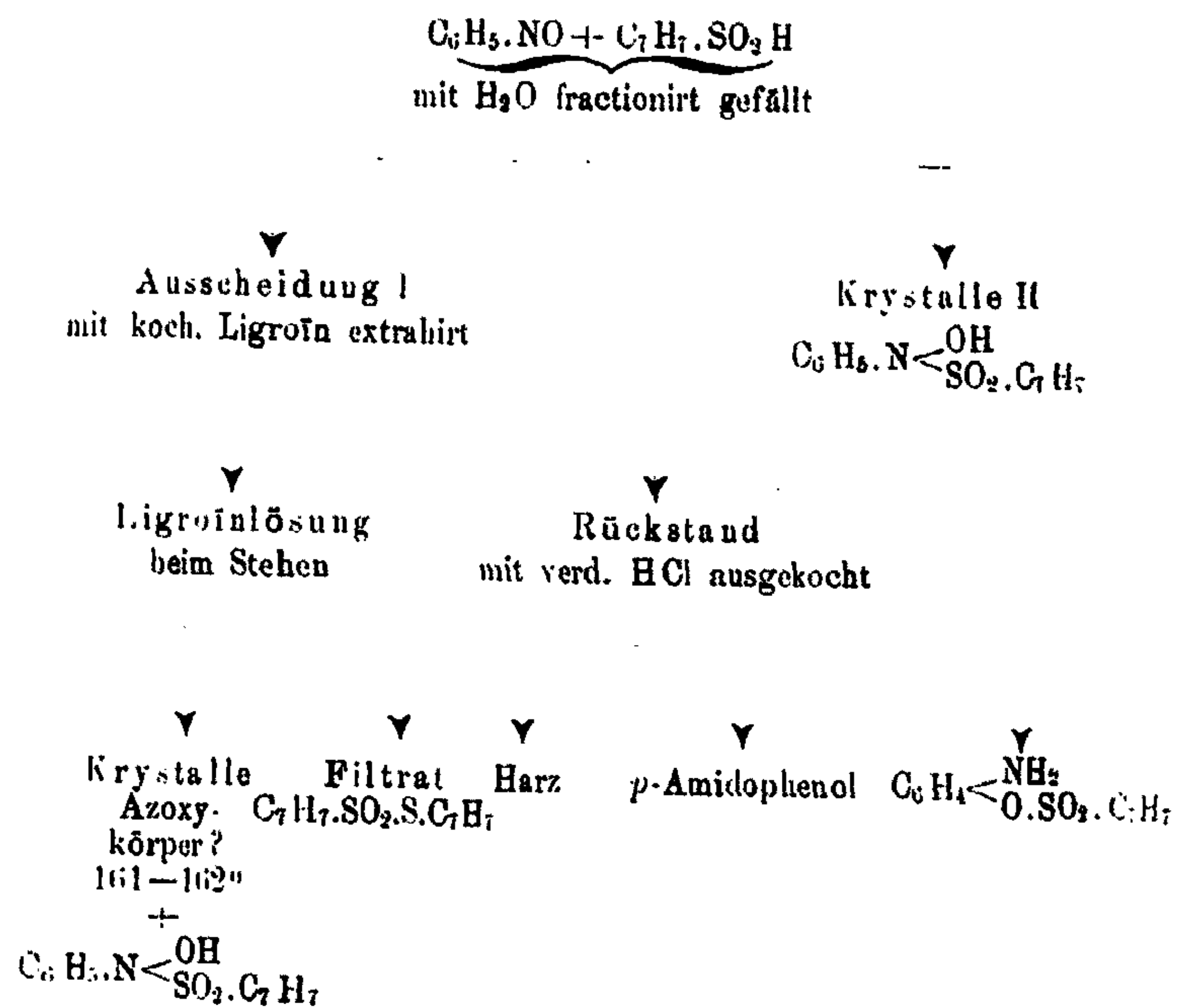
E enthielt noch weitere, beim Verreiben des Verdunstungsrückstandes mit Chloroform in ziemlich reinem Zustand zurückbleibende Mengen des nämlichen Salzes. Die Chloroformlaugen hinterliessen beim Abdampfen eine schmierige Materie, welche mit kochender, verdünnter Salzsäure aufgenommen wurde. Die so erhaltene Lösung schied, mit Natronlauge übersättigt, eine grauweisse Base ab, deren bei 138° liegender Schmelzpunkt sich durch Krystallisation aus kochendem Alkohol (Thierkohle) auf 142.5° erhöhte, um nun constant zu bleiben: weisse Krystallnadeln, den *p*-Amidophenylester der Tolylsulfonsäure, $C_6H_4(CH_3) \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4(NH_2)$, darstellend.

Das alkalische Filtrat des Esters gab an Aether ein durch die Chlorkalkreaction und alle sonstigen Eigenschaften als Anilin charakterisiertes Oel ab.

Die nach Entfernung desselben verbleibende, wässrige Schicht wurde nach dem Einleiten von Kohlensäure ebenfalls bis zur Erschöpfung ausgeäthert und lieferte eine in Aetzlaug und Säuren glatt lösliche, in glänzenden, weissen Nadeln vom constanten Schmp. 184° krystallisirende Substanz, welche sich durch diese Eigenschaften und durch die bekannten Farbreactionen als Paramidophenol ausweist.

Nitrosobenzol und Paratoluolsulfinsäure in Eisessiglösung.

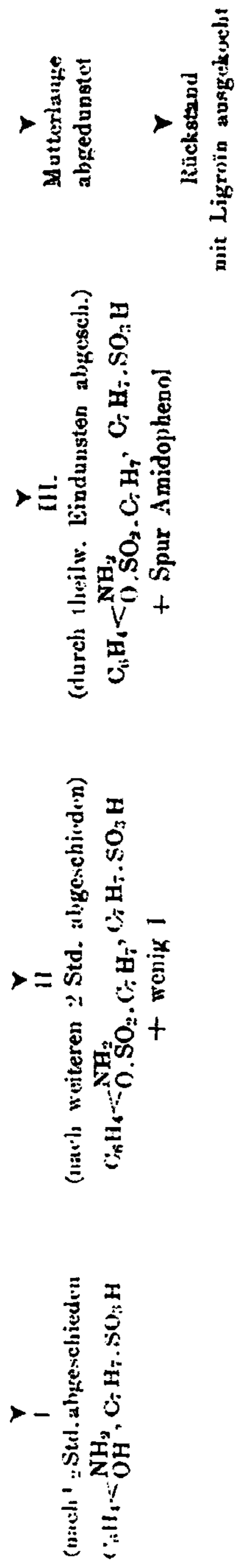
Die Mengenverhältnisse waren dieselben wie beim vorigen Versuch; jedes der Ingredientien befand sich in 60 ccm des Lösungsmittels; auch hier kühlte man mit fließendem Wasser. Die Lösung wurde nach 10-stündigem Stehen durch fractionirten Zusatz von je 100 g Wasser gefällt und dann in der aus nachfolgendem Diagramm ersichtlichen Weise verarbeitet. Die Reinigungsart ergibt sich aus dem vorigen Capitel und aus den zum Schluss zusammengestellten Eigenschaften der einzelnen Substanzen.



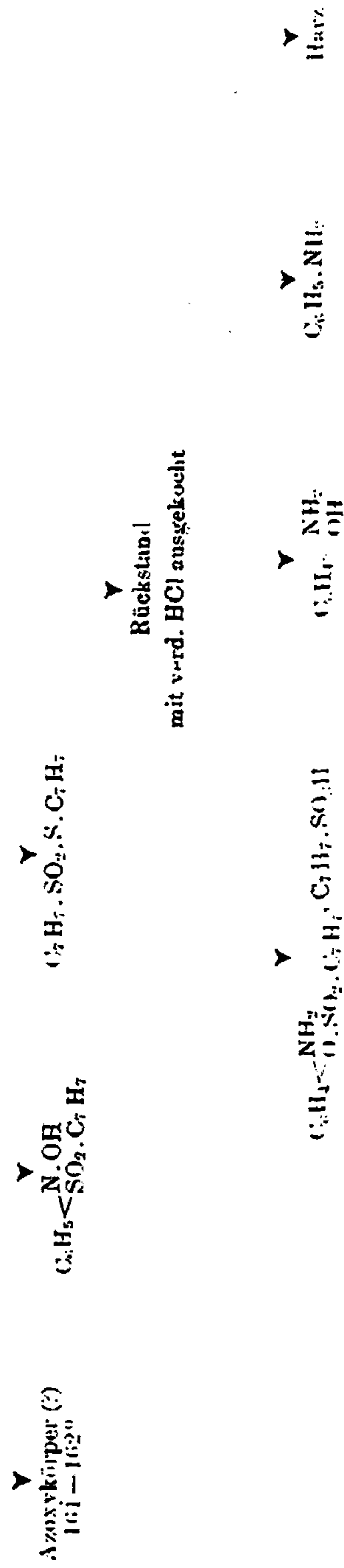
Nitrosobenzol und Paratoluolsulfinsäure in Chloroformlösung.

Die Lösung von 11 g des Ersteren in 100 ccm Chloroform wurde allmählich unter Wasserkühlung der in 100 ccm Chloroform befindlichen Säure hinzugefügt.

$C_6H_5NO + C_7H_7SO_2H$
bei 20° digeriert

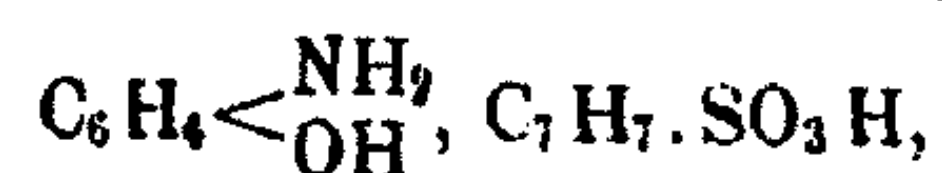


Y Ligroinlösung



Nun die Zusammenstellung der Eigenschaften, Analysen und Derivate der einzelnen Reaktionsproducte (abgesehen vom Anilin und *p*-Amidophenol und von dem wegen Substanzmangel ununtersucht gebliebenen Körper vom Schmp. 161–162°).

Paratoluolsulfonsaures Paraamidophenol,



entsteht reichlich, wenn die Reaction in Chloroform- und Eisessig-Lösung, viel spärlicher, wenn sie in alkoholischer Lösung vor sich geht.

Silberweisse, glänzende Blättchen, welche bei 245° unter Zersetzung zu einem dunkelvioletten Oel schmelzen, bei 220° aber schon beginnende Tropfenbildung zeigen. Ganz leicht in Wasser (ohne Zersetzung) und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, sehr schwer in Chloroform. Benzol. Ligroin löslich. Sodalösung fällt Paraamidophenol aus.

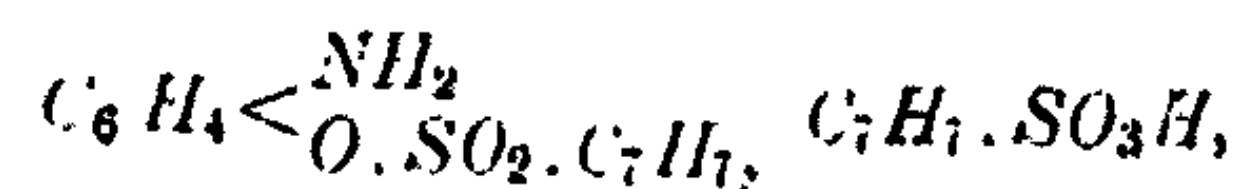
0.1267 g Subst.: 0.2567 g CO₂, 0.056 g H₂O.

C₁₃H₁₃SO₄N. Ber. C 55.51, H 5.33.

Gef. » 55.26, » 4.91.

Ein mit dem aus Nitrosobenzol und *p*-Toluolsulfinsäure erhaltenen identisches Präparat entstand beim Eindampfen der wässrigen Lösung äquivalenter Mengen von *p*-Amidophenol und *p*-Tolylsulfonsäure.

p-Tolylsulfonat des *p*-toluolsulfonsauren Paraamidophenylesters.



reichlich beim Arbeiten in Chloroform- oder Eisessig-Lösung, in ganz geringer Menge in alkoholischer Lösung erhalten.

Weisse, bei 242.5–243° zu einer wieder erstarrenden, dunkelvioletten Flüssigkeit schmelzende Nadeln; schon einige Grade vor der Verflüssigung Tröpfchenbildung; bei langsamen Erhitzen liegt der Schmelzpunkt niedriger. Durch andauerndes Kochen mit genügenden Mengen Wasser wird das Salz vollständig hydrolytisch gespalten. Bei kurzer Behandlung mit wenig kaltem Wasser bleibt es fast unverändert zurück, daher das vorige (in Wasser spielend lösliche) Salz auf diese Weise unschwer abgetrennt werden kann. Chloroform und Alkohol nehmen das Sulfonat in der Wärme leicht, in der Kälte schwer auf; Aceton löst ziemlich schwer; Benzol, Aether, Ligroin lösen sehr wenig.

0.1120 g Subst.: 0.1208 g BaSO₄.

C₂₀H₂₁S₂O₆N. Ber. S 14.71. Gef. S 14.81.

Beim Kochen mit viel Wasser, oder einfacher mit Alkalien, wandelt sich das Salz in

p-Toluolsulfonsauren Paraamidophenylester, $C_8H_7 \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7 \end{array} \right.$

Derselbe krystallisirt aus Alkohol in centimeterlangen, stark lichtbrechenden, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 142.5° , ist fast unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther; in Alkohol und Benzol beim Sieden leicht, in der Kälte schwierig, ziemlich reichlich in Aceton und Aether löslich.

Verdünnte Mineralsäuren, in genügender Menge hinzugesetzt, lösen ihn auf; da die Salze leicht hydrolytisch gespalten werden, krystallisirt aus den warmen mineral-sauren Lösungen, je nach dem Wassergehalt, das betreffende Salz, oder ein Gemenge von diesem und der freien Base aus.

0.236 g Sbst.: 0.51 g CO_2 , 0.119 g H_2O . — 0.1594 g Sbst.: 0.345 g CO_2 , 0.0745 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 5.2 ccm N (20° , 718 mm).

$C_{13}H_{13}SO_3N$. Ber. C 59.31, H 4.94, N 5.32.
Gef. » 58.94, 59.02, » 5.27, 5.19, » 5.55.

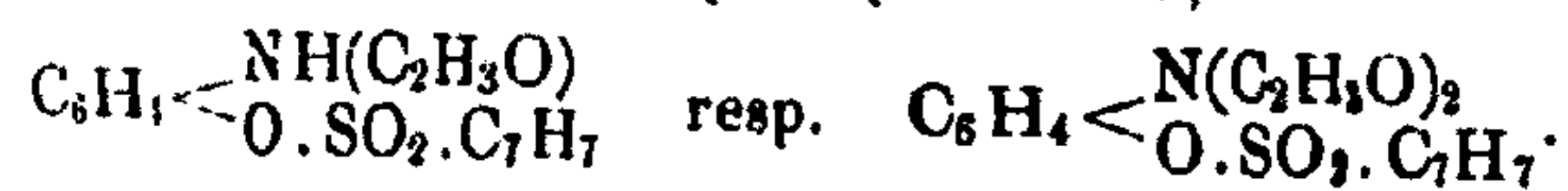
Der Ester ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig; selbst mehrestündiges Kochen mit 25-procentiger Schwefelsäure bewirkt keine merkbare Verseifung. Solche trat erst bei andauerndem Erhitzen (mit concentrirter Salzsäure) auf 200° ein; das dabei abgespaltene Paraamidophenol liess sich scharf nachweisen. Als Constitutionsbeweis gilt auch die im Anhang mitgetheilte Synthese.

Das Chlorhydrat fällt auf Zusatz concentrirter Salzsäure zur Lösung der Base in verdünnter Säure aus und krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in wawellitähnlichen Nadelaggregaten.

Oxalat und Sulfat scheiden sich beim Hinzufügen der betreffenden Säure zur Lösung der Base in wenig Salzsäure ab. Das Sulfat bildet voluminöse verfilzte Nadeln.

Der hydrolytischen Spaltbarkeit der Salze ist bereits gedacht worden.

Monoacetyl- und Diacetyl-Derivat des *p*-toluolsulfonsauren *p*-Amidophenylesters,



Die nach zweistündigem Kochen einer Lösung von 1.5 g Base in 5 ccm Essigsäureanhydrid durch Verdunsten des Lösungsmittels erhaltene Kruste verwandelt sich bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Benzol in weisse, atlasglänzende, flache Nadeln vom Schmp. $145.5-146^\circ$, das Monoacetylproduct.

0.1830 g Sbst.: 0.1412 g $BaSO_4$.
 $C_{11}H_{17}SO_3N(C_2H_3O)$. Ber. S 10.49. Gef. S 10.59.

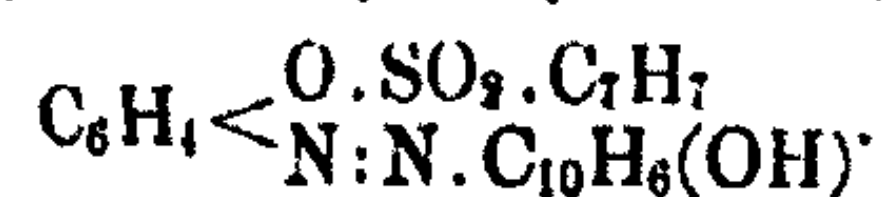
Nachdem sich aus den Benzolfiltraten beim Eindunsten noch weitere Mengen des nämlichen Körpers ausgeschieden haben, werden aus der schliesslich verbleibenden Mutterlauge durch Zusatz von Petroläther gleich aussehende, aber niedriger schmelzende Nadeln gefällt, welche wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, constant bei 101° schmelzen und das Diacetylproduct darstellen.

0.1431 g Sbst.: 0.3113 g CO_2 , 0.0646 g H_2O . — 0.1251 g Sbst.: 4.8 ccm N (18° , 727 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$. Ber. C 58.79, H 4.90, N 4.03.
Gef. » 59.33, » 5.01, » 4.21.

Durch Erwärmen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid lässt sich die höher schmelzende Verbindung in die andere, durch heisse Natronlauge umgekehrt diese in die erstere überführen.

β -Naphtholfarbstoff des diazotirten *p*-Toluolsulfonsäure-*p*-Amidophenylesters,



2.6 g Base wurden in 15 ccm doppelt normaler Salzsäure mit 0.72 g Natriumnitrit diazotirt und nach allfälliger Filtration einer Lösung von 1.4 g β -Naphthol in 30 ccm zweifach normaler Natronlauge hinzugefügt. Der sofort ausfallende Farbstoff bildet glänzende, leuchtend orangerothe Nadeln vom Schmp. $157-157.5^{\circ}$, welche in Chloroform leicht, in Alkohol, Benzol, Aceton kalt schwierig, heiss leicht und in Ligroin und Aether schwer löslich sind.

0.1994 g Sbst.: 0.1080 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{SO}_4$. Ber. S 7.65. Gef. S 7.42.

β -Tolylsulfonyl- β -Phenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix}$

in geringer Menge erhalten aus der eisessigsäuren, in etwas grösserer aus der chloroformischen und reichlich aus der alkoholischen Lösung von Nitrosobenzol und Tolylsulfinsäure. Weisse glänzende Blättchen vom Schmp. $143-143.5^{\circ}$.

0.1748 g Sbst.: 0.1520 g BaSO_4 .
 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NSO}_3$. Ber. S 12.17. Gef. S 11.93.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Ebullioskopisch nach Landsberger in Aether. ($K = 21.1$)

Lösungs- Mittel	Substanz	δ	M	
14.62	0.4784	0.29 ⁰	237	M ber. = 268
9.39	0.4200	0.39 ⁰	241	
11.49	0.1564	0.12 ⁰	239	

Dank der Hydroxylgruppe zeigt die Substanz in Benzollösung die Neigung, Molekularassoziationen zu bilden:

Kryoskopisch. Benzol. $K = 50$.

Lösungs- Mittel	Substanz	δ	M	
15.98	0.0583	0.062°	294.2	
15.98	0.1245	0.131°	297.3	
15.98	0.2031	0.209°	304	
11.87	0.1846	0.216°	313.8	M ber. = 263
15.62	0.0785	0.084°	293.6	
15.62	0.1617	0.173°	293.2	
15.62	0.2179	0.224°	305	

Identisch mit dem von Bretschneider¹⁾ aus Phenylhydroxylamin und *p*-Tolylsulfinsäure dargestellten Körper, für welchen der Entdecker den Schmp. 142° angiebt. Löslichkeit (von B. nicht erwähnt):

Alkohol, Aether, Aceton sehr leicht schon kalt -- Ligroin schwer -- Benzol heiss sehr leicht, kalt ziemlich leicht.

Bretschneider hat bereits die charakteristische (zum Nachweis sehr gut brauchbare) Eigenschaft der Substanz, durch Alkalien in Nitrosobenzol und Tolylsulfinsäure zerlegt zu werden, hervorgehoben. Wir fügen hinzu, dass man sich gleichwohl von der Lösbarkeit des Körpers in Alkalien, als von seiner sauren Natur, überzeugen kann, wenn man seine alkoholische Lösung theilt und die eine Hälfte in reines Wasser, die andere in Sodasolution eingiesst; nur im letzten Fall erhält man eine klare, durch Säuren wieder fällbare Lösung, welche sich allmählich unter Nitrosobenzolbildung zersetzt.

Obwohl der Körper die den β -acylirten Arylhydroxylaminen eigene Farbenercheinung gegenüber Eisenchlorid vermissen lässt, ist an seiner Constitution mit Rücksicht auf den Zerfall in Sulfinsäure und Nitrosobenzol, auf seine Acidität und vor Allem mit Rücksicht auf seine Darstellbarkeit aus Phenylhydroxylamin und Toluolsulfonsäurechlorid²⁾ nicht zu zweifeln.

p,p-Toluoldisulfoxyd, $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_7H_7$,

entsteht aus Nitrosobenzol und Tolylsulfinsäure stets nur in geringer Menge, in welchem Medium die Reaction auch vor sich geht.

Weisse Prismen vom Schmp. 77.5°, durch directen Vergleich identificirt mit einem nach Otto und Gruber aus Toluolsulfinsäure und Wasser bei 130° dargestellten Präparat, welches ebenfalls wie das unserige bei 77.5° (nicht nach O. und G. bei 74°) schmolz. Das aus Nitrosobenzol erhaltene wurde analysirt:

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 55, 302. ²⁾ Vergl. die folgende Mittheilung. Ann. d. Chem. 145, 14 [1868].

0.1456 g Sbst.: 0.3233 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.1629 g Sbst.: 0.2731 g BaSO₄.

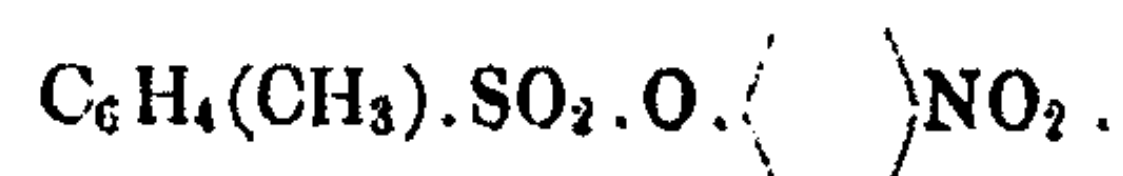
C₁₁H₁₄S₂O₂. Ber. C 60.43, H 5.04, S 23.02.
Gef. » 60.55, » 5.25, » 23.08.

Auffallend ist, dass sich dieses Zersetzungsproduct der Sulfinsäure bei der in Frage stehenden Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur bildet.

Anhang.

Die Synthese des *p*-Tolylsulfonsäure-*p*-Amidophenylesters wurde ausgeführt, um jeden Zweifel über die Natur der aus Nitrosobenzol und Toluolsulfinsäure erhaltenen Base vom Schmp. 142.5° auszuschliessen.

p-Tolylsulfonsäure-*p*-Nitrophenylester.



Man fügt der Lösung von 1.6 g *p*-Nitrophenolnatrium in 40 ccm gewöhnlichem Alkohol 1.9 g *p*-Tolylsulfonsäurechlorid hinzu und engt die von ausgeschiedenem Kochsalz abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Krystallisation ein.

Anscheinend quadratische, glimmerähnliche Tafeln vom Schmp. 97—97.5°, sehr leicht in Aether, Chloroform und Aceton, leicht in kochendem Alkohol und kochendem Benzol, sehr schwer in Ligroin oder Petroläther löslich.

0.1779 g Sbst.: 7.7 ccm N (722 mm, 16°).

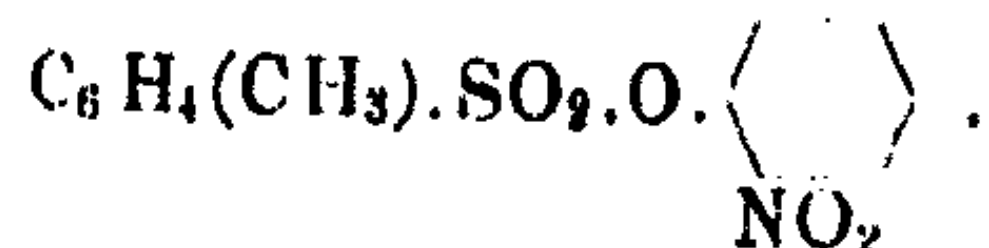
C₁₃H₁₃NSO₅. Ber. N 4.77. Gef. N 4.78.

p-Tolylsulfonsäure-*p*-Amidophenylester.

Man trägt 20 g des Nitrokörpers in 40 ccm warmem Eisessig ein und fügt eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 80 ccm rauchender Salzsäure hinzu; das unter lebhaften Reactionserscheinungen zunächst ausfallende Oel geht in kurzer Zeit grösstentheils wieder in Lösung. Man kocht 10 Minuten, verdünnt mit viel Wasser und fügt reichlich Natron hinzu; das Reactionsproduct hinterbleibt als weisser Niederschlag. Aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, erscheint es in glasglänzenden Prismen, welche den Schmp. 142.5° und alle übrigen Eigenschaften der aus Nitrosobenzol und Toluolsulfinsäure erhaltenen Base zeigen (s. oben).

0.1273 g Sbst.: 0.1123 g BaSO₄. — 0.1158 g Sbst.: 5.4 ccm N (760 mm).

C₁₃H₁₃SO₃N. Ber. S 12.17, N 5.32.
Gef. » 12.11, » 5.76.

p-Tolylsulfonsäure-*o*-Nitrophenylester¹⁾,

Das Säurechlorid wurde in äquivalenter Menge einer absolut alkoholischen Lösung von Orthonitrophenol, welche die berechnete Menge Natriumäthylat enthielt, hinzugesetzt. Verarbeitung wie oben.

Glasglänzende, compacte Säulen vom Schmp. 81.5°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton, kaum löslich in Ligroin und Petroläther.

0.1622 g Subst.: 0.1318 g BaSO₄.

C₁₃H₁₁NSO₅. Ber. S 10.92. Gef. S 10.70.

p-Tolylsulfonsäure-*o*-Amidophenylester¹⁾,

ganz nach Art der Paraverbindung dargestellt. Glasglänzende, harte, weisse Nadeln vom Schmp. 101—101.5°. Leicht in Benzol, Aether, Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Ligroin und Petroläther, sehr wenig in Wasser löslich.

0.1918 g Subst.: 0.1675 g BaSO₄.

C₁₃H₁₃SO₃N. Ber. S 12.17. Gef. S 12.00.

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

39. Eug. Bamberger und Adolf Rising:

Ueber die Einwirkung von *p*-Tolylsulfinsäure auf β -Phenylhydroxylamin.

(Eingegangen am 28. Januar.)

Die in der Ueberschrift genannte Reaction ist vor einigen Jahren von Bretschneider²⁾ studirt worden, welcher die Bildung von Anilin, *p*-Tolylsulfonsäure und β -*p*-Tolylsulfonylphenylhydroxylamin, C₆H₅·N<^{OH}/_{SO₂·C₇H₇, constatirte und das Auftreten ersterer Beiden dem Reductionsvermögen, das der letzten Verbindung aber der Oxydationsfähigkeit der Sulfinsäure zuschreibt.}

Gewisse, in der vorstehenden Abhandlung niedergelegte Beobachtungen machten es uns wahrscheinlich, dass die zwischen Phenylhydroxylamin und *p*-Tolylsulfinsäure stattfindenden Vorgänge von Bretschneider nur unvollkommen durchforscht und theilweise auch kaum

¹⁾ Diese Synthesen wurden ausgeführt, weil wir anfangs nicht wussten, ob die aus Nitrobenzol erhaltene Base ein Derivat des Para- oder Ortho-Amidophenols ist.

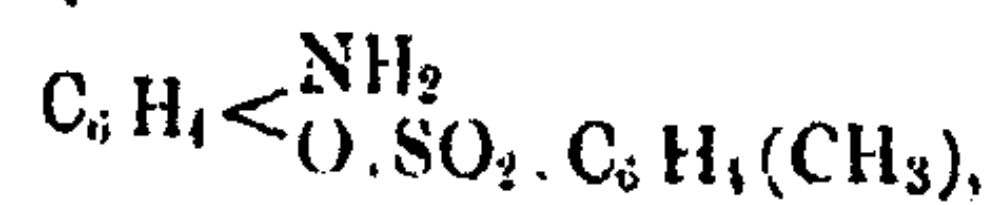
²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 55, 301.

³⁾ Journ. d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XXXIV.

zutreffend gedeutet worden sind. Eine Revision zeigte in der That, dass bei bestimmter Versuchsanordnung ausser den drei von ihm aufgefundenen Reactionsproducten noch die folgenden erhalten werden können:

4. *p*-Amidophenol.

5. *p*-Tolylsulfonsäure-*p*-Amidophenylester.

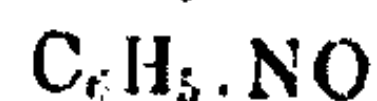


6. *p*-*p*-Tolyldisulfoxyd, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$,

7. Amidophenyl-*p*-Tolyl-Sulfon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2 \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der voranstehenden Publication lässt ersehen, dass Tolylsulfinsäure in qualitativer Hinsicht auf Phenylhydroxylamin nicht anders einwirkt, wie auf Nitrosobenzol; der einzige Unterschied besteht darin, dass Ersteres ein Reactionsproduct mehr erzeugt, nämlich das unter 7 aufgeführte Sulfon, welches aber möglicher Weise auch aus Nitrosobenzol und Tolylsulfinsäure in kleiner Menge entsteht und von uns nur übersehen worden ist. Der strohgelbe »Azoxykörper« vom Schmp. 161—162°, welcher aus letztgenannten Substanzen in winzigen²⁾ Quantitäten erzeugt wird, befindet sich möglicher Weise spurenweise auch unter den Einwirkungsproducten des Phenylhydroxylamins.

Die Erklärung der Gleichartigkeit des qualitativen Verlaufes beider Prozesse ergibt sich aus der bekannten Eigenschaft des Phenylhydroxylamins, unter den verschiedensten Umständen (Erwärmen für sich, Behandlung mit Säuren, mit luftfreier Lauge u. s. w.) eine correlative Oxydation und Reduction zu Nitrosobenzol bezw. Anilin zu erfahren:

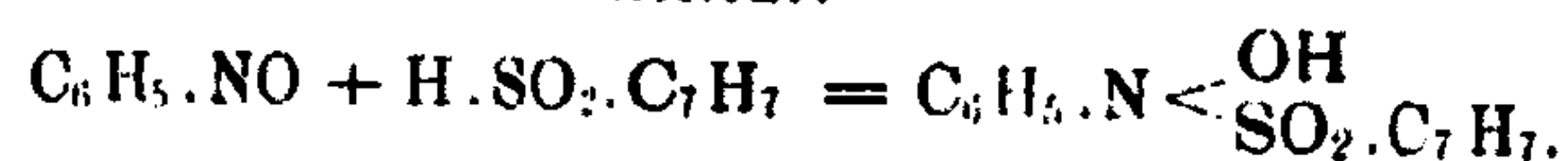


Dieser Vorgang findet jedenfalls auch unter der Einwirkung der Tolylsulfinsäure statt; das Nitrosobenzol aber, statt sich (wie sonst) mit noch disponiblen Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol zu vereinigen, unterliegt sofort dem weiteren Angriff der Sulfinsäure unter Bildung der in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen Substanzen 1—7. Ihre Entstehungsweise bedarf keiner nochmaligen Erörterung³⁾; es mag nur hervorgehoben werden, dass das schon von Bretschneider beobachtete Tolylsulfonylphenylhydroxylamin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_2 \end{array} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ schwerlich ein Oxydationsproduct der Sulfinsäure

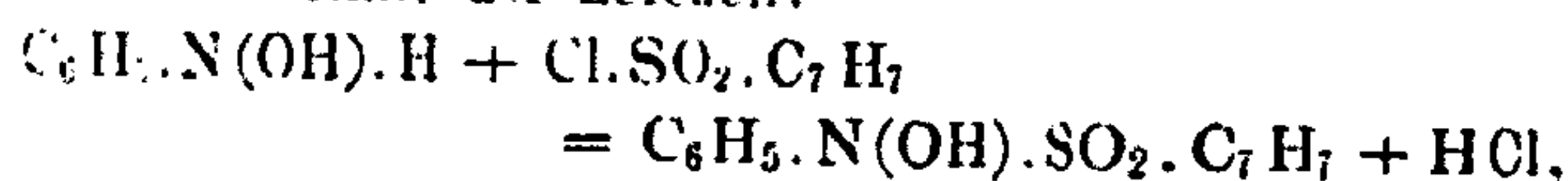
²⁾ s. die voranstehende Mittheilung.

³⁾ Anilin und *p*-Amidophenol werden sich natürlich theilweise auch direct aus $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH} + \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2\text{H}$ bilden können.

ist (deren entsprechendes Reductionsproduct dann auch hätte nachgewiesen werden müssen), sondern durch aldolartige Vereinigung des im oben dargelegten Sinne aus Phenylhydroxylamin erzeugten Nitrosobenzols mit der Sulbinsäure entsteht:



Was die Constitution dieses Körpers betrifft, so hat sie Bretschneider lediglich aus der procentualen Zusammensetzung und aus der Zerlegbarkeit in Nitrosobenzol und Toluylsulfinsäure abgeleitet — zwei Thatsachen, die allenfalls auch mit dem Symbol $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O}.\text{SO}_2.\text{C}_7\text{H}_7 \end{array}$ vereinbar wären, zumal die für β -acylirte Arylhydroxylamine $\text{Ar}.\text{N} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CO}.\text{R} \end{array}$ charakteristische Eisenreaction¹⁾ in diesem Fall ausbleibt. Wir haben daher zur noch sichereren Begründung der Bretschneider'schen Structurformel die Löslichkeit²⁾ der Substanz in Soda constatirt und vor allem ihre Synthese³⁾ aus Phenylhydroxylamin und Toluylsulfonsäurechlorid (vergl. den Anhang) bewerkstelligt; dass Letztere im Sinne der Zeichen:



verläuft, kann nach den Erfahrungen über die Einwirkung von Säurechloriden auf Hydroxylaminbasen¹⁾ und wegen der Analogie mit der Synthese der Benzsulphhydroxamsäure, $\text{H}.\text{N}(\text{OH}).\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5$, Piloty's⁴⁾ kaum zweifelhaft sein.

Einige mit dem Toluylsulfonylphenylhydroxylamin angestellte Umlagerungsversuche waren ergebnisslos; desgleichen alle Bemühungen zur Herstellung von Umsetzungsproducten mit Phenylecyanat oder Benzoylchlorid, welche indirecte Schlüsse auf die Constitution des Ausgangsmaterials zu ziehen erlaubt hätten.

Das erwähnte Hydroxylaminderivat bildet zusammen mit Anilin das Hauptproduct der in alkoholischer Lösung stattfindenden Reaction

¹⁾ Dissert. von Blaskopf, Zürich 1895, und L'Orsa, Zürich 1896.

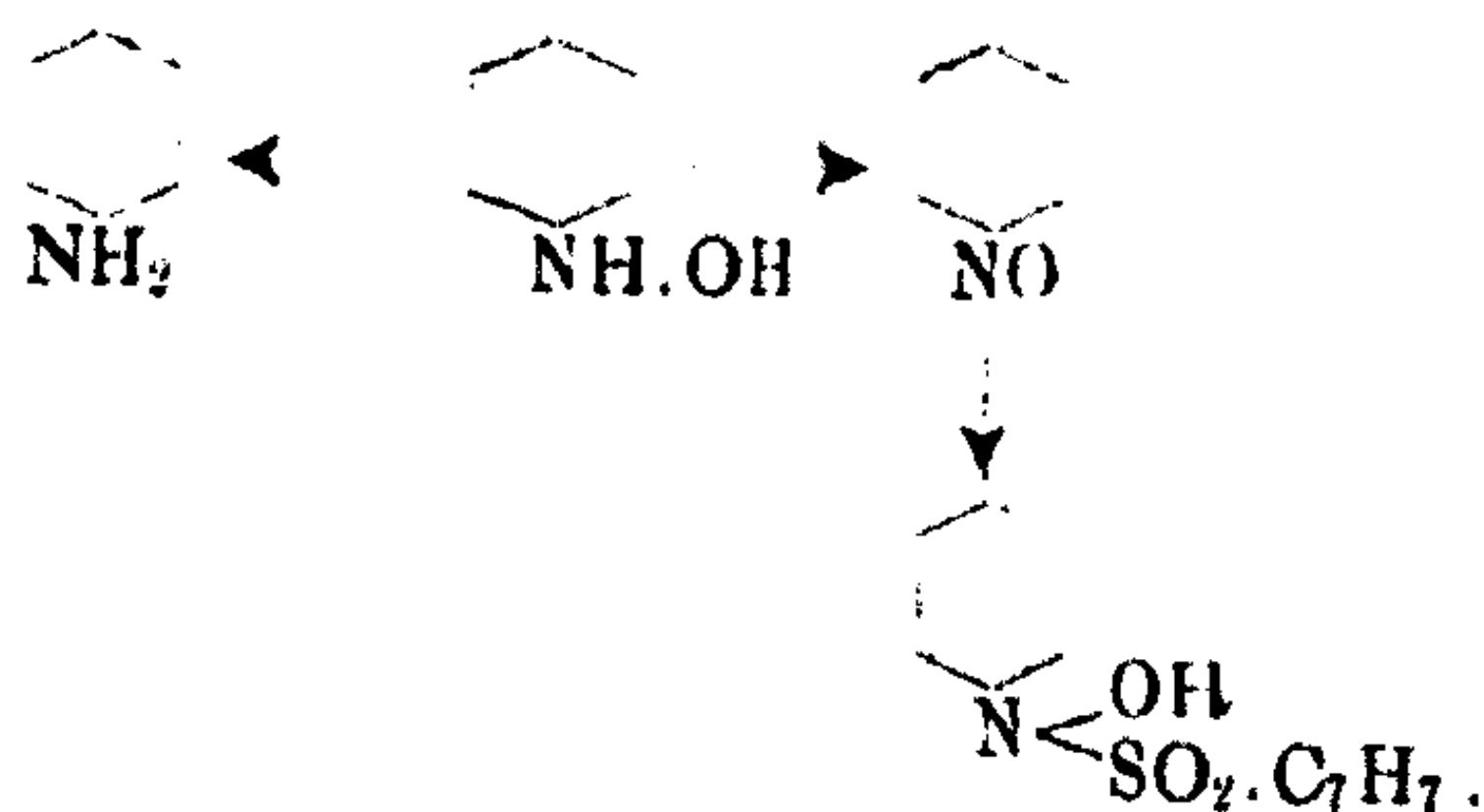
²⁾ s. die voranstehende Mittheilung.

³⁾ Analog der von Piloty (diese Berichte 29, 1559 [1896]) ausgeführten Synthese des Benzolsulfonyl- β -Phenylhydroxylamins. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$.

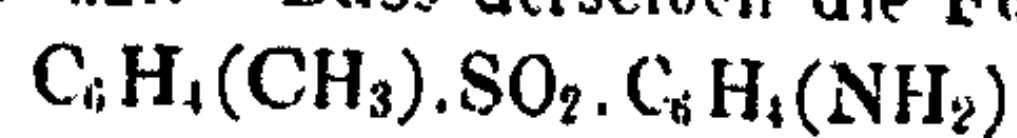
Bretschneider deutet an (Journ. f. prakt. Chem. 55, 304), dass das μ -Toluylsulfonylphenylhydroxylamin von Piloty nicht auf analoge Weise hätte erhalten werden können — aber eine in diesem Sinne auszulegende Bemerkung findet sich nicht in der Piloty'schen Arbeit. Wir haben uns auch thatsächlich überzeugt, dass die Synthese von $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3 \end{array}$ aus Phenylhydroxylamin und dem Toluylsulfonsäurechlorid nach Analogie der Piloty'schen sich quantitativ vollzieht.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 1560 [1896].

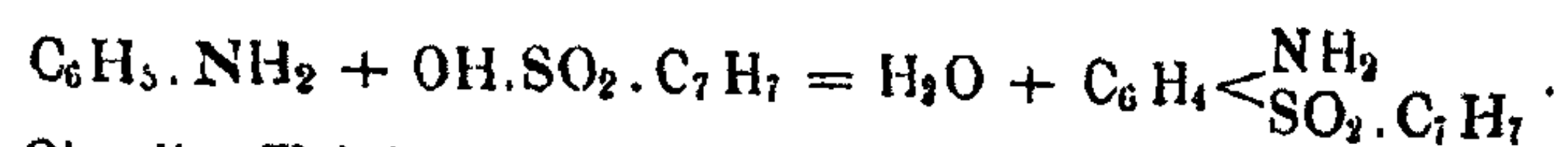
zwischen Phenylhydroxylamin und Tolylsulfinsäure, welche daher im Wesentlichen durch die Symbole



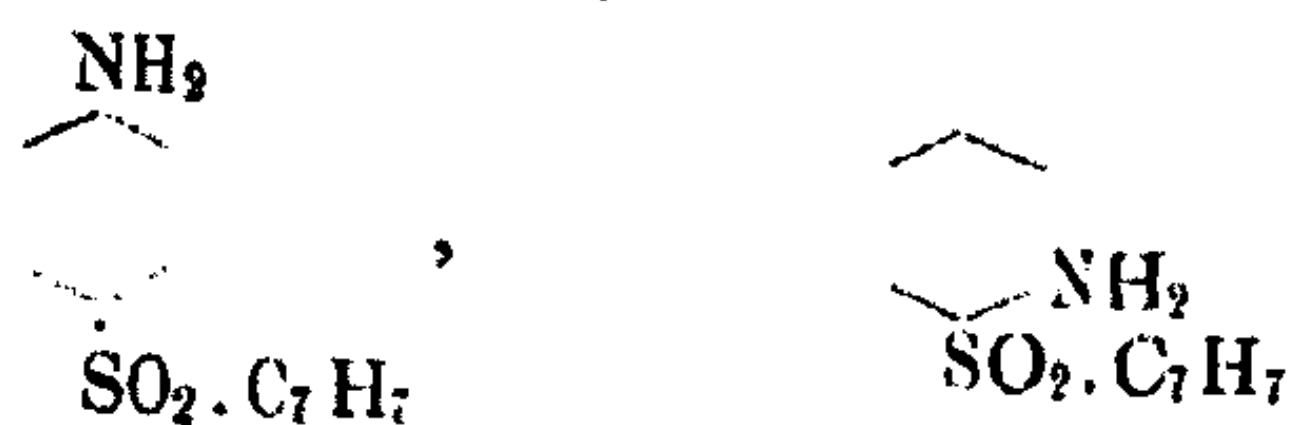
auszudrücken ist; in Chloroformlösung dagegen tritt neben Anilin, *p*-Amidophenol und den übrigen in obiger Tabelle bezeichneten Stoffen in ziemlich reichlicher Menge die als Amidophenyl-*p*-Tolylsulfon bezeichnete Substanz 7 auf. Dass derselben die Formel



zuzuweisen ist, bewiesen wir, indem wir ein mit ihr identisches Product durch Erhitzen von Anilin mit *p*-Tolylsulfonsäure bei Gegenwart von Phosphorperoxyd synthetisch darstellten:

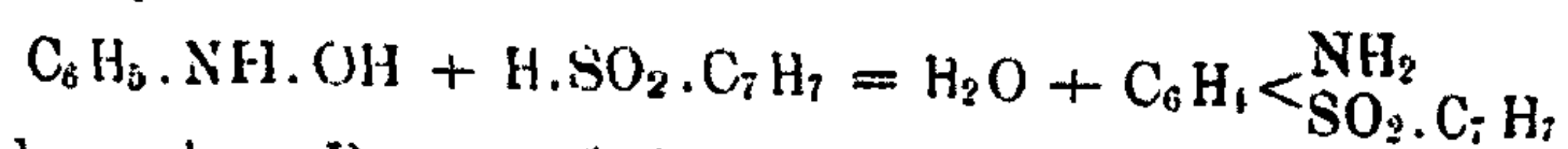


Ob die Tolylsulfonylgruppe sich in Ortho- oder Para-Stellung zum Amidrest befindet, wurde nicht festgestellt; gewisse, aus dem experimentellen Theil ersichtliche Beobachtungen lassen es möglich erscheinen, dass bei der Einwirkung von Tolylsulfinsäure auf Phenylhydroxylamin die beiden stellungsisomeren Basen

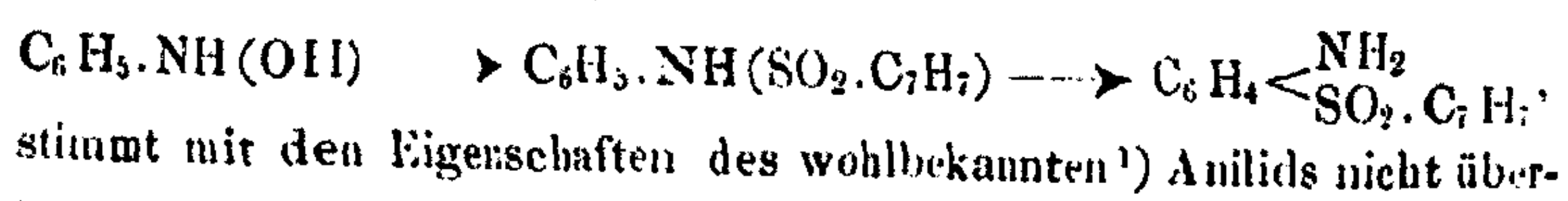


neben einander entstehen.

Wie aber kann ein derartiges Sulfon aus der genannten Reaction hervorgehen? In welche Theilvorgänge ist der durch die summarische Gleichung



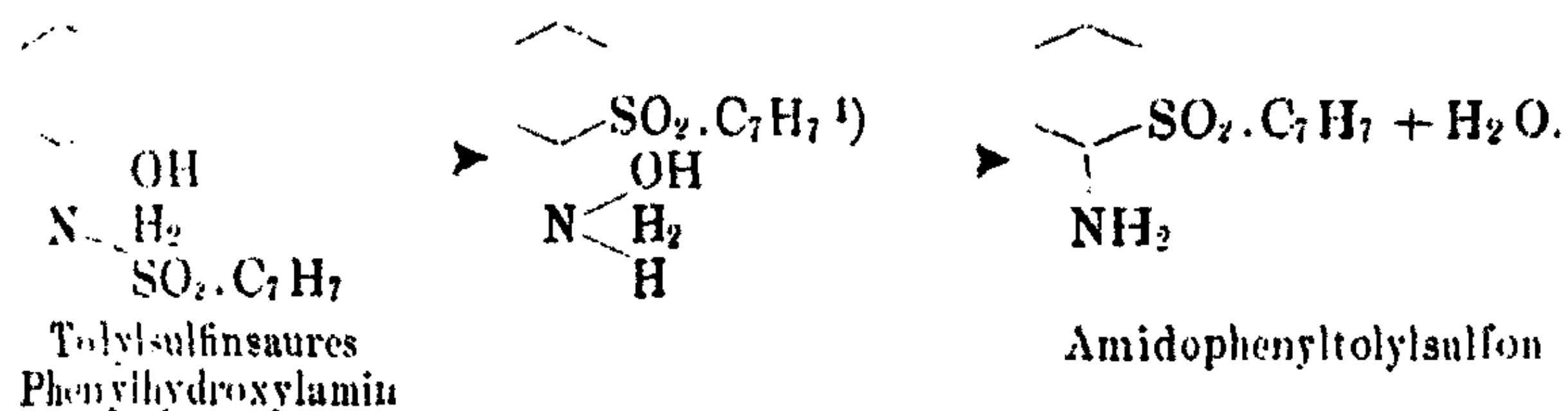
wiedergegebene Process aufzulösen? Die nächstliegende Annahme, dass sich zunächst Tolylsulfonanilid bildet und dass sich dieses in zweiter Linie in das Sulfon umlagert:



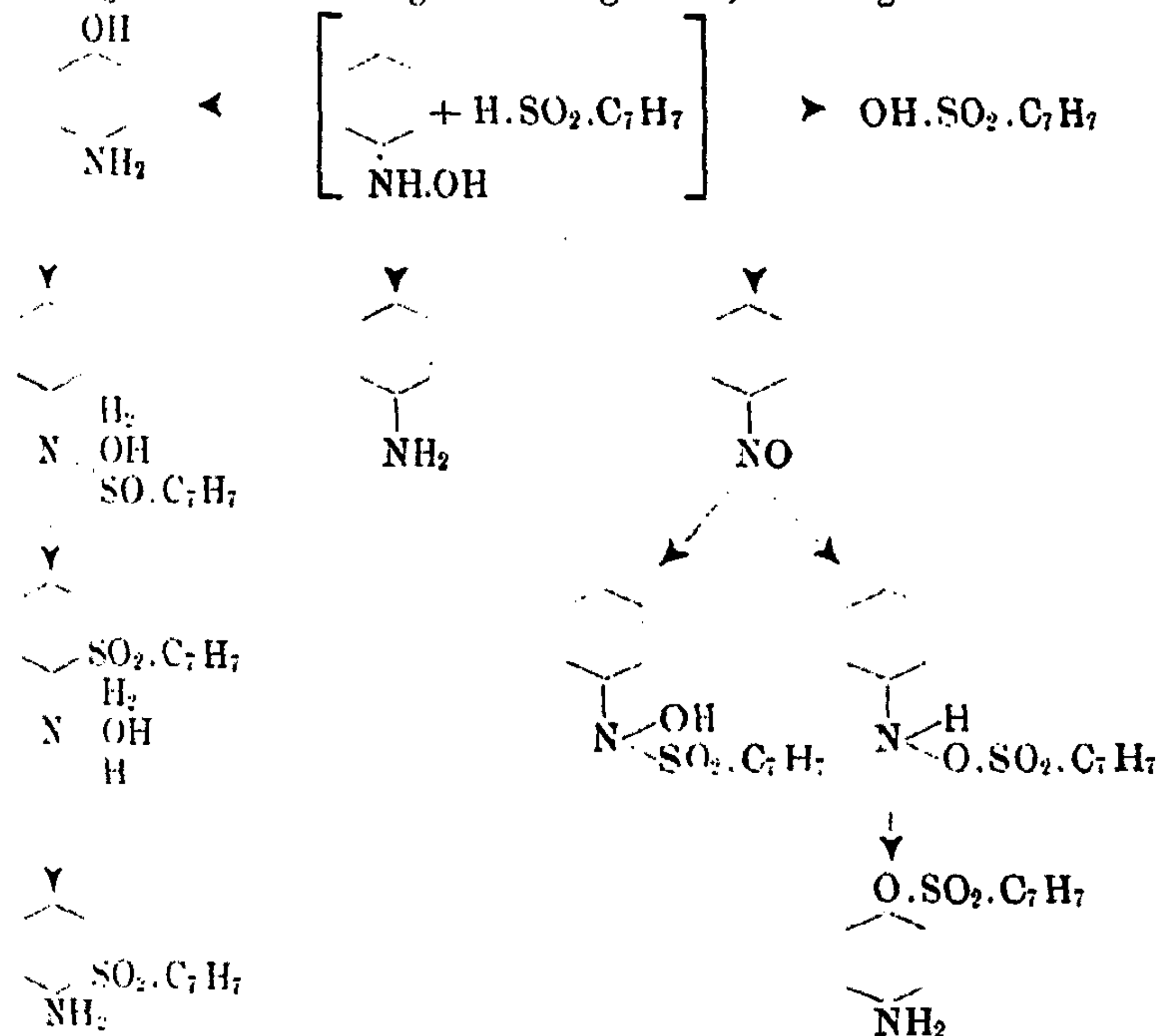
¹⁾ F. S. Müller und Wiesinger, diese Berichte 12, 1348 [1879] und Otto, Journ. für prakt. Chem. 47, 369.

ein, denn dasselbe ist nach unseren Versuchen zu der hier postulierten Isomerisation nicht befähigt — jedenfalls nicht unter den in Frage kommenden Versuchsbedingungen.

Wir halten es daher für wahrscheinlich, dass sich Phenylhydroxylamin und Tolylsulfinsäure zunächst zu dem schwefligsauren Salz verbinden, dass dann in diesem (am pentavalenten Stickstoffatom neben dem Hydroxyl eine Acylgruppe tragenden) Sulfit eine intramolekulare Atomwanderung und zum Schluss Zerfall in Wasser und das Sulfon stattfindet:



Unter der Voraussetzung der Richtigkeit dieser Hypothese lässt sich die Gesamtheit der Vorgänge, welche beim Zusammentreffen von Phenylhydroxylamin und Paratolylsulfinsäure in chloroformischer Lösung stattfinden, in folgendem Diagramm²⁾ vereinigen:



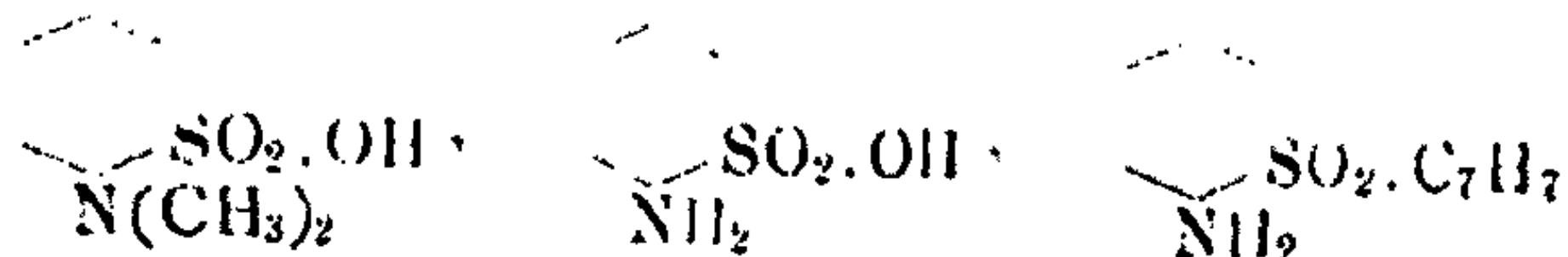
¹⁾ Ob die Wanderung gerade nach der Orthostellung stattfindet, ist nicht festgestellt, s. die frühere, darauf bezügliche Textbemerkung.

²⁾ Vergl. die vorangehende Mittheilung.

Bemerkungen über die Einwirkung der schwefligen Säure auf Phenylhydroxylamin und Dimethylanilinoxyd.

Es ist bekannt, dass sich unter der Einwirkung schwefliger Säure Dimethylanilinoxyd¹⁾ in Dimethylanilinsulfonsäure und Phenylhydroxylamin²⁾ in Anilinsulfonsäure verwandelt; die diesen beiden Processen an die Seite zu stellende Ueberführbarkeit des Phenylhydroxylamins in Amidophenyltolylsulfon wurde soeben besprochen.

Macht man die (wohl zulässige) Annahme, dass sich alle drei Sulfokörper

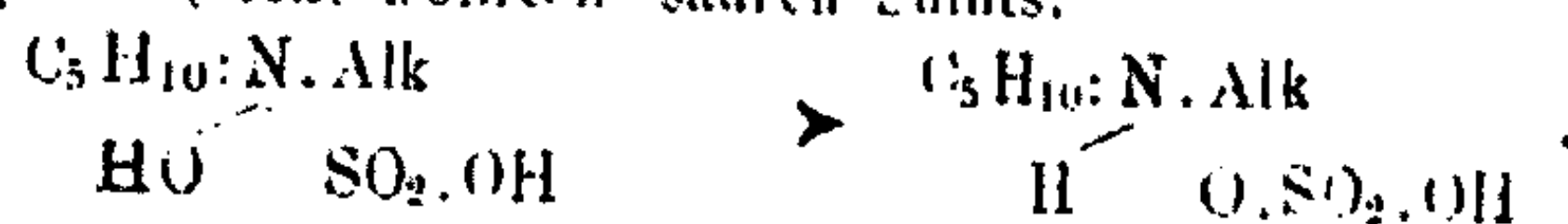


bei den genannten Reactionen in gleichartiger Weise bilden und erinnert man sich zugleich, in welcher Weise der Uebergang des Dimethylanilinoxyds in die Dimethylanilinsulfonsäure zu Stande kommt³⁾,

¹⁾ Diese Berichte 32, 1883 [1899]

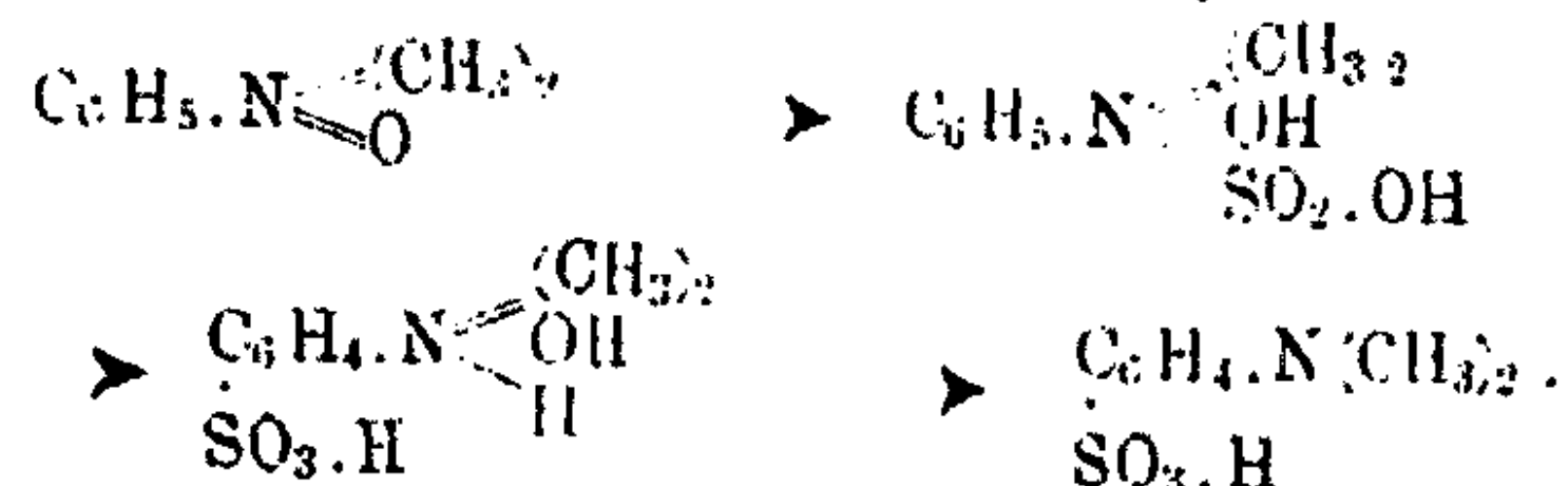
²⁾ Bamberger und Hindermann, diese Berichte 30, 654 [1897] und Bretschneider, Journ. f. prakt. Chem. 55, 286.

³⁾ Auerbach und Wolfenstein (diese Berichte 32, 2509 [1899]) erhielten aus Alkylpiperidinoxyd und schwefliger Säure das Anhydrid des sauren Sulfits, $\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{N}:\text{Alk} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{SO}_2 \end{array}$, welches sich mit Wasser allmählich zu Alkylpiperidin und Schwefelsäure umsetzt; letzteren Vorgang betrachten sie als Umlagerung des (nicht isolirten) sauren Sulfits:



Man kann aber wohl den Umlagerungsbegriff hier entbehren: das saure Sulfit (von Auerbach und Wolfenstein »Sulfonsäure« genannt) wird durch Wasser hydrolytisch gespalten oder (noch einfacher) dissociirt in Alkylpiperidin und Schwefelsäure — ein Vorgang, der bei sauren Ammoniumsalzen und Sulfaminsäuren leicht eintritt.

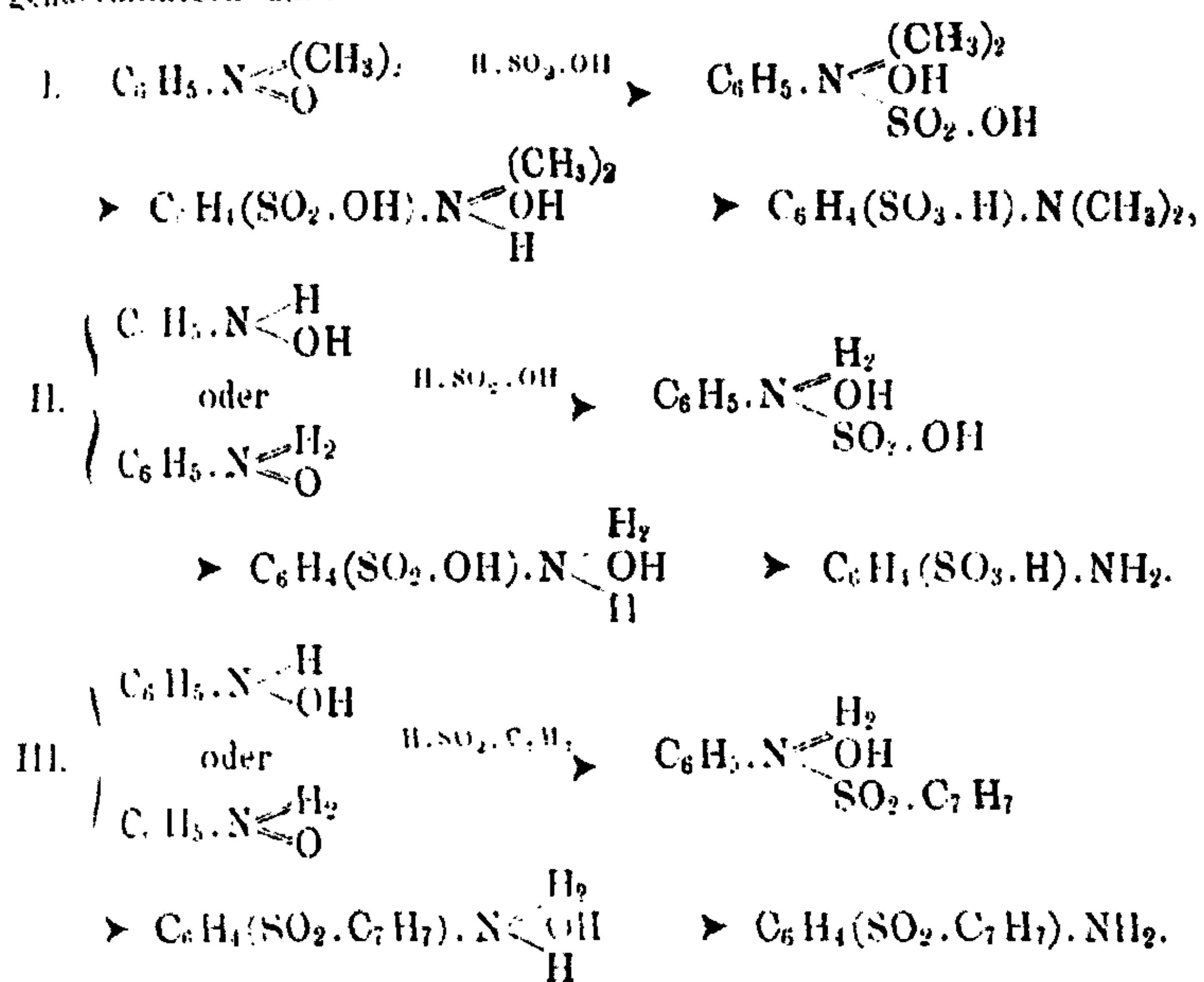
Bei der Bamberger-Tschirner'schen Reaction dagegen findet eine »Umlagerung« statt, die nicht auf vorangehende Hydrolyse oder Dissociation zurückführbar ist (denn Dimethylanilin und verdünnte Schwefelsäure vereinigen sich nicht bei Zimmertemperatur zur Dimethylanilinsulfonsäure):



(Nebenher findet auch Hydrolyse oder Dissociation in Dimethylanilin und Schwefelsäure statt.)

In der Isolirung des Anhydrids vom sauren Alkylpiperidoniumsulfite, $\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{N}(\text{Alk}) \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$, sehe ich eine experimentelle Bestätigung des wesent-

so gewinnt nicht nur die oben mitgetheilte Hypothese betreffs der Umlagerung des tolylsulfinsauren Phenylhydroxylamins an Wahrscheinlichkeit, sondern es fällt auch ein Streiflicht auf die Bildung der Anilinsulfosäure aus schwelliger Säure und Phenylhydroxylamin. Im Gewande analoger Formulirung stellen sich die drei Prozesse folgendermaassen dar:



lichen Inhalts obiger Formeln von Bamberger und Tschirner: ob zunächst das saure Sulfit entsteht oder aber dessen Anhydrid, erscheint mir belanglos; die Hauptsache ist, dass die schwellige Säure sich zunächst zum Stickstoffatom begiebt und dass dann Einwanderung in den Benzolkern erfolgt. Da letztere bei den (aliphatischen) Piperidinbasen nicht vorkommt, ist in Auerbach-Wolffenstein's Fall das primäre Einwirkungsproduct isolirbar.

Die Versuche der Genannten machen es übrigens nicht einmal wahrscheinlich, dass bei der Entstehung von Dimethylanilinsulfosäure aus Dimethylanilinoxyd und schwelliger Säure der Generator der Sulfosäure das

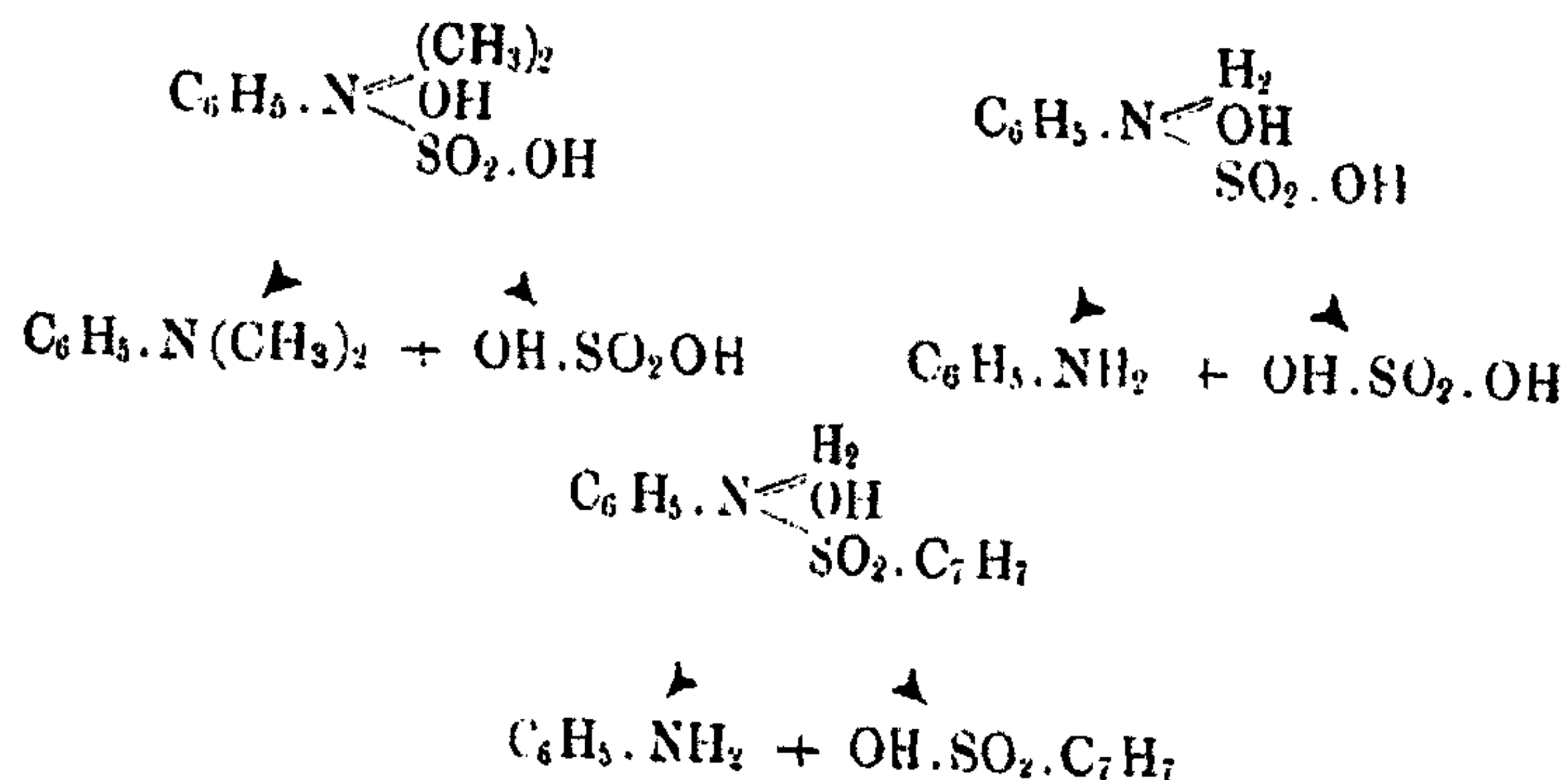
Anhydrid des sauren Sulfits, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{O} \\ \text{SO}_2 \end{array}$, ist und nicht dieses selbst;

auch wenn dies Anhydrid bei der Reaction abscheidbar wäre, würde es doch wohl in wässriger Lösung (und in solcher erhielten wir ja die Sulfosäure) zur Hauptsache in Form des sauren Salzes, $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{SO}_2.\text{OH} \end{array}$, bestehen. Man denke nur an das analoge Verhalten von Schwefeldioxyd in wässriger Lösung.

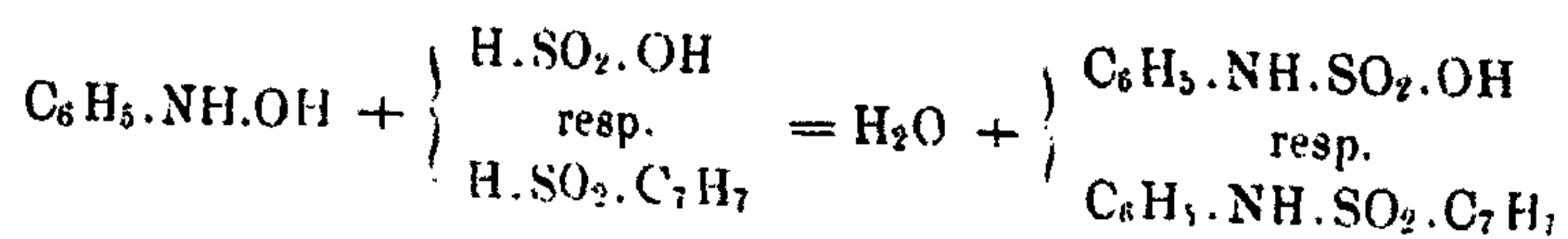
Bezüglich des von Auerbach und Wolffenstein benützten Ausdrucks »Uebertragung der Reaction durch Bamberger und Tschirner auf tertiäre alkylierte Anilinbasen« (diese Berichte 32, 2507 [1899]) verweise ich auf meine frühere Richtigstellung des Sachverhalts, diese Berichte 32, 1159 [1899].

Das Wesentliche dieser Formelreihen besteht in dem Postulat, dass die in jedem einzelnen Fall zunächst entstehenden schwefligsauren Salze (bzw. bei III Sulfinat), in welchen das fünfwerthige Stickstoffatom ausser dem Hydroxyl noch das negative ($\text{SO}_2\text{.OH}$) bzw. ($\text{SO}_2\text{.C}_7\text{H}_7$) trägt, die Umlagerung in Sulfoverbindungen erleiden.

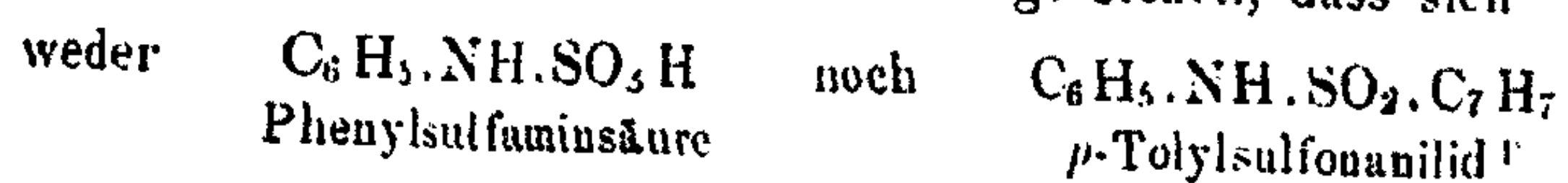
Ausser dieser Umlagerung tritt bei den drei Additionsproducten noch ein (wieder in gleichartigem Sinn verlaufender) Zerfall ein:



Nimmt man an, dass sich im Falle II und III entsprechend der Gleichung:



primär (N^{III} -haltige) Sulfaminverbindungen bilden und dass diese es sind, welche sich zu den Sulfokörpern isomerisiren, so würde einer solchen Hypothese — abgesehen davon, dass die Analogie von II und III mit I wegfällt — die Thatsache im Wege stehen, dass sich



in dem vorausgesetzten Sinne umlagern liessen²⁾.

Aus diesen Gründen ziehen wir es vor, den Process II in oben dargelegter Weise aufzufassen, statt (wie dies früher von Seiten

¹⁾ Erfolgreiche Versuche zur Umlagerung von Benzolsulfonanilid sind schon früher von Bamberger (diese Berichte 30, 2275 [1897]) erwähnt worden. Nicht besser erging es uns mit obigem Tolylsulfonanilid.

²⁾ Phenylsulfaminsäure ist allerdings von Bamberger und Kunz (diese Berichte 30, 2274 [1897]) zu Orthoanilinsulfosäure umgelagert worden, aber nur mittels Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, also unter Bedingungen, welche hier nicht in Betracht kommen.

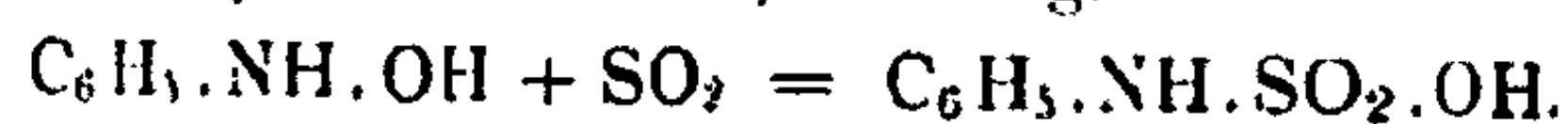
Bamberger's und Kunz's¹⁾ geschah) die Bildung von Anilinsulfonsäure aus Phenylhydroxylamin und schwefliger Säure der Isomerisation zunächst entstehender Phenylsulfaminsäure zuzuschreiben. Gegen diese ältere und für die neuere Anschauungsweise lassen sich auch folgende Beobachtungen von Bamberger und Hindermann²⁾ anführen, welche sich auf die Abhängigkeit des Verlaufs der von ihnen studirten Reaction von der Natur des Mediums beziehen:

1) Leitet man Schwefeldioxyd in eine wässrige Phenylhydroxylaminlösung ein, so entsteht zur Hauptsache Anilinsulfonsäure; neben dieser (in geringer Menge) eine leicht in Anilin und Schwefelsäure spaltbare Verbindung, welche entweder Phenylsulfaminsäure ($C_6H_5.NH.SO_2H$), oder Phenylhydroxylaminsulfit ($C_6H_5.NH_2(OH).SO_2.OH$) oder ein Gemisch von beiden sein kann.

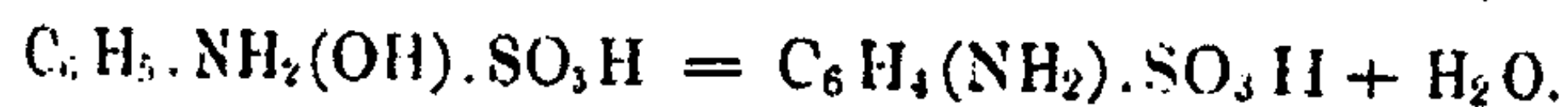
2) Trifft das Gas in trockner, ätherischer Lösung mit Phenylhydroxylamin zusammen, so tritt überwiegend Phenylsulfaminsäure und in geringerem Betrage Anilinsulfonsäure auf³⁾.

Beide Erscheinungen stehen in befriedigender Uebereinstimmung mit unseren, oben dargelegten Hypothesen:

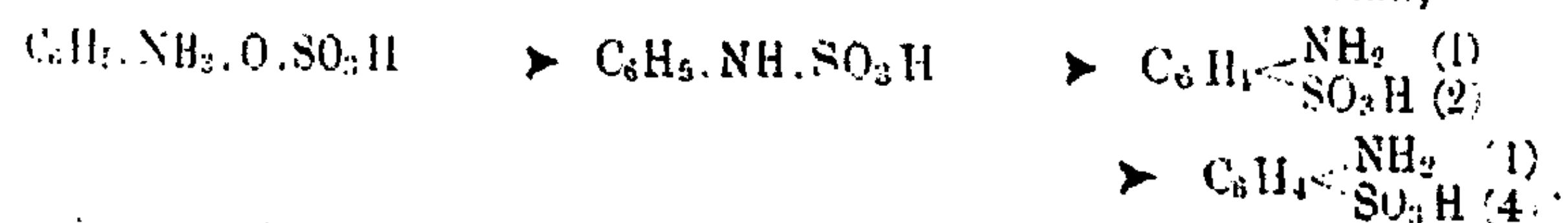
In wasserfreiem Medium kommt Schwefeldioxyd als solches zur Wirkung, indem es sich mit der Base additionell zu der nicht isomerisirbaren Phenylsulfaminsäure⁴⁾ vereinigt.



In wässriger Lösung dagegen reagirt das Gas in Form von schwefliger Säure unter Bildung des Sulfits, welches sich umlagert und anhydrisirt zur Anilinsulfonsäure.



¹⁾ Diese Berichte 30, 2276 [1897]. Dagegen liegt keine Veranlassung vor, in Bezug auf die Bildungsphasen der Sulfanilsäure (welche bekanntlich beim Erwärmen von Anilin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht),



andere Annahmen zu machen als früher (l. cit. 2275).

²⁾ Dissertation von Hindermann, Basel 1897, s. a. diese Berichte 30, 654 [1897].

Die Bildung von Anilinsulfat, Azoxybenzol etc. ist – weil für obige Erörterungen unwesentlich – im Text nicht angeführt. Näheres darüber findet man in der Dissertation von Hindermann.

³⁾ Dass sich auch in ätherischer Lösung Anilinsulfonsäure bildete, mag auf ungenügender Trocknung oder darauf beruhen, dass während der Reaction Wasser erzeugt wurde (was durch die Bildung von Azoxybenzol bewiesen wird). Vielleicht fand auch das zum Zweck der Verarbeitung nachträglich zugesetzte Wasser noch unverändertes $C_6H_5.NH.OH$ und SO_2 vor.

Sollte Letztere von kleinen Mengen der Sulfaminsäure begleitet sein (was nach Obigem zweifelhaft ist), so würde sich dies ungewungen auf kleine Quantitäten Schwefigsäure zurückführen lassen, die wohl auch in wässriger Lösung bestehen.

Experimenteller Theil.

Wir haben die Reaction zwischen Phenylhydroxylamin und *p*-Tolylsulfinsäure in alkoholischer Lösung nur ganz flüchtig untersucht, da dieselbe unter diesen Bedingungen bereits von Bretschneider studirt wurde; seiner Beschreibung ist Folgendes hinzuzufügen:

Verdunstet man die alkoholische Mutterlauge des Tolylsulfonylphenylhydroxylamins, so bleiben — wenn man den Rückstand mit Chloroform behandelt — weisse Krystalle zurück, welchen durch wenig kaltes Wasser, ausser Anilinsalz, das in der vorigen Mittheilung beschriebene *p*-Tolylsulfonat des *p*-Amidophenols entzogen werden kann. Der in Wasser schwer lösliche Theil liefert, mit Natron zersetzt, kleine Mengen des sogleich näher zu beschreibenden Amidophenyl-Tolyl-Sulfons.

Genauer wurde der Vorgang in Chloroformlösung verfolgt.

Nachdem eine Lösung von 25 g Phenylhydroxylamin in 100 ccm Chloroform und eine solche von 60 g Tolylsulfinsäure in 120 ccm Chloroform eine halbe Stunde mit einander in Berührung gewesen, wurden 180 ccm des Lösungsmittels abdestillirt. Die in eine Glasschale überführte Lösung setzte bei eintägigem Stehen Krystalle ab, welche auf dem Platinconus abgesaugt und, bis sie weiss waren, mit Benzol nachgewaschen wurden (Fraction I). Das mit dem Waschbenzol vereinigte Filtrat schied, nachdem es auf ca. 100 ccm mit Benzol aufgefüllt und unter zeitweiligem Rühren etwa 24 Stunden sich selbst überlassen war, einen Krystallbrei aus, welcher ebenfalls abgesaugt und mit Benzol ab gespült wurde (Fraction II); diese Behandlung mit Benzol setzte man fort, so lange sich auf solche Weise noch Krystalle isoliren liessen; Letztere kamen zu II. Die Chloroform-Benzol-Mutterlaugen seien als L bezeichnet.

Eine Probe von I (Gewicht 4—5 g, Schmelzpunkt bei verschiedenen Versuchen zwischen 220° und 235° variirend) wurde mit kochendem Wasser behandelt; löste sich Alles auf und schieden sich beim Abkühlen keine Krystalle aus, so wurde I gemeinsam mit Filtrat D von II (s. unten) verarbeitet, andernfalls vereinigte man I mit II.

Fraction II im Gewicht von 12—15 g (weisse Nadeln, von etwa 210—220° schmelzend) gab, als es zwei Mal mit kochendem Wasser digerirt und jedes Mal nach dem Abkühlen filtrirt war, eine Lösung D

und einen Rückstand C, welcher durch Krystallisation aus heissem Alkohol leicht zu reinigen war und als



erkannt wurde.

Seideglänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 181.5° , in Aceton leicht, in Benzol und Alkohol beim Erhitzen ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich, schwierig in Aether und kaum in Wasser und Petroläther löslich. Die Salze werden durch Wasser theilweise hydrolytisch zerlegt.

0.1546 g Sbst.: 0.3591 g CO_2 , 0.0747 g H_2O . — 0.1752 g Sbst.: 0.4087 g CO_2 , 0.0883 g H_2O . — 0.1712 g Sbst.: 9.1 ccm N (18° , 722 mm). — 0.1541 g Sbst.: 0.1450 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{13}NSO_2$. Ber. C 63.16, H 5.27, N 5.66, S 12.95.
Gef. » 63.33, 62.85, » 5.36, 5.60, » 5.80, » 12.92.

Durch zweistündiges Kochen einer Lösung von 1 g Base in 5 ccm Essigsäureanhydrid entstand ein Acetylderivat, welches durch Auskochen mit Benzol (in welchem es ebenso wie im Ligroin sehr schwer löslich ist) und nachheriges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt wurde. Weisse, bei 198° schmelzende Nadeln, leicht in Aceton und kochendem Alkohol, schwer in Aether löslich. In den Benzolanszügen scheint ein zweiter Körper enthalten zu sein, der aber nicht untersucht wurde.

Zum Zweck der

Synthese des *p*-Tolyl-Amidophenyl-Sulfons.

warden 12 g Anilinchlorhydrat, 20 g Paratolylsulfonsäure und 30 g Phosphorpentoxyd eine Stunde auf 150° erhitzt. Durch Auskochen mit Salzsäure liess sich dem Rohrinhalt ein Basengemisch entziehen, in welchem das soeben beschriebene Sulfon enthalten war. Aus kochendem Alkohol (Thierkohle) öfters umkrystallisirt, erschien es in weissen Nadeln, die sich in Bezug auf den Schmp. (181.5°) und sonstige Eigenschaften mit der aus Phenylhydroxylamin und Tolylsulfinsäure gewonnenen Base identisch erwiesen. Zum Ueberfluss wurde die Identität noch durch den Vergleich der beiderseitigen Acetylderivate (Schmp. 198°) erwiesen.

Die neben dem Sulfon vom Schmp. 181.5° bei dieser Synthese erzeugten Substanzen — für uns ohne Interesse — blieben ununtersucht.

Das wässrige, oben als D bezeichnete Filtrat schied nach starkem Eindampfen beim Erkalten gelbweisse Nadeln ab, die sich — bis zur Schmelzpunktconstanz umkrystallisirt — bei $235-236^{\circ}$ verflüssigten und als

Paratolylsulfonsaures Anilin, $C_6H_4(CH_3).SO_2.OH.C_6H_5.NH_2$
erkannt wurden. Da Norton¹⁾ den Schmelzpunkt des Salzes zu 223° angiebt, bereiteten wir dasselbe aus den Componenten und fanden seine Eigenschaften (einschliesslich des Schmelzpunktes) genau übereinstimmend mit denjenigen des aus Phenylhydroxylamin und Sulfinsäure erhaltenen Präparats.

Nachdem die Mutterlauge desselben bei gelinder Temperatur verdunstet war, hinterblieb ein Rückstand, welcher sich durch Auflösen in Alkohol und Wiederabscheiden mit Chloroform in silberglänzende, constant bei 245–245.5° schmelzende Blättchen verwandelte. Sie zeigten sich in jeder Beziehung identisch mit den in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen

Paratolylsulfonsauren Paraamidophenol,
 $C_6H_4(CH_3).SO_2.OH.C_6H_4(NH_2)(OH)$.

Menge unbedeutend.

Die oben als L bezeichneten Chloroform-Benzol-Mutterlaugen wurden unter einer Vacuumglocke im trocknen Luftstrom vom Lösungsmittel befreit und dann mit Ligroin ausgekocht, wodurch ein Gemisch von

Tolylsulfonyl-Phenylhydroxylamin, $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ SO_2.C_7H_7 \end{smallmatrix}$ und
sehr wenig

p,p-Tolyldisulfoxyd, $C_7H_7.SO_2.S.C_7H_7$,

entfernt wurde. Die Trennung beider erfolgte nach den Angaben der öfter citirten Mittheilung.

Der in Ligroin sehr schwer lösliche Antheil, welcher bei der Extraction mit diesem Medium hinterblieb, löst sich bei wiederholter Behandlung mit siedender, verdünnter Salzsäure unter Zurücklassung eines schmierigen Harzes auf. Die saure Lösung schied, nach dem Erkalten mit Aetznatron übersättigt, eine Fällung A aus, welche aus mindestens zwei, vielleicht drei, festen, auf Grund ihrer verschiedenen Alkohollöslichkeit trennbaren Basen bestand. Man isolirte neben einer in kaltem Alkohol schwer löslichen, bei 181.5° schmelzenden, welche sich mit dem oben beschriebenen Sulfon identisch zeigte, eine zweite, etwas leichter lösliche vom constanten Schmp. 142.5°. Sie zeigte sämtliche Eigenschaften des in der vorausgehenden Abhandlung beschriebenen

Paratoluolsulfonsäure-p-Amidophenylesters,
 $C_6H_4(CH_3).SO_2.O.C_6H_4(NH_2)$

Aus dem ätzalkalischen Filtrat von A liessen sich

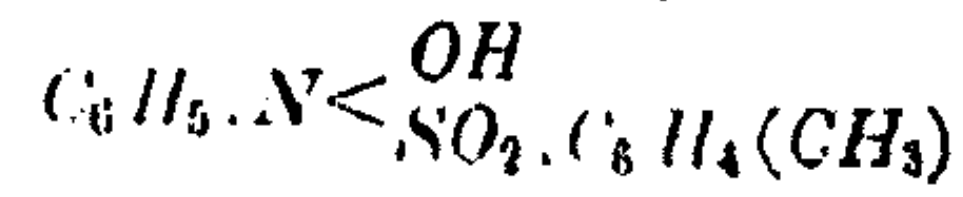
Anilin und *Paramidophenol*

isoliren.

¹⁾ Norton und Allen, Am. J. 10, 143.

Anhang.

Die

Synthese des β -Paratolylsulfonyl- β -Phenylhydroxylamins

vollzieht sich fast quantitativ, wenn man 9 g *p*-Tolylsulfonsäurechlorid, gelöst in 50 cem Alkohol, allmählich einer Lösung von 10 g Phenylhydroxylamin in 30 cem Alkohol hinzufügt. Nach zweistündigem Stehen scheid Wasser die in der Ueberschrift bezeichnete, durch Krystallisation aus Alkohol oder Benzol leicht zu reinigende Substanz aus. Sie erwies sich mit dem aus Phenylhydroxylamin und Tolylsulfinsäure erhaltenen Präparat identisch.

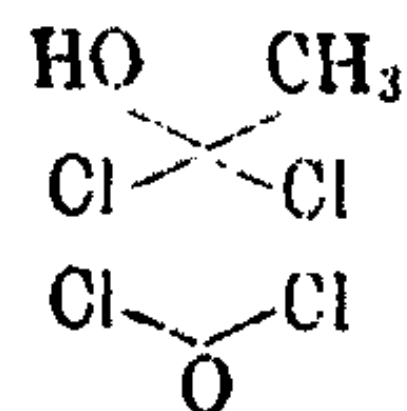
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eigenöss. Polytechnicums.

40. Th. Zincke: Zur Geschichte der Chinole.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Die im letzten Heft der Berichte (88, 3600—3658) [1900] enthaltenen Mittheilungen Bamberger's über Chinole veranlassen mich zu einigen Bemerkungen.

Bamberger hat ganz übersehen, dass ich bereits vor 4 Jahren eine zur Klasse der Chinole gehörige Verbindung, das Chlorderivat:

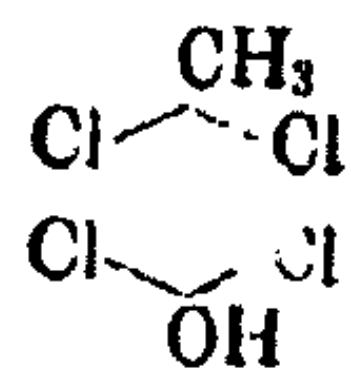


in Händen gehabt und sein Verhalten genau beschrieben habe¹⁾. Der kurze Hinweis Bamberger's auf die Zincke-Auwers'schen alkalilöslichen Oxykörper (S. 3621) trägt den thatsächlichen Verhältnissen in keiner Weise Rechnung und kann nur irre führen.

Eine directe Verknüpfung der obigen Verbindung mit der Stammsubstanz, welche Bamberger jetzt entdeckt hat, fehlt allerdings noch, aber Bildungsweise und Verhalten der Chlorverbindung können meiner Meinung nach keinen Zweifel darüber lassen, dass die von mir gegebene Formel die richtige ist. Ich glaube, die Constitution der chlorthaltigen Verbindung ist ebenso sicher nachgewiesen, wie die der chlorfreien.

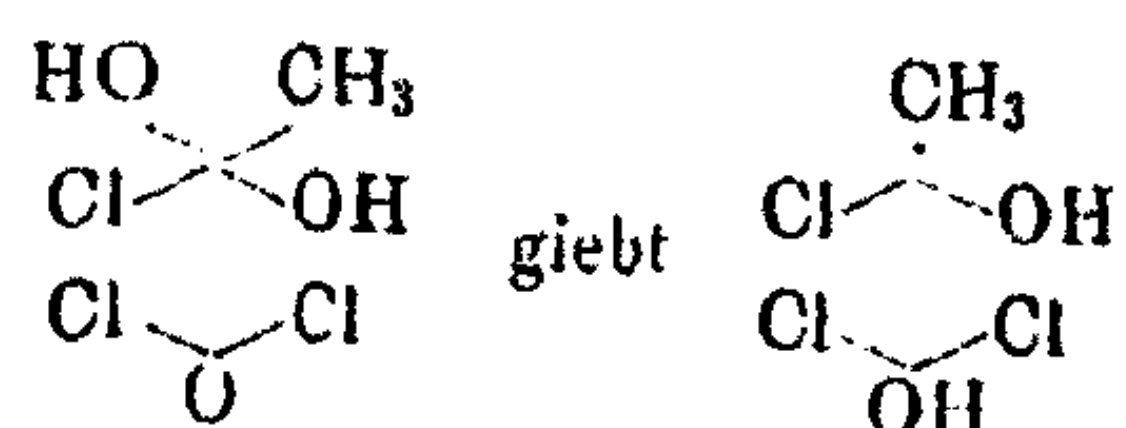
Th. Zincke, Ueber eine neue Reihe von chinonartigen Derivaten. Diese Berichte 28, 3121 [1896].

Abgesehen von der Bildungsweise — die Verbindung entsteht in guter Ausbeute durch Oxydation von Tetrachlor-*p*-kresol mit warmer Salpetersäure¹⁾ — ist es vor allem das Verhalten bei der Reduction, welches für die gegebene Chinonformel spricht, die Verbindung geht glatt in Tetrachlor-*p*-kresol



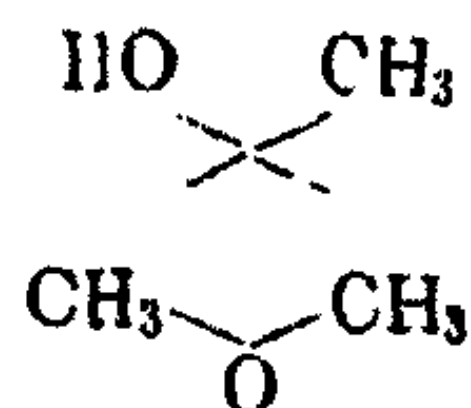
zurück, ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der halogenfreien Chinole, welche nach Bamberger die zugehörigen Phenole liefern. Auch gegen Alkali verhält es sich wie die einfacheren Chinole, es löst sich leicht darin auf, ferner giebt es wie diese letzteren ein Acetylderivat.

Sehr scharf prägt sich der Chinoucharakter der Chlorverbindung in dem Verhalten gegen Alkali und gegen Anilin aus; ein Chloratom wird durch OH bzw. NH.C₆H₅ ersetzt, und die entstehenden Verbindungen sind noch Chinonderivate, das Hydroxyderivat lässt sich leicht zu einer Dioxyverbindung reduciren:



(Vergl. die betreffende Abhandlung).

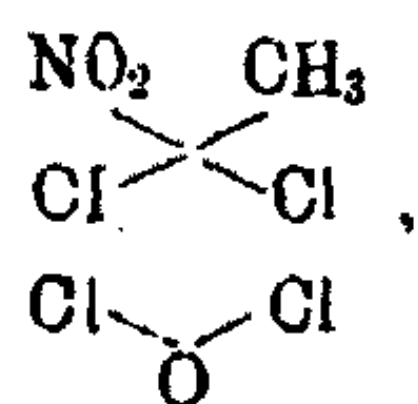
Mit Phenylhydrazin habe ich keine Reaction erzielen können, was verständlich erscheint, da ja das Chinol der Mesitylenreihe



auch nicht reagirt.

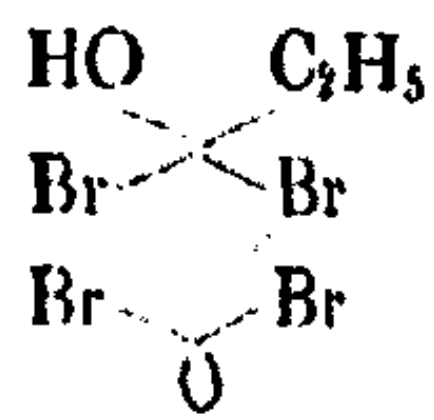
Die interessante, von Bamberger beobachtete Umlagerung der Chinole in die isomeren Hydrochinone kann bei dem Chlorderivat nicht eintreten, da es an dem nöthigen Wasserstoffatom fehlt.

¹⁾ In der Kälte bildet sich ein Nitroketon:

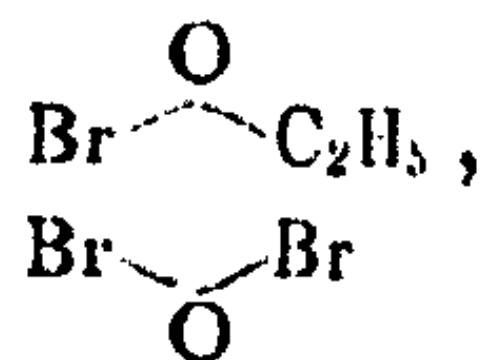


welches aber beim Erhitzen mit Essigsäure in das Oxyketon (Chinol) übergeht.

Bei dem Chinol aus Tetrabrom-*p*-äthylphenol,

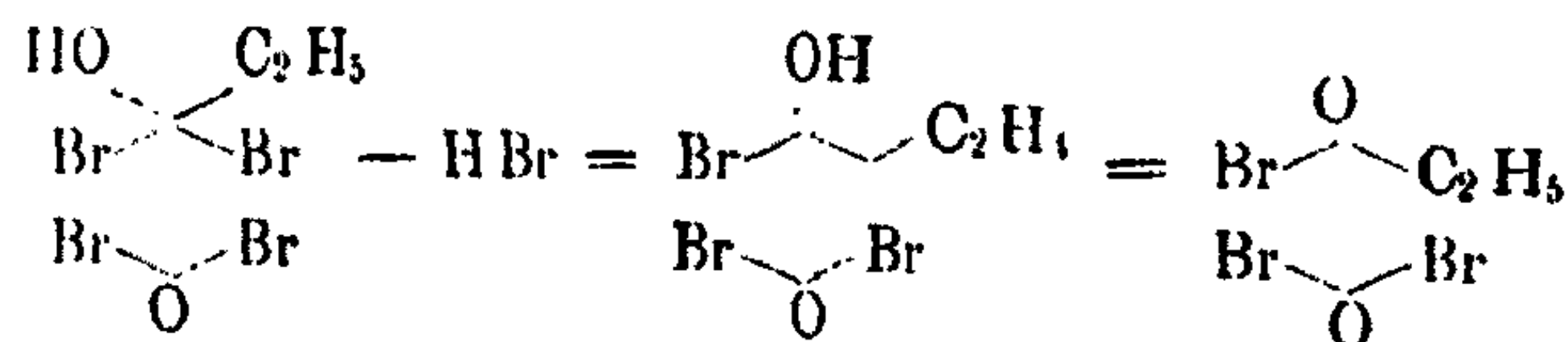


ist mir aber die Umwandlung in ein *p*-Chinonderivat gelungen; behandelt man es in der Kälte mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt Bromwasserstoff aus, und man erhält unter Verschiebung der Aethylgruppe das Tribromderivat des Aethyl-*p*-chinons:



welches in gelben Blättchen krystallisirt. Schmp. 118–120°. Das zugehörige Hydrochinon bildet farblose Nadelchen, es schmilzt bei 141°.

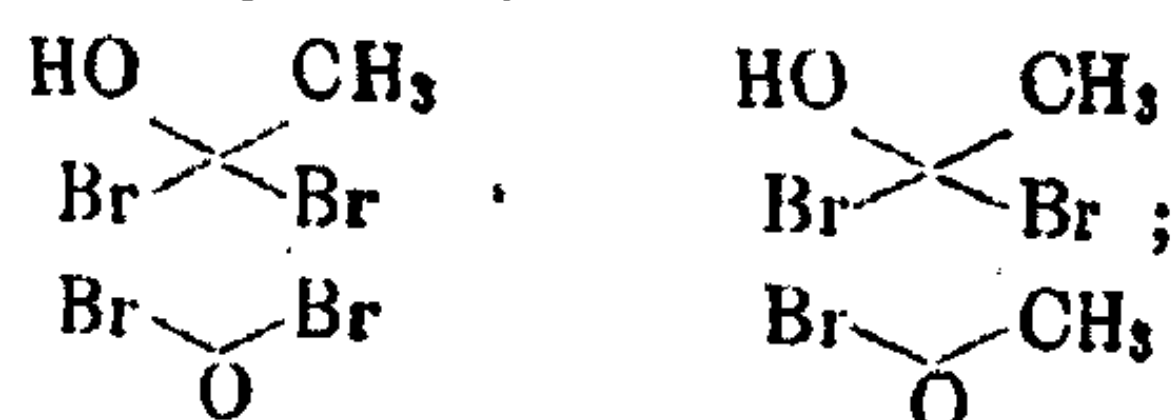
Den Reactionsverlauf glaube ich in der folgenden Weise ausdrücken zu können:



Das erwähnte Chinol ist leicht zugänglich; es entsteht beim Erhitzen von Tetrabrom-Aethylphenol mit Salpetersäure von 1.35 spec. Gew.; auch durch andauerndes Kochen des Phenols mit verdünnter Salpetersäure (1:3) kann man es erhalten. Es krystallisirt aus Benzin-Benzol in schönen Nadelchen, welche bei 140° schmelzen. Von Sodalösung wird es nicht verändert, Natronlauge verwandelt es in ein Natriumsalz, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist. Durch Reduction mit Zink und Bromwasserstoff geht es wieder in Tetrabrom-*p*-Aethylphenol über.

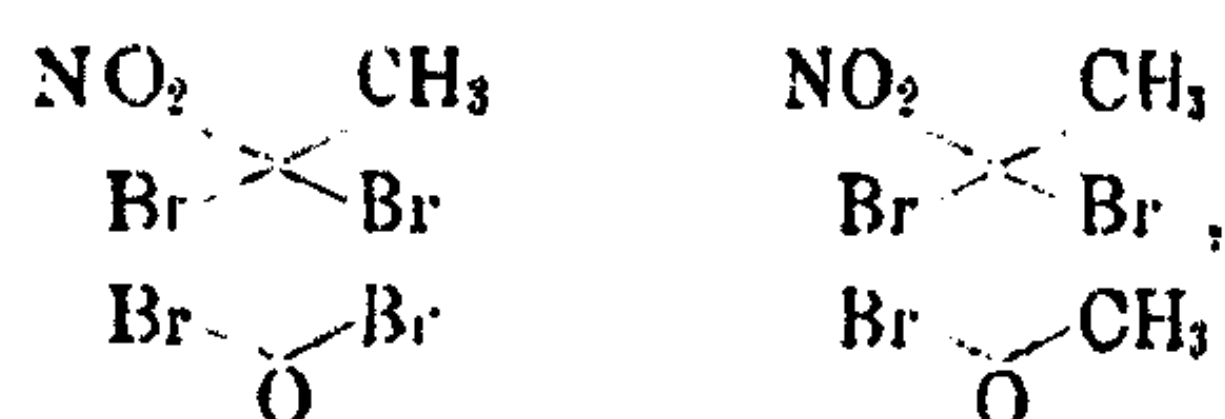
Die Acetylverbindung des Chinols krystallisirt aus verdünnter heisser Essigsäure in compacten Krystallen, welche bei 124° schmelzen.

Leicht zugänglich ist auch das Chinol aus Tetrabrom-*p*-Kresol und aus Tribrom-*m*-Xylenol,



beide entstehen beim Kochen der Phenolderivate mit Salpetersäure (1.35–1.36 spec. Gew.).

Wie bei dem Tetrachlor-*p*-Kresol bilden sich auch hier zunächst Nitroketone,



und für die Darstellung des Chinols aus dem Xylenoderivate ist es sogar zweckmässig, die Nitroverbindung abzuscheiden und diese durch Kochen mit Essigsäure zu zersetzen.

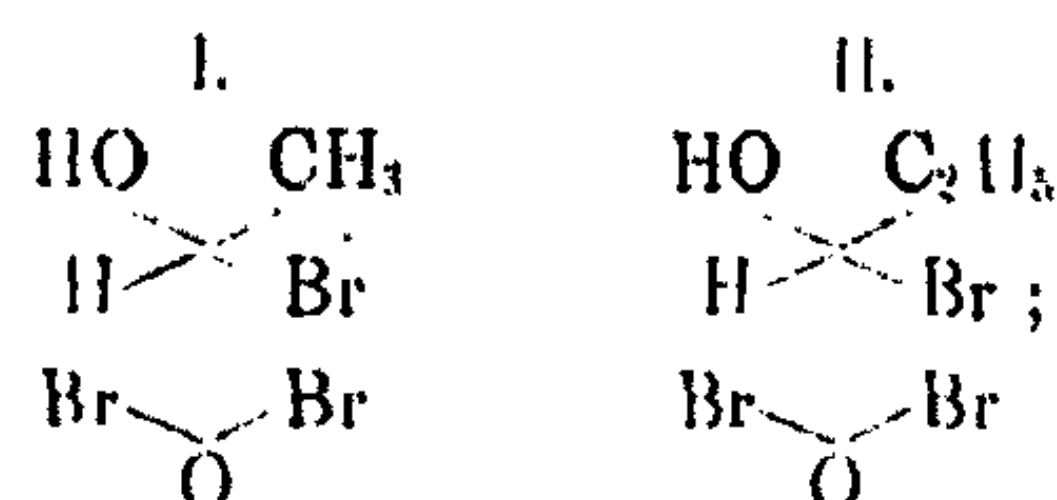
Das Chinol und Tetrabrom-*p*-Kresol krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in kleinen, schwach gelblichen Blättchen, welche 205° schmelzen; in Soda ist es unlöslich, in verdünntem Alkali löslich, durch Reduction geht es wieder in Tetrabrom-*p*-Kresol über. Gegen Anilin und gegen Alkali verhält es sich wie die entsprechende Chlorverbindung. Die Acetylverbindung krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, welche bei 175–176° schmelzen.

Das Chinol aus Tribrom-*m*-Xylenol krystallisirt aus Benzol in farblosen, gut ausgebildeten, flächenreichen Krystallen von monoklinem Habitus; es schmilzt bei 176°. Reduktionsmittel erzeugen wieder Tribromxylenol.

Die Acetylverbindung krystallisirt aus heisser, verdünnter Essigsäure in weissen Nadeln, welche bei 129° schmelzen.

Die sauren Eigenschaften dieses Chinols sind sehr abgeschwächt, es löst sich nur in geringer Menge in verdünntem Alkali¹⁾. Mit alkoholischem Alkali tauscht es ein Bromatom gegen Hydroxyl aus.

Weniger leicht als die Perhalogenchinole lassen sich die halogenärmeren durch Oxydation der entsprechenden Phenolderivate gewinnen. Dargestellt sind bis jetzt die beiden folgenden Tribromderivate:



sie bilden sich, wenn man die entsprechenden Tribromphenole in Eisessiglösung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 versetzt, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen lässt und dann erst weiter verarbeitet. Unterbricht man die Einwirkung der Salpetersäure nach kurzer Zeit, indem man in Wasser giesst, so scheiden sich Dibromnitrophenole aus. Eine Erklärung dieses Vorganges, bei welchem

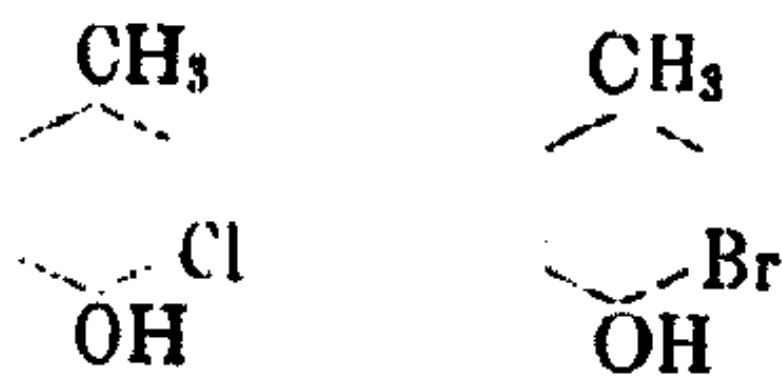
¹⁾ Das Chinol aus Dibrompseudocumenol scheint ganz unlöslich in Alkali zu sein (diese Berichte 28, 3125 [1895]).

zunächst Brom abgespalten und durch die Nitrogruppe ersetzt wird, dann aber diese wieder austritt und dafür Brom eintritt, während zugleich Oxydation stattfindet, vermag ich nicht zu geben.

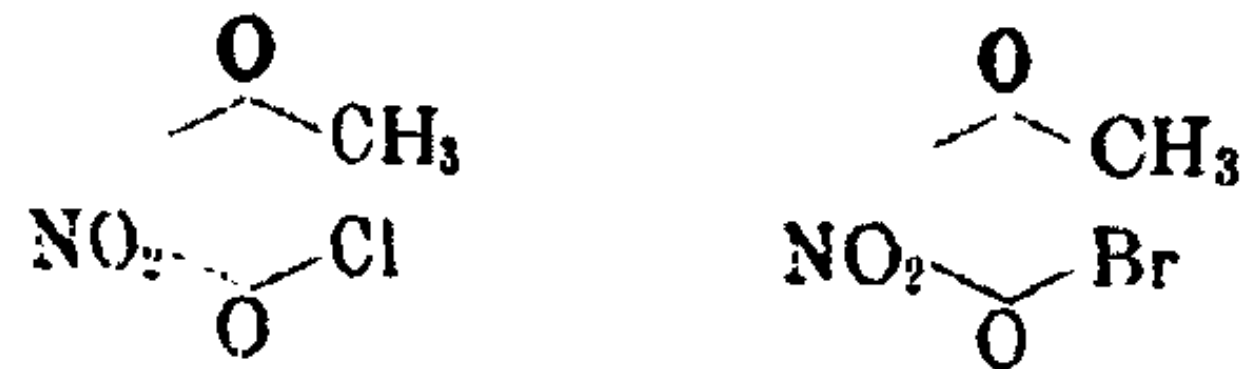
Die entstehenden Verbindungen sind gut charakterisirt. Das Tribromkresolderivat (I) krystallisirt aus Eisessig in durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen, welche bei 128° unter Gelbfärbung schmelzen. Es ist alkalilöslich und wird durch Reduction wieder in Tribrom-*p*-kresol übergeführt. Die Acetylverbindung krystallisirt aus verdünntem Eisessig in kleinen Täfelchen, welche ebenfalls bei 127—128° schmelzen.

Das Tribromäthylphenolderivat (II) wird am besten aus einem Gemisch von Benzol und Benzin (1:3) umkrystallisirt; es bildet weisse, büschelförmig gruppirte Nadeln, welche bei 105° schmelzen; es ist ebenfalls in Alkali löslich.

Auch das Monochlor- und Monobrom-*p*-Kresol:



habe ich in Gemeinschaft mit Dr. Emmerich in derselben Richtung untersucht. Man muss concentrirte Salpetersäure (1.51 spec. Gew.) anwenden; die Einwirkung ist dann sehr heftig, führt aber nicht zu Chinolen, wie ich anfangs glaubte¹⁾, sondern zu wirklichen Chinonen, welche sich durch die folgenden Formeln ausdrücken lassen:



Neben der Oxydation ist Nitrirung eingetreten, und die Methylgruppe hat ihren Platz gewechselt; doch lässt sich vorläufig nicht sagen, welchen der beiden zur Verfügung stehenden Orthoplätze sie eingenommen hat. Die Verbindungen sind genau untersucht, ich komme bei einer anderen Gelegenheit darauf zurück.

Marburg, im Januar 1901.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 61, 566 [1900].

41. Julius Tafel: Reductionsproducte der Harnsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 30. Januar.)

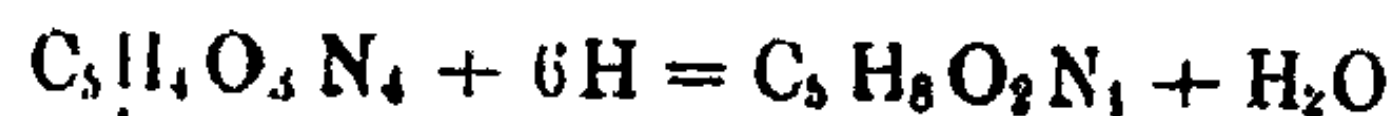
Ein grosser Theil der Arbeit, durch welche Emil Fischer zu der heute allgemein angenommenen Anschauung über die Natur der Harnsäure, des Xanthins, und anderer physiologisch interessanter Substanzen als »Oxypurine« geführt worden ist, gründet sich auf eine indirecte Reduction der einzelnen sauerstoffhaltigen Molekültheile der Harnsäure und ihrer Derivate, indem der Sauerstoff zuerst durch Chlor ersetzt und dieses dann durch Wasserstoff ausgetauscht wurde.

Eine directe Reduction der Harnsäure dagegen scheint, wenn man von der Strecker'schen Spaltung des Moleküls durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure¹⁾ in Kohlensäure, Ammoniak und Glycerin absieht, bis jetzt niemals durchgeführt worden zu sein.

Emil Fischer²⁾ hat eine gelegentliche Angabe Strecker's, dass Harnsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam Xanthin liefere, nicht bestätigt gefunden, vielmehr bei ihrer Nachprüfung beobachtet, dass die Säure, wenn Luft von der alkalischen Lösung fern gehalten wird, selbst bei monatelanger Einwirkung des Reductionsmittels unverändert bleibt.

Ich habe nun gefunden, dass eine Lösung von Harnsäure in wasserhaltiger Schwefelsäure bei der Elektrolyse mit Bleielektroden reichliche Mengen Wasserstoff aufnimmt. Aber aus Gründen, auf welche unten näher einzugehen ist, glückt es nur unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen, krystallisirte Reductionsproducte zu erhalten.

Die Reduction lässt sich so leiten, dass neben geringen Mengen nicht krystallisirender Substanzen als Hauptproduct ein einheitlicher krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $C_5H_8O_2N_4$ gewonnen wird, welcher nach folgender Gleichung entsteht:



Dieses Reductionsproduct der Harnsäure weicht in seinem chemischen Verhalten völlig von der Letzteren ab. Es ist keine Säure mehr, zeigt aber auch andererseits, trotz des hohen Stickstoffgehaltes, keine deutlich erkennbaren, basischen Eigenschaften³⁾. Es ist ferner in hohem Maasse beständig gegen neutrale und saure

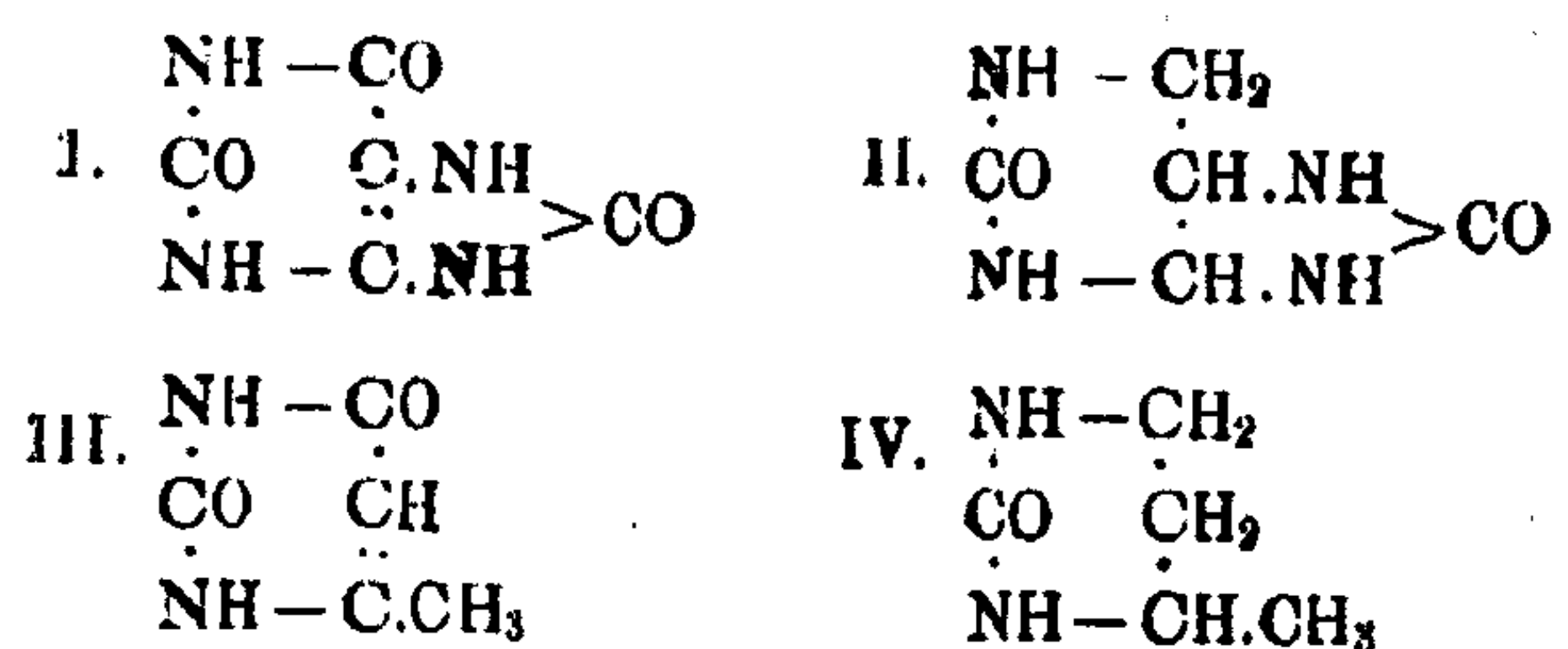
¹⁾ Zeitschrift f. Chem. 1868, 215. ²⁾ Diese Berichte 17, 329 (1884).

³⁾ Solche treten etwas deutlicher, aber immer noch sehr schwach an den höheren Methylderivaten des Körpers auf. Vgl. die folgende Abhandlung.

Oxydationsmittel (Permanganat, Brom), bietet also das Bild eines vollkommen gesättigten, organischen Körpers.

Da eine Reihe von Derivaten des Körpers dargestellt und zu benennen sind, will ich für denselben einen besonderen Namen einführen und nenne ihn **Puron**.

Nachdem sich bei der elektrolytischen Reduction sämtlicher untersuchter Xanthine¹⁾ und auch des Guanins ausschliesslich der in Stellung 6 des Purinkerns stehende Sauerstoff als eliminierbar erwiesen hat, ferner nach den bei der Reduction des Methyluracils²⁾ gewonnenen Resultaten, ist von vornherein für das Puron die Formel II³⁾ wahrscheinlich, nach welcher seine Bildung aus Harnsäure (I) speciell dem Uebergang von Methyluracil (III) in Methyltrimethylenharnstoff (IV) ganz analog erscheint.



Dass thatsächlich beim Uebergang von Harnsäure in Puron der Sauerstoff in Stellung 6 verschwindet, wird durch die Barytspaltung des letzteren Körpers bewiesen, welche 2 Moleküle Kohlensäure liefert, was mit einer anderen Annahme kaum in Einklang zu bringen wäre. Dagegen ist nicht zu verkennen, dass man von vornherein einem Körper der Constitution II⁴⁾ deutlich ausgeprägte basische Eigenschaften zu schreiben wird, welche das Puron nicht besitzt. Aber das Fehlen oder Zurücktreten basischer Eigenschaften ist bei einem verhältnissmässig wasserstoffreichen Körper mit 4 Stickstoff-

¹⁾ Vgl. diese Berichte 32, 3194 und 3206 [1899], 33, 3369 [1900]. Die Arbeiten über Desoxyxanthin und Desoxyguanin werden in einem der nächsten Hefte erscheinen.

²⁾ Diese Berichte 33, 3378 [1900].

³⁾ Die Molekulargewichtsbestimmung ist am Trimethylpuron ausgeführt worden und ergab das oben angenommene Molekulargewicht.

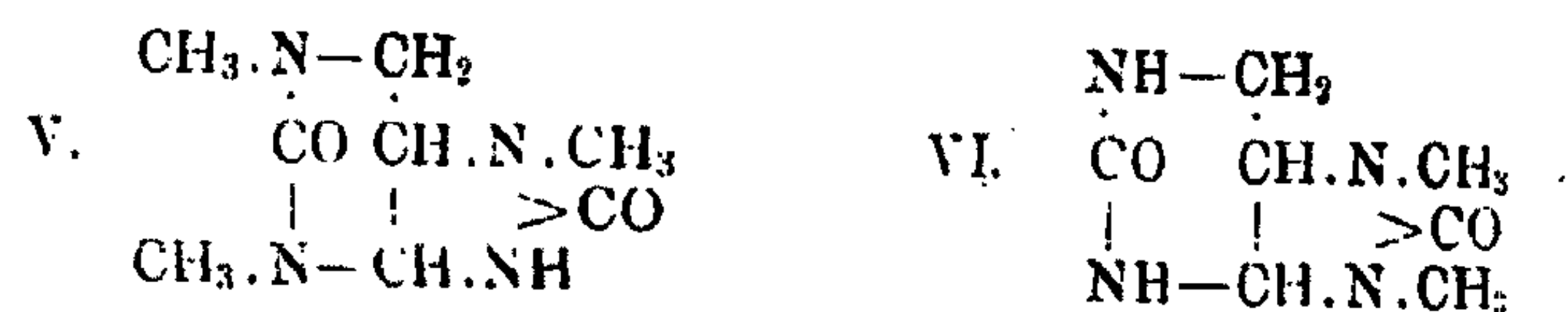
⁴⁾ Eine ähnliche Constitution wird nach Untersuchungen von Oskar Widmann (diese Berichte 19, 2477 [1886]) dem Glycoluril oder Acetylenharnstoff zugeschrieben. Mit der Herstellung dieses Körpers, sowie seiner Methyl-derivate zum Zweck der Vergleichung ihres allgemeinen Verhaltens mit den der Purone bin ich beschäftigt.

atomen und nur 2 Sauerstoffatomen im Molekül an sich merkwürdig und die nächstliegende Formel II wird in dieser Beziehung von keiner der sonstwie konstruirbaren übertroffen. So sieht man sich also zu der Annahme gezwungen, dass die eigenthümliche ringförmige Zusammenlagerung zweier Harnstoffgruppen, wie sie die Formel II darstellt, ein Zurücktreten der basischen Eigenschaften der Carbamidgruppe zur Folge habe. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint das Puron als Repräsentant einer neuen Körperklasse mit besonderen Eigenschaften.

Nicht minder merkwürdig und unerwartet als der neutrale Charakter des Purons, ist seine Fähigkeit, sich in ein Isomeres von ungesättigtem Charakter umzulagern, welches nunmehr sowohl Säure wie Base ist, von Oxydationsmitteln leicht angegriffen wird und ausserdem eine charakteristische braunviolette Farbenreaction mit Eisenchlorid liefert.

Dieses »Isopuron« entsteht neben dem Puron bei der elektrolitischen Reduction der Harnsäure, wenn man nicht bei sehr tiefer Temperatur arbeitet. Ganz glatt geschieht die Isomerisation beim Erwärmen des Purons mit Alkali oder mit alkoholischer Schwefelsäure. Einen rückwärtigen Uebergang von Isopuron in Puron habe ich dagegen bis jetzt noch nicht aufgefunden.

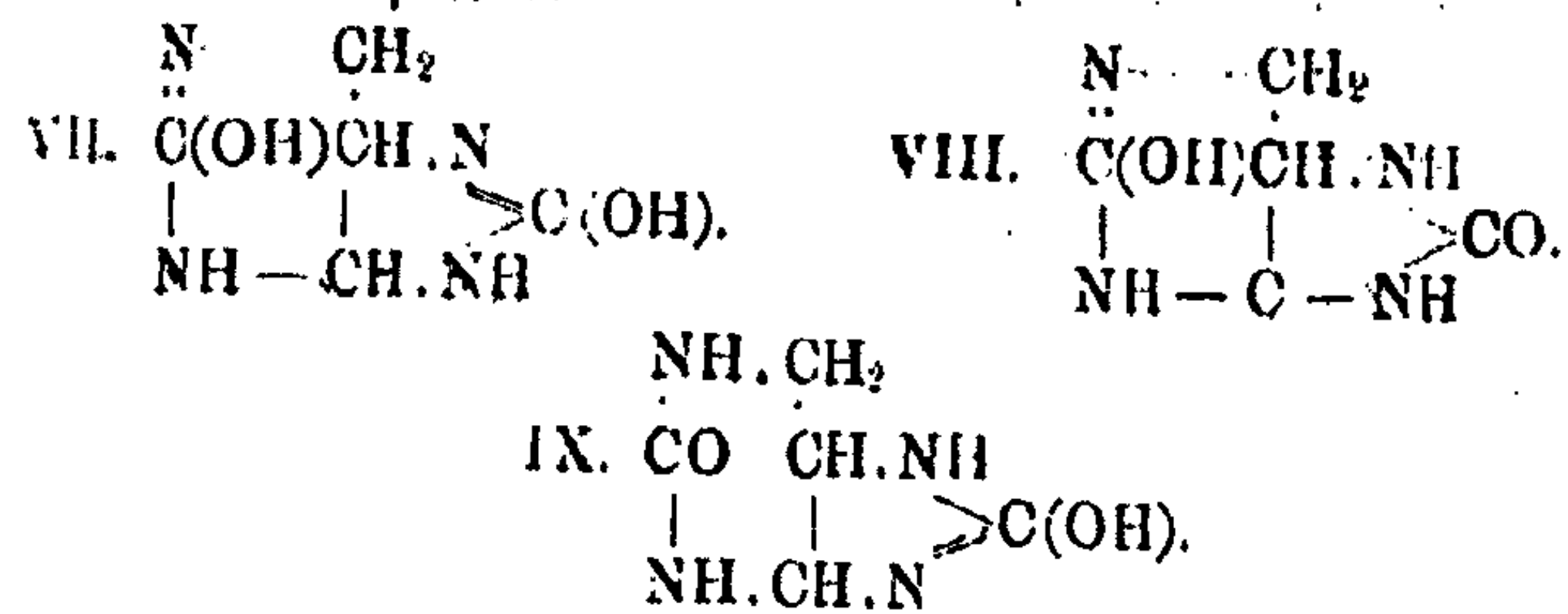
Die gleiche Isomerie wiederholt sich bei den Methylderivaten des Purons¹⁾. Aus sämtlichen untersuchten Methylpuronen, mit einziger Ausnahme des Tetramethylpurons, wurden durch Behandlung mit warmem Alkali Körper mit Eisenchloridreaction erhalten. Das Tetramethylpuron dagegen bleibt bei der gleichen Behandlung völlig unverändert, sodass also die Isomerie-Erscheinung an das Vorhandensein mindestens einer freien Imidgruppe im Puron gebunden erscheint. Dass dies aber nicht eine bestimmte Imidgruppe ist, folgt daraus, dass sowohl das 1.3.7-Trimethylpuron (V) aus Hydroxycaffein, als das 7.9-Dimethylpuron (VI) aus 7.9-Dimethylharnsäure die Fähigkeit zur Umlagerung zeigen.



Wie nun diese Isomerien zu formuliren sind, kann ich bis auf Weiteres nicht entscheiden. Es erscheint mir durchaus nicht ausgeschlossen, dass in diesen complicirten Carbamidderivaten Lactim- und Lactam-Formen je eines pseudomeren Körperpaares vorliegen, dass

¹⁾ Vergleiche die folgende Abhandlung.

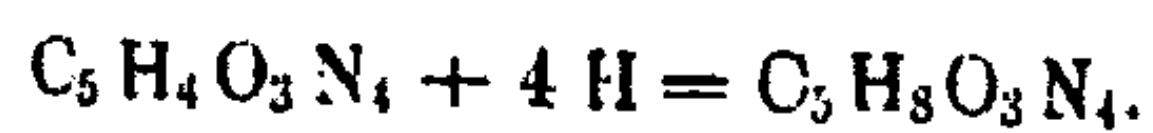
also das Puron der Formel II, das Isopuron einer der Formeln VII, VIII oder IX entspricht:



Andererseits liegt die Möglichkeit vor, dass bei der Umwandlung von Puron in Isopuron einer der Ringe (oder vielleicht beide) des Puronmoleküls geöffnet und in anderer Weise wieder geschlossen werden¹⁾. Doch lässt sich unter dieser Annahme kaum eine Formel construiren, welche die auffallenden Eigenschaftsunterschiede der beiden Substanzen in völlig befriedigender Weise erklären würde. Das Gleiche scheint mir von einigen anderen Formulierungsmöglichkeiten zu gelten, auf welche ich daher nicht näher eingehe.

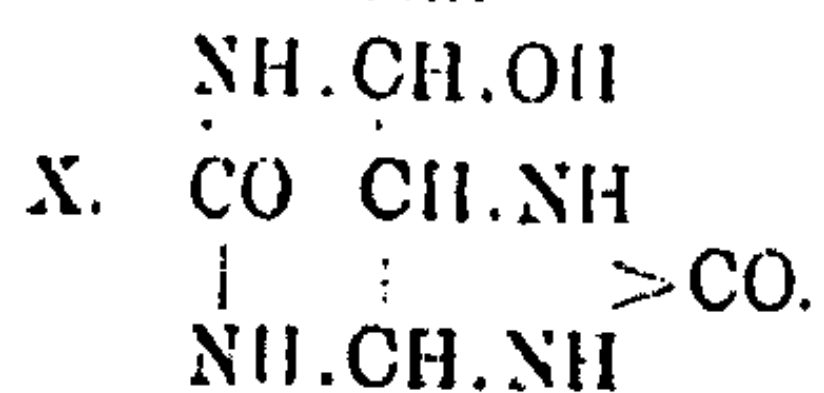
Anklärung in dieser Frage wird nur die weitere Untersuchung der Isomeren liefern können. Da eine solche voraussichtlich längere Zeit in Anspruch nehmen wird, erachte ich es für angezeigt, vorläufig die bisher erzielten Resultate zu veröffentlichen.

Bei der elektrolytischen Reduction der Harnsäure tritt, wenn man sehr langsam und in hochprocentiger Schwefelsäure operirt, neben Puron und Isopuron ein prachtvoll krystallisirender Körper der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$ auf, welcher sich also nach folgender Gleichung bildet:



Ich nenne ihn vorerst Tetrahydroharnsäure. Er ist eine ausgeprägte Säure, seine wässrige Lösung reagirt schwach sauer auf Lakmus, die der Alkalisalze aber alkalisch. Basische Eigenschaften zeigt der Körper nicht; gegen Oxydationsmittel ist er sehr beständig, zeigt also gesättigten Charakter.

Der Entstehungsweise nach, wäre es das Nächstliegende, dieser Substanz die Formel X zuzuweisen:



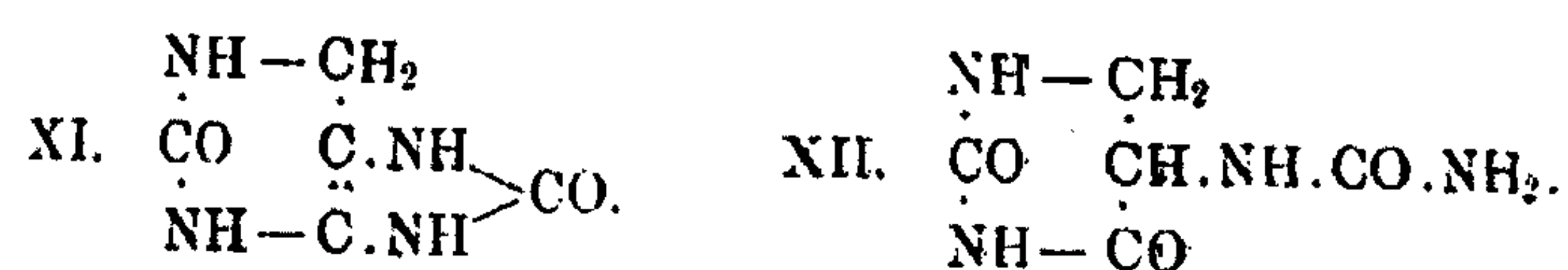
Hierunter fällt auch die auf den ersten Blick verlockende Hypothese, dass die Isomeren im Verhältniss des Aethylenharnstoffs zum Pseudoäthylenharnstoff von Gabriel (diese Berichte 22, 1151 [1889]) stehen. Aber schon die wenigen Angaben, welche über die chemische Natur des Letzteren (nicht isomeren Körpers) vorliegen, lassen eine Analogie desselben mit dem Isopuron ausgeschlossen erscheinen.

Darnach würde die Tetrahydroharnsäure als ein Zwischenglied beim Uebergang von Harnsäure in Puron erscheinen. Thatsächlich lässt sie sich jedoch elektrolytisch nicht weiter zu Letzterem reduciren. Nach Formel X würde der Mangel an basischen Eigenschaften der Substanz den gleichen, vorerst unbekanntem Ursachen zuzuschreiben sein, wie im Puron selbst, dagegen bietet die Formel kaum genügende Anhaltspunkte für die ausgeprägt saure Natur der Tetrahydroharnsäure. Zudem zeigt die Letztere nicht die Fähigkeit, sich in ein dem Isopuron analoges Isomere umzulagern.

Die Tetrahydroharnsäure verliert sehr leicht Kohlensäure und Ammoniak, so beim Erhitzen für sich und bei längerem Kochen mit Barytwasser oder verdünnten Säuren. Auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine kalte mineralische Lösung von Tetrahydroharnsäure entweicht neben Stickstoff Kohlensäure, und es bilden sich die Salze einer Base der Zusammensetzung $C_4H_7O_2N_3$ nach der Gleichung:



Diese Zersetzungen legen folgende Hypothese über Entstehung und Constitution der Tetrahydroharnsäure nahe: bei der elektrischen Reduction der Harnsäure mag zunächst die Carbonylgruppe in Stellung 6 zur Methylen-Gruppe reducirt werden, sodass intermediär die Desoxyharnsäure (XI) entsteht. Diese wird aber zum grössten Theil, bei rascher Reduction vollständig, unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung in Puron (II) übergeführt, während bei langsamer Reduction ein Theil unter Ringsprengung Wasser aufnimmt und in einen Körper übergeht, welcher eine freie Caramidgruppe enthält, wie sie z. B. die Formel (XII) zeigt¹⁾.



Eine solche Formel für Tetrahydroharnsäure würde die erwähnten Zersetzungen derselben gut erklären und auch mit der sauren Natur des Körpers sowie mit seiner Beständigkeit gegen Oxydationsmittel²⁾ im Einklang stehen, nicht so ganz allerdings mit seinem Unvermögen, Salze mit Mineralsäuren zu bilden; sie lässt das Reductionsproduct als »Desoxypseudoharnsäure« erscheinen. Die elektrolytische Reduction der Pseudoharnsäure hat sich jedoch nicht durchführen lassen.

¹⁾ Die Ringsprengung kann auch im Alloxanring angenommen werden.

²⁾ Vgl. z. B. die Eigenschaften des Hydroureils oder β -Lactylharnstoffs, diese Berichte 33, 3385 [1900] und 34, 144 [1901].

Die Entscheidung zwischen den möglichen Formeln der Tetrahydroharnsäure wird wohl am ehesten durch synthetische Versuche zu erreichen sein, welche in Angriff genommen sind.

Experimenteller Theil.

Löslichkeit der Harnsäure in wässriger Schwefelsäure.

In neuester Zeit haben W. His und Th. Paul¹⁾ die Löslichkeit der Harnsäure in verdünnter Schwefelsäure (bis zur 6-fach normalen Schwefelsäure) einer eingehenden Untersuchung unterzogen und constatirt, dass sie kleiner ist als die in reinem Wasser.

Schon bei Beginn meiner Arbeit ist mir die Ungleichmässigkeit aufgefallen, mit welcher die Löslichkeit der Harnsäure bei wachsendem Schwefelsäuregehalt des Lösungsmittels steigt, und ich habe mich wenigstens annähernd über diese Verhältnisse durch folgende Versuche orientirt, deren Mittheilung hier eingeschoben werden mag.

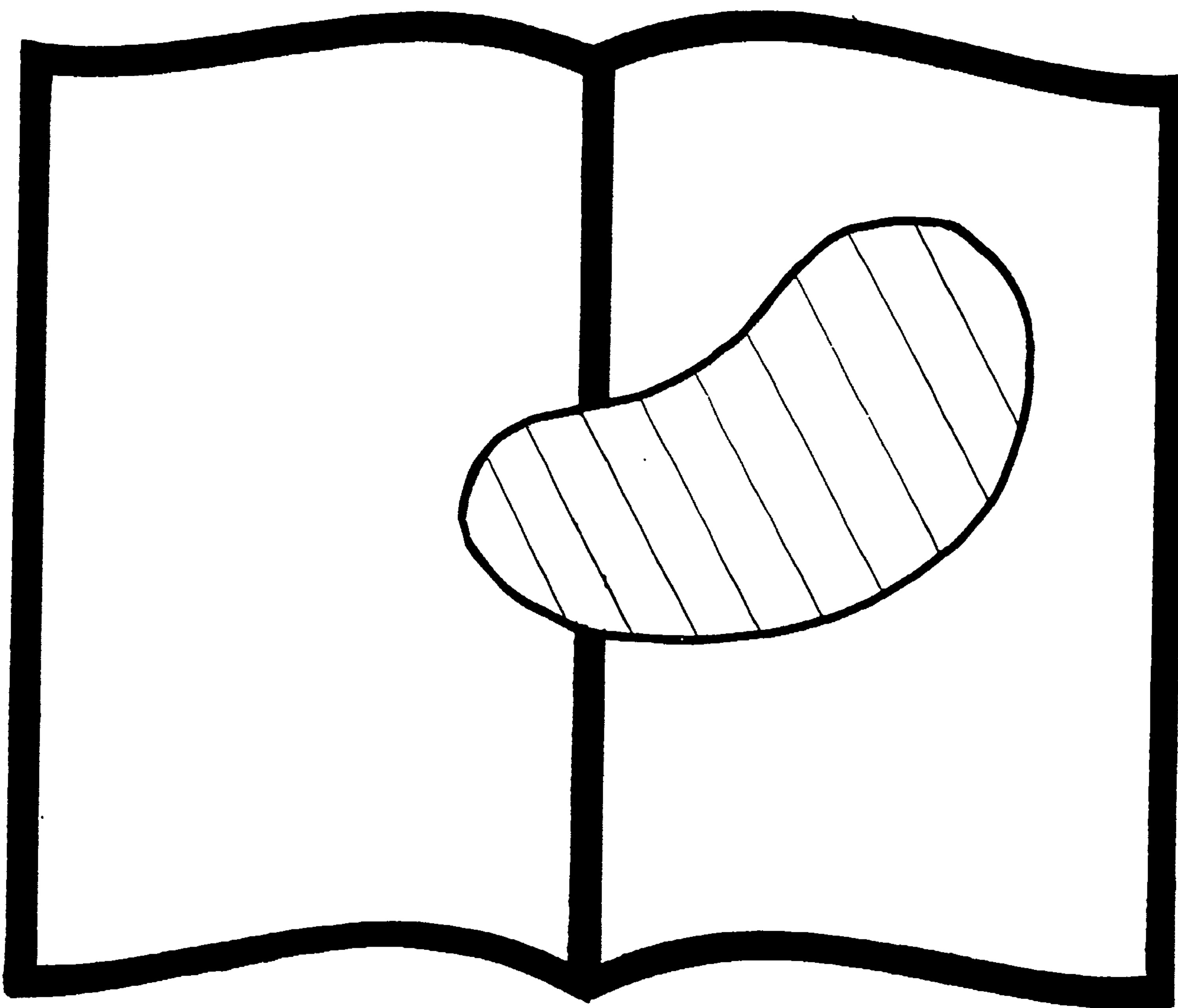
Reine krystallisirte Harnsäure löst sich in 80-procentiger Schwefelsäure (80 g H_2SO_4 und 20 g Wasser) langsam schon bei Zimmertemperatur und in einer zur Durchführung der Reduction genügenden Menge auf. Durch Erwärmen auf etwa 120° lässt sich, ohne dass Zersetzung eintritt, eine Lösung in 75-procentiger Schwefelsäure herstellen, welche 1 g Harnsäure in 10 ccm enthält und aus der sich auch bei langem Stehen keine Harnsäure abscheidet.

Ich habe nun die Abnahme der Löslichkeit bei steigender Verdünnung der Säure dadurch annähernd bestimmt, dass ich je 5 ccm der letzterwähnten Lösung mit wechselnden Mengen Wasser versetzte und bei Zimmertemperatur mehrere Tage in verschlossenen Gefässen unter häufigem Schütteln stehen liess. Dann wurde über Asbest filtrirt, zuerst mit 50-procentiger Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Aus den gefundenen Daten habe ich unter Berücksichtigung des besonders bestimmten specifischen Gewichts der ursprünglichen Lösung (1.62) folgende Werthe berechnet.

1 Theil Harnsäure blieb gelöst in 15.5 Theilen Schwefelsäure von 72.5 pCt.; in 26 Theilen von 70.5 pCt.; in 62.5 Theilen von 68 pCt.; in 156 Theilen von 66.5 pCt.; in 286 Theilen von 62.5 pCt. und in 320 Theilen von 59.5 pCt. Aus der erstgenannten 72.5-procentigen Säure, d. h. nach Zusatz von 0.2 ccm Wasser zu 5 ccm der genannten Lösung hatte sich nach mehreren Tagen eben eine Spur Harnsäure abgeschieden.

Verhalten der Harnsäure bei der Elektrolyse. Nach den oben mitgetheilten Zahlen ist man für die Reduction der Harnsäure

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 31, 76.



in schwefelsaurer Lösung auf eine ziemlich hochprocentige Schwefelsäure angewiesen. Eine solche bietet aber dem Strom einen wesentlich höheren Widerstand als die von mir meist verwandte 50-procent. Säure, und dadurch wird die Wärmeentwicklung während der Operation eine besonders hohe. Dieser Umstand hat zu Beginn meiner Untersuchungen einen Erfolg der Harnsäurereduction vereitelt. Zwar ist, wie die unten mitgetheilten Versuche im geschlossenen Apparat unverkennbar zeigen, der primäre Process der Reduction der Harnsäure auch bei höherer Temperatur ganz der gleiche wie bei sehr niedriger, aber die primären Reductionsproducte sind gegen warme Säuren ausserordentlich empfindlich und werden secundär in nicht krystallisierende Substanzen übergeführt. Es ist daher unerlässlich, jede grössere Temperatursteigerung (über 15—20°) der Reactionsflüssigkeit zu vermeiden. Da die Empfindlichkeit der primären Reductionsproducte gegen Säuren zwar mit fallender Temperatur erheblich sinkt, aber nicht ganz verschwindet, ist es ferner geboten, die Reaction nicht allzu langsam verlaufen zu lassen, also den Strom nicht allzu schwach zu nehmen, sondern unter Verwendung einer möglichst verdünnten Schwefelsäure (etwa 75 pCt.) bei ziemlich starkem Strom einer schädlichen Temperatursteigerung durch sehr wirksame Kühlung zu begegnen.

Versuche im geschlossenen Apparat¹⁾.

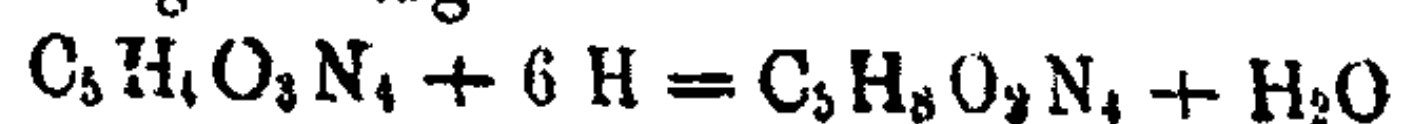
1. Präparirte Bleikathode; Anfangsconcentration 100 g im Liter: 75-procentige Schwefelsäure; Anodenflüssigkeit 60-procentige Schwefelsäure; Stromconcentration 40 Ampère; Kathode 3.3 qdm pro L; Temperatur 0—5°; anfängliche Stromausbeute 41 pCt.; Versuchsdauer ungefähr 12 Stunden; Wasserstoffverbrauch von 10 g Sbst. 3670 ccm.
2. Dieselben Bedingungen wie bei 1., aber Stromconcentration 60 Ampère; Kathode 5 qdm pro Liter; anfängliche Stromausbeute 44 pCt.; Versuchsdauer 9 Stunden; Wasserstoffverbrauch von 10 g Sbst. 3360 ccm.
3. Bedingungen wie bei 1., aber Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro Liter; Temperatur 0—8°; Anfängliche Stromausbeute 42 pCt.; Versuchsdauer 4½ Stunden; Wasserstoffverbrauch von 10 g Sbst. 3620 ccm.
4. Dieselben Verhältnisse wie bei 3.; anfängliche Stromausbeute 40 pCt.; Versuchsdauer 4 Stunden; Wasserstoffverbrauch 3270 ccm.
5. Dieselben Bedingungen wie unter 4., aber 79-procentige Schwefelsäure; Temperatur 26—32°; anfängliche Stromausbeute 45 pCt.; Versuchsdauer 3½ Stunden; Wasserstoffverbrauch 3450 ccm.

Durch den Zusatz von 1 mg Platin als Platinchlorwasserstoff pro qdm Kathode wurde eine unter den Bedingungen von Versuch 3

¹⁾ Diese Berichte 33, 2216 (1900).

und 4 inscenirte Reduction der Harnsäure binnen 2 Minuten vollkommen unterdrückt. Ebenfalls sehr stark störend erwies sich ein Quecksilberchloridzusatz von 60 mg pro 100 cem Kathode, welcher die Reduction in steilem Abfall verschlechterte und nur mit einer minimalen Stromausbeute weitergehen liess. Dagegen zeigte sich unter den gleichen Bedingungen ein Zusatz von reinem Eisenvitriol zur Reactionsflüssigkeit als vollkommen unschädlich. Ein Versuch genau nach No. 4 ausgeführt, wobei aber der Reductionsflüssigkeit pro 100 cem 75 mg Eisenvitriol zugesetzt waren, ergab eine anfängliche Stromausbeute von 42 pCt., eine Versuchsdauer von 3½—4 Stunden und einen Wasserstoffverbrauch von 3650 cem.

Die Reaktionsgleichung



verlangt für 10 g Harnsäure 3982 cem Wasserstoff, die Bildung von Tetrahydroharnsäure dagegen nur 2655. Es ist also schon aus den bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen, nahe übereinstimmenden Zahlen für den Wasserverstoffbrauch¹⁾ zu schliessen, dass die Bildung von Tetrahydroharnsäure bei all' diesen Versuchen zum Mindesten in den Hintergrund tritt. In der That habe ich dieselbe nur dann in irgend beträchtlichen Mengen vorgefunden, wenn die Reduction in hochprocentiger Schwefelsäure sehr langsam ausgeführt wurde. Auch dann trat sie gegen die Menge der übrigen Reductionsproducte stark zurück, welche jedoch in diesem Fall nur zum kleinen Theil krystallinisch waren.

In höchstem Maasse ist die Reducirbarkeit der Harnsäure von ihrer Reinheit abhängig, und wir haben mehrmals eine Harnsäure unter den Händen gehabt, welche trotz guten Aussehens der elektrolytischen Reduction unzugänglich war und erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren, am besten durch Lösen in 95-procentiger Schwefelsäure und Eingiessen in heisses Wasser, reducirt wurde. Ohne Zweifel lag hier eine Verunreinigung durch minimale Mengen eines für Bleikathoden in hohem Masse giftigen Metalles²⁾ vor.

Reduction im offenen Apparat. Für die Herstellung reinen Purons wäre es am vortheilhaftesten, unter 5° zu reduciren, weil dann die Umlagerung desselben unter Wirkung der Säure in Isopuron fast vollständig vermieden wird. Bei Verarbeitung grösserer Mengen von Harnsäure tritt aber dabei ein starkes und sehr lästiges Schäumen der Flüssigkeit ein, welches schon bei 10—15° sehr viel geringer ist, sodass ich es bisher vorgezogen habe, bei dieser Temperatur zu arbeiten. Da der Erfolg von der genauen Einhaltung gewisser Vor-

¹⁾ Die nahe Uebereinstimmung dieser Zahlen ist zugleich ein Beweis, dass die früher beschriebene Methode auch bei langer Versuchsdauer (Versuch 12 Stunden) zuverlässige Resultate liefert.

²⁾ Vergl. Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 192.

sichtsmaassregeln abhängig ist, halte ich es für notwendig, hier die Methode ausführlicher zu beschreiben.

30 g reine Harnsäure¹⁾ wurden mit 270 ccm reiner 75-procentiger Schwefelsäure (75 g H_2SO_4 , 25 g Wasser) durch Erwärmen auf 120–130° gelöst, die Lösung gekühlt und mit derselben Säure auf 300 ccm verdünnt. Sie wurde unter Verwendung eines präparirten Bleibeckers von 104 mm Durchmesser und 18 cm Höhe als Kathode²⁾ und einer Thonzelle von 80 mm äusserem Durchmesser als Anodenraum (Anodenflüssigkeit 60-procentige Schwefelsäure) mit 36 Ampère reducirt, indem die Temperatur durch Kühlung, sowohl der Kathode als Anode, mit fließender, — 5° kalter Salzlösung zwischen 12° und 15° gehalten wurde. Zwei solcher Apparate waren hintereinander in denselben Stromkreis eingeschaltet. Die Klemmenspannung jedes Apparats betrug während des ganzen Versuchs ungefähr 7 Volt. Von Zeit zu Zeit wurden Proben entnommen und mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt. Während anfangs dabei sofort eine kräftige Fällung auftrat, war dieselbe nach 2 $\frac{3}{4}$ -stündiger Reduction nur mehr gering, nach 3 Stunden fast nicht mehr zu erkennen und nach weiteren 10 Minuten vollkommen verschwunden, und zwar zeigte der Inhalt beider Apparate ganz übereinstimmendes Verhalten. Es wurde im Ganzen 3 Stunden 40 Minuten reducirt, dann wurde aus beiden Apparaten sowohl die Kathoden- als Anodenflüssigkeit herausgehoben, die Kathodenflüssigkeit vereinigt und, wie unten beschrieben, zusammen verarbeitet. Die entleerten Apparate wurden ohne Weiteres neu beschickt und so nochmals je 30 g Harnsäure der Reduction unterworfen. Auch hier liess sich nach 3 Stunden 15 Minuten keine Harnsäure mehr ausfällen.

Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit. Das aus 60 g Harnsäure stammende Product wurde in 1500 g eines Gemenges von reinem Eis und Wasser eingegossen, allmählich unter guter Kühlung mit 1500 g reinem, fein zerriebenem Baryumcarbonat versetzt und unter häufigem Umschütteln etwa 18 Stunden stehen gelassen, wonach die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer reagirte; dann wurde auf einer Nutsche abgesaugt, der Niederschlag nochmals mit Wasser angerieben und wieder abgesaugt. Aus dem schwach gelblichen Filtrat³⁾

¹⁾ Zuvor im geschlossenen Apparat auf normales Verhalten bei der Reduction geprüft.

²⁾ Vergl. diese Berichte 33, 2223 [1900]. Mehr als 300 ccm in den Apparat einzufüllen, ist wegen des starken Schäumens der Harnsäurelösung nicht angängig, wenn ein Uberschäumen sicher vermieden werden soll.

³⁾ Wenn man die stark saure Lösung längere Zeit ohne Baryumcarbonatzusatz stehen lässt oder bei dem Verdünnen oder dem Barytzusatz nicht genügend kühlt, ist dieses Filtrat dunkel gefärbt und liefert dann ein unreines Product.

wurde durch vorsichtigen Zusatz einer heissen Baryhydratlösung (zur kalten Flüssigkeit) der Rest der Schwefelsäure genau ausgefällt. Die Lösung reagirte dann auf Lakmus neutral¹⁾. Sie wurde im Vacuum auf dem Wasserbad zur Trockne abdestillirt. Dabei trat noch in der Wärme in dem rückständigen Syrup Krystallisation ein, und schliesslich blieb eine schwach gelbliche, zum grossen Theil krystallinische Masse zurück. Ihr Gewicht betrug bei 180 g Ausgangsmaterial 166 g. Diese Menge verminderte sich sehr bedeutend, als die Producte mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser benetzt und nach längerem Stehen in der Kälte abgesaugt wurden. Das mit wenig Eiswasser gewaschene und bei 100° getrocknete, fast farblose, krystallinische Product wog 90 g.

Dieses Product zeigte kräftige Eisenchloridreaction und bestand in dem vorliegenden Falle fast ausschliesslich aus einem Gemenge von Puron und Isopuron. Von beiden wurden durch ein mühsames Umkrystallisationsverfahren (aus heissem Wasser), welches so lange fortgesetzt wurde, bis bei weiterem Umkrystallisiren sich die Löslichkeit, sowie für die Isoverbindung die Intensität der Eisenchloridreaction nicht mehr änderte, reines Puron sowohl als reine Isoverbindung gewonnen, selbstverständlich unter grossen Verlusten.

Unter Umständen enthält das Rohproduct Tetrahydroharnsäure. Man prüft auf einen Gehalt an solcher dadurch, dass man eine Probe der Krystallmasse mit concentrirter Ammoniaklösung reibt, absaugt, aus dem Filtrat das Ammoniak im Vacuum zum Theil verdunstet und den Rest neutralisirt; dabei fällt, wenn Tetrahydroharnsäure in irgend beträchtlicher Menge vorhanden ist, dieselbe sofort krystallinisch aus. Hat man auf diese Weise die Menge der vorhandenen Tetrahydroharnsäure annähernd bestimmt, so ist es mit weniger Verlust verbunden, dieselbe durch 10-procentige Natronlauge dem Reactionsproduct zu entziehen. Man reibt das Reactionsproduct mit der auf 1 Aequivalent vorhandener Tetrahydroharnsäure berechneten Menge Natronlauge in der Kälte an, saugt ab und neutralisirt mit Essigsäure. Unter solchen Umständen geht allerdings auch etwas Isopuron in Lösung, aber doch so wenig, dass es beim Neutralisiren nicht mitansfällt.

Die wässrigen Mutterlauge des eben erwähnten Gemenges von Puron, Isopuron und Tetrahydroharnsäure enthalten reichliche Mengen schlecht krystallisirender Substanzen. Wenn es gelang, aus ihnen noch Krystallmassen einheitlichen Aussehens zu isoliren, so zeigten dieselben stets eine der Formel $C_5H_8O_2N_4$ sehr nahe stehende Zusammensetzung, meist kräftige Eisenchloridreaction, aber beträchtlich

¹⁾ Wenn Tetrahydroharnsäure vorhanden, ist die Reaction auf Lakmus schwach sauer.

höhere Löslichkeit als das Puron. Ich muss es dahingestellt sein lassen, ob darin ein weiteres Isomeres vorhanden ist, oder ob nur die Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit durch Beimengung herabgesetzt sind.

Puron.

Das Puron wird nach dem geschilderten Reductionsverfahren fast ausschliesslich erhalten, wenn bei 5–8° mit einer Stromconcentration von 120 Ampère gearbeitet wird. Es genügt dann, das Rohproduct einige Male aus heissem Wasser umzukrystallisiren, um reines Puron zu gewinnen. Unter Umständen scheint ihm eine stickstoffärmere Substanz hartnäckig anzuhängen; wenigstens haben mir einige Präparate ständig etwas zu niederen Gehalt an Stickstoff gegeben. Die zwischen Papier getrocknete Substanz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust.

0.1173 g Sbst.: 0.1641 g CO₂, 0.0529 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 0.1451 g CO₂, 0.0510 g H₂O. — 0.1123 g Sbst.: 35.1 ccm N (21°, 755 mm). — 0.1044 g Sbst.: 33 ccm N (22°, 752 mm). — 0.1048 g Sbst.: 32.85 ccm N (19.5°, 755 mm).

C₃H₃O₂N₁. Ber. C 38.46, H 5.13, N 35.89.

Gef. » 33.15, 33.34, » 5.01, 5.50, » 35.35, 35.42, 35.71.

Das Puron bleibt beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bis gegen 230° unverändert, bräunt sich allmählich und zersetzt sich etwas über 250° unter kräftiger Gasentwicklung und Bildung einer zähen, gelbbraunen Flüssigkeit. Es löst sich in 4½ Theilen kochenden Wassers auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen, theilweise drusig vereinigten Nadelchen, welche unter dem Mikroskop zum Theil als vierseitige Nadeln, zum Theil als kürzere, plattenförmige Gebilde mit allen Uebergängen erscheinen. In kaltem Wasser ist die Substanz viel schwerer löslich als in heissem, aber doch leichter als die Isoverbindung. In den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löst sich die Substanz nicht auf.

Im Gegensatz zu der Isoverbindung ist das Puron in verdünntem Alkali nicht leichter löslich als in Wasser, hat also keine sauren Eigenschaften. Beim Erwärmen mit Alkali tritt Lösung unter Umlagerung in das Isopuron ein.

Auch die basischen Eigenschaften des Purons sind jedenfalls sehr gering. Während die Isoverbindung ein wasserbeständiges Nitrat bildet, kommt Ersteres aus einer concentrirten Lösung in warmer verdünnter Salpetersäure salpetersäurefrei wieder heraus. Ein krystallisirtes Pikrat zu gewinnen, ist nicht gelungen. Auch der Versuch, in alkoholischer Lösung ein Sulfat darzustellen, misslang. Beim Erwärmen mit starker alkoholischer Schwefelsäure löst sich allerdings die Substanz auf, und bei richtig gewählter Concentration krystallisirt aus dieser Lösung ein farbloses Salz aus. Dasselbe zeigt

aber Eisenchloridreaction und entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort, verdankt seine Entstehung also einer Umlagerung in Isopuron.

Die wässrige Lösung des Purons zeigt im Gegensatz zu der Isoverbindung keine Eisenchloridreaction. Sie entfärbt Kaliumpermanganatlösung auch nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erst nach mehrstündigem Stehen, rascher, aber doch nicht momentan, beim Kochen. Sie wird ferner schon durch 1 Tropfen Bromwasser gefärbt. Kupferchloridlösung wird von ihr in der Kälte nicht verändert, beim Erwärmen tritt Verfärbung und Abscheidung eines braunen, geringfügigen Niederschlags ein.

Wird das Puron mit nicht zu verdünnten Säuren, am besten 50-procentiger Schwefelsäure, erhitzt, so tritt allmählich eine Gelbfärbung ein, welche durch Orange in Kirschroth übergeht; gleichzeitig tritt dann ein caramelartiger Geruch auf. Auch dabei tritt wohl primär Umlagerung in Isopuron ein. Thatsächlich liefert die Lösung in 50-procentiger Schwefelsäure, wenn man sie nur eben bis zur beginnenden Färbung erwärmt, dann abkühlt und verdünnt, deutliche Eisenchloridreaction. Weit rascher und glatter geht diese Umlagerung aber beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure oder auch Salzsäure vor sich.

Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler löst sich das Puron unter Gelbfärbung allmählich auf. Nach etwa 5-stündigem Kochen wurde nach dem bei der Isoverbindung näher beschriebenen Verfahren eine geringe Menge des bei 197^o) schmelzenden Körpers, nach 12-stündigem Kochen ebenfalls geringe Mengen der Substanz $C_{16}H_{22}O_7N_4$ vom Schmp. 154—159^o isolirt, welche vermuthlich ihre Entstehung einer theilweisen Umwandlung des Purons in die Isoverbindung verdanken. Der weitaus grösste Theil des Reactionsproductes wurde als nicht krystallisirbares Gummi gewonnen. Wie bei der Isoverbindung, tritt auch hier beim Kochen mit Essigsäureanhydrid reichliche Kohlensäureabspaltung ein.

Verhalten gegen Barythydrat. Beim Erwärmen mit Barythydratlösung wird das Puron wie durch Alkali unter Bildung von Isopuron gelöst, aber bei fortgesetztem Kochen tritt Abscheidung von Baryumcarbonat und Bildung von Ammoniak ein. Als 1 g Puron mit 8 g Baryt und 20 g Wasser in einer Pfungst'schen Autoklave 7 Stunden lang auf 150^o erhitzt worden war, hatten sich in der Flüssigkeit 2.6 g ziemlich stark braun gefärbtes Baryumcarbonat abgeschieden, welches jedoch beim Glühen nur 0.15 g abnahm, also nur ganz geringe Mengen organischer Substanz enthielt. Für die Abspal-

) Vgl. unten.

ung von 2 Molekülen Kohlensäure aus 1 Molekül Puron berechnen sich 2.53 g Baryumcarbonat, sodass also diese Abspaltung quantitativ verläuft. Das Filtrat vom Baryumcarbonat war stark braun gefärbt; beim Kochen desselben entwichen reichliche Mengen Ammoniak. Nachdem dasselbe weggekocht war, wurde mit Kohlensäure gesättigt und heiss filtrirt; das Filtrat enthielt nur noch ganz wenig Baryt. Derselbe wurde durch verdünnte Schwefelsäure vollständig entfernt und die Lösung zur Trockne gebracht. Dabei blieb ein ziemlich stark braun gefärbter, in Wasser sehr leicht löslicher Rückstand, welcher bald krystallisirte. Die nähere Untersuchung desselben steht noch aus.

Oxydation des Purons. Wird die Substanz mit 50-procentiger Salpetersäure auf dem Wasserbad erwärmt, so färbt sich die Lösung vorübergehend rothbraun, dann gelb und nach kurzer Zeit beginnt eine stürmische Gasentwicklung. Aus dem Reactionsproduct konnte eine krystallisirte Substanz nicht isolirt werden.

Bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure in der Wärme, Abdampfen zur Trockne und Zusatz von Ammoniak tritt keine Färbung (Murexidreaction) ein.

Isopuron.

Reines Isopuron kann, wie erwähnt, aus dem Rohproduct der Harnsäurereduction bei 12—15° durch einfaches Umkrystallisiren gewonnen werden. Weit bequemer ist es jedoch, dieses Rohproduct durch Behandeln mit Alkali vollkommen in Isopuron überzuführen.

1 Theil desselben wird zu diesem Zweck in 5 Theile 10-procentiger Natronlauge, welche zuvor auf 100° erwärmt sind, eingetragen und 10 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt. Die gelb gewordene Lösung wird gekühlt und mit concentrirter Salzsäure neutralisirt. Dabei krystallisirt eine schwach bräunlich gefärbte Krystallmasse aus, welche bei Anwendung reinen Purons etwa $\frac{3}{4}$ desselben beträgt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle leicht farblos und rein erhalten wird.

Da das unten näher beschriebene, eigenthümliche Verhalten der beim Neutralisiren mit Salzsäure entstehenden Fällung die Vermuthung nahe legte, dass sie eine andere, vielleicht um die Elemente des Wassers reichere Verbindung darstelle, als der umkrystallisirte Körper, habe ich sie nach sorgfältigem Auswaschen direct zwischen Papier getrocknet und analysirt. Sie enthielt kein Chlor, nahm bei 100° nicht an Gewicht ab und gab Zahlen, welche in Anbetracht der offenkundigen Unreinheit der Substanz genügend mit den berechneten übereinstimmen, um jene Vermuthung als unrichtig zu erweisen.

0.1216 g Subst.: 0.1656 g CO₂, 0.0571 g H₂O.

C₅H₅O₂N₄. Ber. C 38.46, H 5.13.

Gef. » 37.14, » 5.22.

Nachdem die Substanz nochmals in Alkali gelöst, durch Neutralisieren mit Essigsäure wieder ausgefällt und im Uebrigen wie vorher beschrieben behandelt war, ergab sich folgendes:

0.1191 g Sbst.: 0.1652 g CO₂, 0.0535 g H₂O.
 C₅H₅O₂N₄. Ber. C 38.46, H 5.13,
 Gef. » 37.83, » 5.00.

Die mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirte und zwischen Papier getrocknete Substanz verlor gleichfalls bei 100° nicht an Gewicht.

0.1373 g Sbst.: 0.1931 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1521 g Sbst.: 0.2142 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 31.7 ccm N (19°, 756 mm).
 C₅H₅O₂N₄. Ber. C 38.46, H 5.13, N 35.89.
 Gef. » 38.35, 38.40, » 5.11, 5.20, » 35.76.

Das Isopuron bleibt beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bis gegen 230° unverändert, bräunt sich dann und zersetzt sich gegen 240° unter kräftiger Gasentwicklung und Bildung einer gelben, zähen, Flüssigkeit.

Die Substanz scheint in zwei verschiedenen Modificationen zu krystallisiren, welche einen ziemlich bedeutenden Löslichkeitsunterschied zeigen. Wird die aus der alkalischen Lösung durch Säure in der Kälte gefällte Substanz mit etwa 6.5 Theilen heissen Wassers übergossen und rasch gekocht, so löst sie sich vollkommen auf, aber in der heissen Flüssigkeit tritt dann, meist rasch, manchmal aber erst nach längerem Erhitzen im Wasserbade eine körnige Krystallisation auf, und nun tritt erst wieder Lösung ein, wenn im Ganzen 11 Theile kochenden Wassers zugegeben sind. Wird diese Lösung durch langsames Abkühlen krystallisiren gelassen, so scheiden sich wieder körnige Krystalle ab, die etwa 11 Theile heisses Wasser zur Lösung brauchen. Unter Umständen, anscheinend hauptsächlich dann, wenn sich die Krystallisation verzögert, scheidet sich aber wiederum Substanz aus, welche eine grössere Löslichkeit zeigt. In diesem Fall zeigt sich eine wenig charakteristische Krystallform; dagegen scheint die schwer lösliche Modification unter Umständen auch statt in Körnern in Nadeln zu krystallisiren.

In kaltem Wasser ist das Isopuron sehr schwer löslich, sodass es in reinem Zustand ohne grosse Verluste umkrystallisirt werden kann. Ein Gemenge der Säure mit dem Isomeren zu gleichen Theilen zeigt eine mittlere Löslichkeit.

In Alkohol ist die Substanz fast vollkommen unlöslich, ganz unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Im Gegensatz zum Puron wird die Substanz von überschüssiger, nicht zu verdünnter Natronlauge aufgenommen und aus dieser Lösung sowohl durch Mineralsäure als durch Kohlensäure wieder gefällt. Ebenso löst sich die Substanz in Barytwasser, jedoch nicht in

Sodalösung und in Ammoniak, sodass sie sogar aus einer verdünnten Sodalösung unverändert umkrystallisirt werden kann. Dadurch unterscheidet sie sich scharf von der Tetrahydroharnsäure, welche sich in Sodalösung leicht auflöst.

In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich das Isopuron nicht wesentlich leichter als in Wasser, weil das Sulfat und Hydrochlorat nicht wasserbeständig sind. Nitrat und Pikrat sind unten näher beschrieben.

Die wässrige Lösung des Isopurons entfärbt eine Kaliumpermanganatlösung sofort, ebenso Bromwasser. Eine Kupferchloridlösung wird durch dieselbe grün gefärbt und beim Erwärmen bildet sich ein voluminöser, brauner Niederschlag. Aus Silbernitratlösung scheidet sich beim Erwärmen rasch Silber ab, dessen Menge auf Zusatz von Ammoniak sich stark vermehrt.

Beim Erhitzen mit 50-procentiger Schwefelsäure oder nicht zu verdünnter Salzsäure verhält sich das Isopuron gleich dem Puron.

Eisenchlorid-Reaction. Das Isopuron liefert mit Eisenchlorid in wässriger Lösung eine braunviolette Färbung; in stark salzsaurer und in alkoholischer Lösung ist die Färbung braun; sie entsteht auch, wenn die Substanz, in Alkohol suspendirt, mit alkoholischer Eisenchloridlösung versetzt wird. Die Reaction lässt den Nachweis der Isoverbindung auch in recht geringen Mengen und bei Gegenwart grösserer Mengen Puron zu, wenn nur die Eisenchloridlösung nicht zu verdünnt angewendet wird.

Isopuronnitrat. Wird das Isopuron in der 12-fachen Menge heissen Wassers gelöst, abgekühlt und der Krystallbrei mit 2 ccm ausgekochter, kalter, 50-procentiger Salpetersäure versetzt, so tritt vorübergehende Lösung ein, aber bald scheiden sich reichliche Mengen des Nitrats in Nadelchen ab. Es wurde mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und zwischen Papier getrocknet.

0.1055 g Subst.: 30.35 ccm N (26°, 756 mm).

$C_3H_9O_5N_5$. Ber. N 31.96. Gef. N 31.75.

Die anfangs vollkommen farblose Substanz färbt sich schon beim Aufbewahren schwach gelblich, und diese Färbung nimmt beim Trocknen bei 100° zu, ohne dass Gewichtsverlust stattfindet. Der Versuch, die Substanz aus heissem Wasser umzukrystallisiren, misslang, weil dabei Zersetzung eintrat. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt auf Methylorange sauer; sie kann mit Barythydrat unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator scharf titrirt werden.

0.2064 g Subst.: 19.6 ccm Barytlösung (1 ccm = 0.04766-normal).

$C_3H_9O_5N_5$. Ber. Mol.-Gew. 219. Gef. Mol.-Gew. 220.7.

In kochendem absolutem Alkohol ist das Nitrat schwer, aber doch in merklicher Menge löslich. Beim Erkalten und Stehen krystallisiren drusenförmig vereinigte Spiesse.

Isopuronpikrat. Wird die nicht zu verdünnte, kalte, wässrige Lösung der Isoverbindung mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt, so fällt erst nach längerem Stehen ein gelbes Pikrat in Nadelchen aus; rascher bildet sich der gleiche Niederschlag aus der Lösung des Nitrats. Das Pikrat ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, scheint sich aber dabei zum Theil zu zersetzen, sodass es beim Erkalten nicht mehr gut krystallisirt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isopuron.

Wird die Substanz mit 10 Theilen frisch destillirtem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, so geht sie ziemlich rasch in Lösung, aber schon nach kurzer Zeit lässt sich in vorgelegtem Barytwasser das Entweichen von Kohlensäure erkennen. Bei einem Versuch, in welchem das Erhitzen 5 Stunden fortgesetzt wurde, blieb beim Abdestilliren der Lösung im Vacuum ein honiggelber klarer Syrup, der sich in Essigester leicht auflöste. Beim Verdunsten dieser Lösung trat Krystallisation in feinen Nadelchen ein. Der Körper löst sich in etwa 22 Theilen heissem Essigester und wurde daraus unkrystallisirt.

0.1045 g Sbst.: 18.1 ccm N (18.5°, 750).

$C_{11}H_{14}O_5N_4$. Ber. N 19.87. Gef. N 19.69.

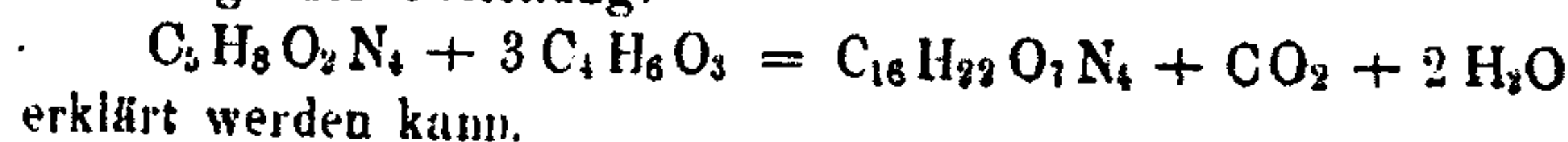
Danach scheint also eine Triacetylverbindung vorzuliegen. Der Körper schmilzt bei 197° ohne Zersetzung. Er löst sich in heissem Wasser ziemlich schwer und krystallisirt daraus in haarförmigen Nadeln. Bei längerem Kochen tritt jedoch theilweise Verseifung ein; rasch scheint solche durch Natronlauge stattzufinden, welche den Körper schon in der Kälte rasch auflöst, ohne dass er durch Essigsäure aus dieser Lösung wieder gefällt werden könnte. Sodalösung löst nicht leichter als Wasser.

Als die Essigestermutterlaugen des eben beschriebenen Productes abgedampft und mit neuem Essigsäureanhydrid noch längere Zeit gekocht wurden, schied sich nach dem Verdampfen des Essigsäureanhydrids im Vacuum und Digeriren des Syrups mit wenig Essigester ein niedriger schmelzender Körper ab, welcher als Hauptproduct gewonnen wird, wenn von vornherein das Kochen mit Essigsäureanhydrid 12 Stunden fortgesetzt wird. In diesem Fall hinterbleibt beim Abdestilliren des Anhydrids ein schwach gelblich braun gefärbter, beim Erkalten alsbald krystallisirender Rückstand. Beim Ausziehen mit wenig kaltem Alkohol bleibt eine farblose Krystallmasse zurück, deren Menge $\frac{9}{10}$ des angewendeten Isopurons betrug. Zur Analyse wurde mehrmals aus heissem Alkohol unkrystallisirt.

0.1287 g Sbst : 0.2376 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 0.2442 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.1894 g Sbst.: 25.2 ccm N (25°, 756 mm).

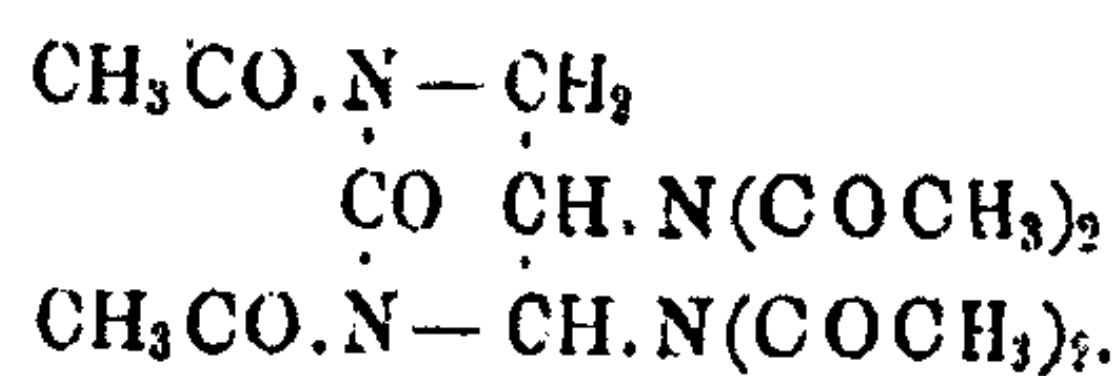
C₁₆H₂₂O₇N₄. Ber. C 50.26, H 5.75, N 14.66.
Gef. : 50.34, 50.07, » 5.32, 5.61, » 14.76.

Der Körper setzt der Elementaranalyse einige Schwierigkeiten entgegen, und die ersten Analysen desselben ergaben ziemlich genau auf die Formel C₁₆H₂₂O₇N₄ stimmende Zahlen, trotzdem halte ich die oben angenommene Formel für die richtige, weil für die andere eine plausible Bildungsgleichung der Substanz nicht aufgestellt werden kann, während die Bildung eines Körpers C₁₆H₂₂O₇N₄ aus Isopuron nach folgender Gleichung:



erklärt werden kann.

Für dieses sonderbare Acetylringsproduct liesse sich etwa die folgende Constitutionsformel construiren:



Die Substanz sintert von 154° ab zusammen und schmilzt bei 159° ohne Zersetzung. Sie ist in heissem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus langsam in mikroskopischen Prismen, welche sich theilweise als Blättchen präsentiren. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Von kochendem Alkohol sind zur Lösung etwa 21 Theile nothwendig. Beim Erkalten tritt Krystallisation wie aus Wasser ein. In verdünnter kalter Natronlauge und in Ammoniak, ebenso in verdünnter Schwefelsäure ist die Substanz nicht sichtlich leichter löslich als in Wasser. Barytwasser wird beim Kochen mit überschüssiger Substanz neutralisirt. 50-procentige Schwefelsäure löst beim Erwärmen langsam auf unter einer lichten Gelbfärbung und Entweichen saurer Dämpfe.

Verhalten des Isopurons gegen verdünnte Säuren bei höherer Temperatur. Beim Erhitzen mit Normalsalzsäure im geschlossenen Rohr auf 120—124° entstehen Kohlensäure und Ammoniak, und es scheidet sich eine amorphe, braune Masse in reichlicher Menge ab, welche weder von Wasser, Ammoniak, verdünnten Säuren, noch Alkohol oder Eisessig gelöst, dagegen von Natronlauge mit brauner Farbe aufgenommen, durch Essigsäure wieder amorph gefällt wird.

Tetrahydroharnsäure.

Die Tetrahydroharnsäure entsteht in verhältnissmässig reichlicher Menge, wenn die Harnsäure mit niedriger Stromconcentration in hochprocentiger Schwefelsäure reducirt wird. 50 g reine Harnsäure wurden

mit 80 procentiger Schwefelsäure zu 500 ccm gelöst und in einer becherförmigen Kathode von 137 mm Weite und 100 mm Höhe unter Verwendung einer Thonzelle von 48 mm Durchmesser (330 qcm Kathode pro Liter) mit 15 Ampère reducirt. Dabei liess sich die Temperatur, trotz Kühlung der Kathode mit guter Kochsalz-Eis-Kältemischung und der Anode mit fließender gekühlter Kochsalzlösung, nur auf etwa 20–24° halten. Nach 8-stündiger Elektrolyse war noch ein Theil der Harnsäure unverändert. Sie schied sich beim Verdünnen des Ganzen mit Eiswasser auf 2 L in einer Menge von 16 g wieder ab. Die Verarbeitung des Filtrats geschah genau, wie oben beschrieben. Beim Abdestilliren der schwefelsäurefreien, bräunlich gefärbten Lösung im Vacuum trat noch in der Wärme Krystallisation ein. Das mit kaltem Wasser gewaschene Rohproduct wog 20.5 g. Beim Umkrystallisiren desselben aus wenig heissem Wasser wurden 8 g Tetrahydroharnsäure gewonnen, während Substanzen mit kräftiger Eisenchloridreaction in der Mutterlauge blieben. Sie enthalten jedenfalls reichliche Mengen Isopuron, das aber mit leichter löslichen Substanzen stark verunreinigt ist, sodass die Isolirung Schwierigkeiten bietet.

Zur Analyse wurde die Tetrahydroharnsäure mehrmals aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Sie verliert nach dem Trocknen zwischen Papier bei 100° nicht an Gewicht.

0.1566 g Sbst.: 0.2005 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 0.2010 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.1029 g Sbst.: 29.5 ccm N (20°, 755.5 mm).

C₅H₈O₃N₄. Ber. C 34.88, H 4.65, N 32.55.
Gef. » 34.92, 34.93, » 4.65, 4.66, » 32.59.

Die Substanz schmilzt bei 212–213° unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit. Dabei werden Kohlensäure und Ammoniak abgespalten und entsteht bei längerem Erhitzen eine braun gefärbte amorphe Masse.

Die Tetrahydroharnsäure löst sich in etwa 2¹/₂ Theilen kochenden Wassers, ist dagegen in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Beim Erkalten der warmen Lösung krystallisirt sie in prachtvollen, kleinen, glasglänzenden Krystallen mit wohlausgebildeten Flächen.

Die wässrige Lösung der Substanz reagirt auf Lakmus schwach sauer. Sie entfärbt Kaliumpermanganatlösung weder nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure noch nach Zusatz von Alkali; ebenso wenig wird Bromwasser entfärbt. Die Lösung in 50-procentiger Schwefelsäure bleibt beim Kochen farblos. Nach der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure auf dem Wasserbad und Abdampfen liefert die Substanz keine Murexidreaction.

In verdünnten Mineralsäuren ist die Substanz nicht sichtlich leichter löslich als in Wasser, und aus warmer 30-procentiger Schwefelsäure krystallisirt sie beim Erkalten nach einiger Zeit vollkommen

säurefrei wieder aus. Dagegen löst sich die Säure schon in 1 Aequivalent 10-procentiger Natronlauge auf und fällt beim Neutralisiren mit Essigsäure sofort wieder aus. Auch von Sodalösung und überschüssigem Ammoniak wird die Säure gelöst.

Mit Silbernitrat liefert die wässrige Lösung der Tetrahydroharnsäure keinen Niederschlag. Zusatz von Ammoniak fällt einen rein weissen Körper, der sich in überschüssigem Ammoniak löst. Kochen der Flüssigkeit mit dem Niederschlag oder der ammoniakalischen Lösung bringt keine Veränderung hervor. Bei völligem Wegkochen des Ammoniaks aus der letzteren fällt ein anscheinend krystallinischer Niederschlag aus, der sich aber unter dem Mikroskop als aus erstarrten Tröpfchen bestehend erweist.

Verhalten gegen Barytwasser.

Beim Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser tritt sehr bald Abscheidung von Baryumcarbonat ein, während Geruch nach Ammoniak auftritt. Nach etwa 10-stündigem Kochen mit 4 Theilen krystallisirtem Barythydrat und 20 Theilen Wasser entsprach die Menge des abgeschiedenen Baryumcarbonats etwa einem Molekül Kohlensäure. Bei der Verarbeitung dieser Lösung wurde noch etwas unveränderte Tetrahydroharnsäure und als Hauptproduct eine gummiähnliche, auf Lakmus sauer reagirende, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Substanz erhalten, welche mit Silberoxyd ein weisses, beim Erwärmen sich zersetzendes Silbersalz bildet. Da auch krystallisirte Salze des Körpers nicht gewonnen werden konnten, wurde er nicht näher untersucht.

Bei Behandlung desselben mit salpetriger Säure und Schwefelsäure wurde als einzig krystallisirendes Product Oxalsäure nachgewiesen.

Verhalten gegen Wasser und Säuren bei höherer Temperatur. Beim Erhitzen der Tetrahydroharnsäure mit Wasser oder mit verdünnten Säuren im geschlossenen Rohr unter Druck, wie auch beim Kochen mit concentrirteren Säuren tritt Abspaltung von Ammoniak und von Kohlensäure ein. Auch bei diesen Versuchen habe ich gut krystallisirende Producte nicht gefunden.

Einwirkung von salpetriger Säure. Aus einer verdünnten Natriumnitritlösung kann die Tetrahydroharnsäure unverändert umkrystallisirt werden. Wird aber das Gemisch mit Schwefelsäure versetzt, so tritt alsbald lebhaft Gasentwicklung ein. Bei dieser Reaction entstehen, je nach den näheren Bedingungen eine Reihe von Substanzen, von welchen eine ein besonders gut krystallisirendes Nitrat bildet, sodass bei Gegenwart von Salpetersäure ihre Isolirung keinerlei Schwierigkeiten bietet. Man verfährt am besten folgendermaassen:

5 g Tetrahydroharnsäure werden in einer Lösung von 4 g kristallisiertem Barythydrat in etwa 30 g Wasser gelöst und eine concentrirte Lösung von Baryumnitrit entsprechend 1.36 g HNO_2 zugegeben. Dieses Gemisch wird tropfenweise unter Umschütteln in 50 ccm einer auf dem Wasserbade erwärmten 22-procentigen Schwefelsäure eingetragen. Jeder Tropfen erzeugt eine kräftige Gasentwicklung. Schliesslich wird erwärmt, bis diese beendet ist, was nur kurze Zeit dauert. Dann werden 5.5 g Baryumnitrat¹⁾ in concentrirter Lösung zugegeben und der Rest der Schwefelsäure mit Barythydrat ausgefällt. Das Filtrat vom Baryumsulfat wird im Vacuum bei 60–70° auf etwa 10 ccm eingedampft und die etwas gelbliche Lösung in Eis gestellt. Nach 2 Tagen haben sich dann etwa 3.2 g einer farblosen Krystallmasse abgeschieden, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünnter Salpetersäure gereinigt werden. Sie verlieren bei 100° nicht an Gewicht.

0.1237 g Sbst.: 0.1130 g CO_2 , 0.0472 g H_2O . — 0.1451 g Sbst.: 0.1344 g CO_2 , 0.0538 g H_2O . — 0.1158 g Sbst.: 29.5 ccm N (18°, 747 mm). — 0.1098 g Sbst.: 28.0 ccm N (17°, 744 mm).

$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 25.00, H 4.17, N 29.16.
Gef. » 24.91, 25.26, » 4.23, 4.12, » 28.91, 28.96.

Der Körper ist das Nitrat einer Base $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$; er liefert mit Schwefelsäure und Eisenvitriol eine kräftige Salpetersäurereaction. Die wässrige Lösung reagirt auf Lakmus sauer, auf Methylorange neutral und liefert mit Platinchlorid ein prächtig krystallisirendes Platindoppelsalz der Zusammensetzung $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3]_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s. unten) und mit Pikrinsäure ein schwer lösliches Pikrat. Beim Neutralisiren der wässrigen Lösung mit Barythydrat entsteht die freie Base, welche aber nicht ausfällt und sich anscheinend leicht verändert. Wird die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand mit viel heissem Alkohol ausgezogen, so hinterlässt dieser beim Abdestilliren einen in heissem Wasser wie in Säuren schwer löslichen Körper.

Das Nitrat der Base $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ sintert in reinem Zustande gegen 190° zusammen, zersetzt sich aber erst zwischen 270° und 290° unter Braunfärbung, ohne zu schmelzen. Das Salz ist in Alkohol sehr schwer löslich. Von heissem Wasser sind zur Lösung etwa 1.7 Th. nöthig. Beim Erkalten krystallisiren glänzende Krystallkörner. Aus der kalt gesättigten Lösung wird durch Alkohol und durch verdünnte Salpetersäure weitere Substanz gefällt. Die wässrige Lösung des Salzes liefert mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure und Wismutkaliumjodid keine Niederschläge.

¹⁾ Das käufliche Baryumnitrit enthält selbst reichliche Mengen Nitrat, sodass man bei seiner Verwendung auch ohne besondere Zugabe von Baryumnitrat das oben beschriebene Nitrat erhält, wenn auch in etwas geringerer Menge.

Das Sulfat der Base $C_4H_7O_2N_3$ krystallisirt, wenn das Nitrat in einem Aequivalent Normalschwefelsäure durch Erwärmen gelöst wird, beim Erkalten in farblosen tafelförmigen Krystallen aus. Es ist in Wasser leicht löslich. In ähnlicher Weise kann aus dem Nitrat ein krystallisirtes leichtlösliches Oxalat gewonnen werden.

Das Pikrat der Base $C_4H_7O_2N_3$ fällt auf Zusatz kalt gesättigter Pikrinsäurelösung zur wässrigen Lösung des Nitrats in hübschen, gelben Prismen mit wohlausgebildeten Flächen aus.

Chloroplatinat der Base $C_4H_7O_2N_3$. 1 g Nitrat wird in 15 ccm einer $2\frac{1}{2}$ pCt. Platin enthaltenden Platinchloridlösung unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. Nach einigem Stehen krystallisiren 1.25 g goldgelbe Krystallkörner mit wohlausgebildeten Flächen. Sie enthalten nach dem Trocknen zwischen Papier 2 Mol. Krystallwasser, welches sie langsam bei 100° , rascher bei 107° verlieren.

0.1516 g Sbst.: 0.0696 g Pt. — 0.4247 g Sbst.: 0.0208 g Verlust bei 107° .

$(C_4H_5O_2N_3)_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$. Ber. Pt 27.69, H_2O 5.11.

Gef. » 27.66, » 4.90.

Das Salz löst sich in etwa 3 Th. kochenden Wassers auf und krystallisirt beim Erkalten zum grossen Theil wieder aus.

Die Bildung des Nitrats $C_4H_5O_2N_3$ aus der Tetrahydroharnsäure erfolgt offenbar unter der Wirkung von 1 Mol. salpetriger Säure. Aber auch, wenn überschüssige salpetrige Säure zur Reaction kommt, habe ich das Auftreten des gleichen Nitrats beobachtet, das nur von geringen Mengen anderer krystallisirender Substanzen begleitet war. Es rührt dies daher, dass die Base $C_4H_7O_2N_3$ in saurer Lösung gegen salpetrige Säure ziemlich beständig ist. Dagegen beginnt schon in der Kälte eine lebhafte Gasentwicklung, wenn man das Nitrat in eine concentrirte Lösung von 1 Aequivalent Baryumnitrit einträgt. Die Reaction vollzieht sich unter Selbsterwärmung und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Weiteres Baryumnitrit hat dann keine Erneuerung der Gasentwicklung zur Folge. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich Baryumnitrit ab. Aus dem gelben Filtrat habe ich zwei krystallisirte Substanzen von den Schmp. $170-180^\circ$ bzw. 238° abscheiden können, zu deren genauerer Untersuchung das Material nicht ausreichte.

Bei dem weitaus grössten Theil der hier und in der nachfolgenden Abhandlung berichteten Untersuchungen hat mich Hr. Dr. Otto Schwab mit unermüdlicher Ausdauer unterstützt, wofür ihm mein warmer Dank gebracht sei. Bei einer Reihe von ergänzenden Versuchen hatte ich mich der werthvollen Hülfe des Herrn Dr. Kurt Boerner zu erfreuen.

42. Julius Tafel: Reductionsproducte aus methylyrten Harnsäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)
(Eingegangen am 30. Januar.)

Im Anschluss an die in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Reduction der Harnsäure habe ich eine Reihe von Methylderivaten dieses Körpers auf ihr Verhalten bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung geprüft, vorzüglich in der Hoffnung, bei dem einen oder dem anderen dieser Körper die Reduction analog wie bei den Xanthinen ohne Lösung der Kohlenstoffdoppelbindung im Harnsäuremolekül durchführen zu können. Es hat sich aber gezeigt, dass, wo überhaupt Reduction eintrat, dieselbe in gleicher Weise verlief, wie bei der Harnsäure selbst, d. h. es werden 6 Atome Wasserstoff pro Molekül aufgenommen, und es entstehen die entsprechenden Methylpurone. Von den zur Reduction gekommenen Methylharnsäuren¹⁾ wurden reducirt: die 3-Methylharnsäuren (δ - und ζ -), die 1,3-, 3,9- und 7,9-Dimethylharnsäure, die 1,3,7-Trimethylharnsäure (Hydroxycaffein) und endlich die Tetramethylharnsäure, während die 7-Methylharnsäure und die 3,7-Dimethylharnsäure der Reduction in schwefelsaurer Lösung mit einer präparirten Bleikathode widerstanden.

Ein der Tetrahydroharnsäure entsprechender Körper wurde in keinem Falle unter den Reductionsproducten beobachtet, dagegen wiederholte sich bei einigen derselben der an der Harnsäure gemachte Befund, dass zwei isomere Reductionsproducte entstehen, von denen das eine Eisenchloridreaction liefert, das andere nicht.

Die sämtlichen Methylpurone, mit Ausnahme des Tetramethylpurons, lassen sich ferner durch Erwärmen mit Alkali mehr oder weniger leicht in solche Eisenchloridreaction-liefernde Substanzen umlagern. Das dabei entstehende, methylyrte Isopuron wurde aber nur beim 1,3,7-Trimethylderivat näher untersucht. Bei diesem zeigt sich ganz derselbe Gegensatz in den allgemeinen chemischen Eigenschaften wie zwischen Puron und Isopuron. Nur ist vielleicht ein Rest basischer Natur im Trimethylpuron ebenso wie im Tetramethylpuron etwas deutlicher wahrnehmbar als im Puron selbst.

Von besonderem Interesse war es zu erfahren, ob die isomeren 3-Methylharnsäuren von Emil Fischer bei der Reduction isomere Reductionsproducte liefern. Ich habe bisher nur die δ - und die ζ -Säure reducirt und dabei Substanzen gewonnen, welche in ihren Eigenschaften im Allgemeinen grosse Uebereinstimmung zeigen, sodass ich

¹⁾ Dieselben wurden mir von der Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof zur Verfügung gestellt.

sie für identisch halte. Da jedoch bei der Bestimmung der Löslichkeit in kaltem Wasser sich gewisse Differenzen zeigten, so bleibt die Möglichkeit, dass isomere Producte vorliegen, bis auf Weiteres bestehen.

Reduction der δ -3-Methylharnsäure.

Die δ -3-Methylharnsäure löst sich in 60-procentiger Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen in einer zur Reduction genügenden Menge. Aber die Reduction verläuft in dieser Lösung an einer präparirten Bleikathode unter den bei der Harnsäure angewendeten Stromverhältnissen ausserordentlich unregelmässig, während eine Lösung in 70-procentiger Schwefelsäure von der Concentration 100 g im Liter ganz regelmässige Reactionsverlaufscurven liefert¹⁾.

Reduction im geschlossenen Apparat: Anfangsconcentration 100 g im Liter, 70-procentige Schwefelsäure, Anodenflüssigkeit 60-procentige Schwefelsäure, Stromconcentration 120 Ampère, Kathode 10 qdm pro Liter, Temperatur 13–15°; anfängliche Stromausbeute 65 pCt., Versuchsdauer 3 Stunden, Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 3660 ccm, berechnet für 6 Atome Wasserstoff auf 1 Molekül Methylharnsäure 3675 ccm.

Bei der Reduction in offenen Apparaten macht sich starkes Schäumen der Lösung unangenehm bemerkbar. Die Reduction, sowie die Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit wurde wie bei der Harnsäure²⁾ beschrieben durchgeführt. Der beim Abdestilliren der schwefelsäurefreien Lösung im Vacuum bleibende schwachgelbe, gummiartige Rückstand verwandelte sich beim Uebergiessen mit kaltem Wasser in einen Brei schöner Krystalle. Die Mutterlauge derselben lieferte kräftige Eisenchloridreaction, enthielt also wohl 3-Methylisopuron (vgl. unten). Zur Analyse wurde der ausgeschiedene Körper aus heissem Wasser umkrystallisirt und zeigte dann ein vollkommen einheitliches Aussehen.

0.1261 g Subst.: 0.1958 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₈H₁₀O₇N₄. Ber. C 42.35, H 5.88.

Gef. » 42.35, » 5.90.

Das 3-Methylpuron färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen gegen 250° gelblich-braun und zersetzt sich etwas über 260° unter Schwarzfärbung. Es löst sich in etwa 11 Theilen siedenden Wassers und krystallisirt daraus in glänzenden Nadeln ohne Krystallwasser. Die wässrige Lösung der Substanz liefert keine Eisenchloridreaction und entfärbt Kaliumpermanganatlösung auch in der

¹⁾ Dieses Verhalten deutet auf eine geringe metallische Verunreinigung des verwendeten Ausgangsmaterials.

²⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

Siedehitze nicht sofort. Mit 50-procentiger Schwefelsäure gekocht, liefert das Methylpuron eine orangerothe Färbung. In verdünnten Mineralsäuren, ebenso wie in verdünntem Alkali ist die Substanz nicht merklich leichter löslich als in Wasser, aber durch kurzes Erhitzen mit 10-procentiger Natronlauge entsteht eine Lösung, welche nach dem Neutralisiren mit Salzsäure kräftige Eisenchloridreaction zeigt.

In allen diesen Eigenschaften stimmt das 3-Methylpuron aus der δ -Säure mit dem aus der ζ -Säure überein. Dagegen fand ich die Löslichkeit in Wasser von 15° bei dem δ -Product kleiner als bei dem anderen, und zwar löste sich eine Probe in 89 Theilen, eine zweite Probe nach einmaligem Umkrystallisiren in 103 Theilen und nach nochmaligem Umkrystallisiren in 116 Theilen Wasser, während das reine Product aus ζ -Säure sich in 138 Theilen Wasser löste und diese Löslichkeit durch nochmaliges Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Trotzdem halte ich die beiden Substanzen für identisch und glaube, dass die höhere Löslichkeit der einen durch geringe Verunreinigung hervorgerufen wurde. Eine endgültige Entscheidung dieser Frage habe ich bisher nicht treffen können, weil die Ausbeute an 3-Methylpuron aus der δ -Säure nur etwa 10 pCt. des Ausgangsmaterials betrug.

Reduction der ζ -3-Methylharnsäure.

Die Reduction der ζ -3-Methylharnsäure verläuft in 70-procentiger Schwefelsäure an präparirten Bleikathoden unter gleichen Bedingungen wie bei der δ -3-Methylharnsäure beschrieben, etwas langsamer, aber recht glatt: anfängliche Stromausbeute 50 pCt., Dauer etwa 4 Stdn., Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 3350 ccm, berechnet für 6 Mol. Wasserstoff 3675 ccm. Bezüglich der Temperatur gilt das Gleiche, was dort erwähnt.

Die Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit geschah wieder, wie bei der Harnsäure beschrieben. Die Ausbeute an krystallisirten Producten war hier besser als bei der δ -Säure und zwar wurden aus 12 g Methylharnsäure 3.6 g fast reines 3-Methylpuron gewonnen, welches zur Analyse nur einmal umkrystallisirt zu werden brauchte.

0.1517 g Sbst.: 0.2354 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1174 g Sbst.: 33.4 ccm N (18°, 757 mm).

C₈H₁₀O₂N₄. Ber. C 42.35, H 5.88, N 32.94.
Gef. » 42.32, » 5.88, » 32.73.

Die Eigenschaften der Substanz sind oben beschrieben. Aus der Mutterlauge des Methylpurons krystallisirten noch 0.8 g einer Substanz heraus, welche kräftige Eisenchloridreaction zeigte und sich durch die Krystallform deutlich vom 3-Methylpuron unterschied. Sie krystallisirte in langen, farblosen, weichen, biegsamen Nadeln, welche

nach sorgfältigem Trocknen zwischen Papier im Vacuum über Schwefelsäure beträchtlichen Gewichtsverlust erlitten.

0.7390 g (zwischen Papier getrocknete) Sbst.: 0.0546 g Verlust im Vacuum.

$C_6H_{10}O_2N_4 \cdot H_2O$. Ber. H_2O 9.57. Gef. H_2O 7.39

0.1147 g (wasserfreie) Sbst.: 0.1772 g CO_2 , 0.0585 g H_2O . — 0.0961 g Sbst.: 28.4 ccm N (22°, 745 mm).

$C_6H_{10}O_2N_4$. Ber. C 42.35, H 5.88, N 32.94

Gef. » 42.14, » 5.67, » 32.50.

Es lag hier also ohne Zweifel 3-Methylisopuron vor, welches aus heisser, wässriger Lösung mit zwei Molekülen Krystallwasser krystallisirt. Dass der Wassergehalt etwas niedriger gefunden wurde, als er der angegebenen Formel entspricht, ist wohl darauf zurückzuführen, dass eine völlige Trennung des 3-Methylisopurons vom wasserfrei krystallisirenden 3-Methylpuron nicht gelungen ist.

Die Eisenchloridreaction des 3-Methylisopurons zeigt dieselbe Farbe wie die des Isopurons selbst.

Reduction der 1.3-Dimethylharnsäure.

Die Reduction der 1.3-Dimethylharnsäure geht in 75-procentiger Schwefelsäure ziemlich langsam vor sich. Unter den bei der Harnsäure Versuch No. 3¹⁾ beschriebenen Bedingungen dauert die Reduction etwa 4½ Stunden bei einem Wasserstoffverbrauch von 3150 ccm pro 10 g Substanz statt der für 6 Moleküle Wasserstoff auf 1 Molekül der Dimethylharnsäure berechneten 3418 ccm.

Die Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit geschah anfänglich unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie bei der Harnsäure beschrieben. Die beim Abdestilliren der schwefelsäurefreien, neutral reagirenden, farblosen Lösung bleibende, gelblich gefärbte, gummiartige Masse wird vorthellhaft zuerst mit Chloroform übergossen und längere Zeit stehen gelassen, wobei ein Theil in Lösung geht, der größere Theil aber (2.6 g aus 4 g Ausgangsmaterial) krystallisirt. Die Krystalle wurden mit warmem Methylalkohol aufgenommen und die Lösung im Vacuum eindunsten gelassen. Es krystallisirt dann 1.3-Dimethylpuron in farblosen, gut ausgebildeten Krystallkörnern, welche nach dem Trocknen zwischen Papier im Vacuum über Schwefelsäure nicht an Gewicht verloren²⁾.

0.1477 g Sbst.: 0.2458 g CO_2 , 0.0853 g H_2O . — 0.1107 g Sbst.: 29.5 ccm N (17°, 746 mm).

$C_7H_{12}O_2N_4$. Ber. C 45.65, H 6.52, N 30.41.

Gef. » 45.33, » 6.43, » 30.33.

Die Substanz beginnt bei 224° zu sintern und ist bei 240° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen, in welcher langsame Gasent-

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Die Substanz enthielt eine Spur Asche.

wicklung stattfindet. Die wässrige Lösung dieses Körpers liefert keine Eisenchloridreaction, dagegen entsteht beim Erhitzen mit 50-procentiger Schwefelsäure eine orangerothe Färbung.

Wird das 1.3-Dimethylpuron mit 10-procentiger Natronlauge im Wasserbad einige Zeit erwärmt, so entsteht eine wenig gefärbte Lösung, welche nach dem Neutralisiren mit Salzsäure nur eine schwache Eisenchloridreaction liefert. Die Umwandlung der Substanz in 1.3-Dimethylisopuron geht also zum mindesten sehr träge vor sich. Es scheint mir aber auch nicht ausgeschlossen, dass die beobachtete Farbenreaction nur der Umwandlung einer geringen Beimengung stellungsisomerer Säure zuzuschreiben sei. Zur genaueren Untersuchung dieses Sachverhaltes reichte das Material nicht aus; da die Umlagerungsfähigkeit des 1.3.7-Trimethylpurons (s. unten) ausser allem Zweifel steht, hat übrigens diese Frage zunächst kein besonderes Interesse.

Reduction der 3.9-Dimethylharnsäure.

Die 3.9-Dimethylharnsäure wurde in der gleichen Weise reducirt und weiter verarbeitet, wie die 1.3-Verbindung. Der Wasserstoffverbrauch betrug hier 3425 ccm pro 10 g Substanz bei einer Reducionsdauer von 3 $\frac{1}{2}$ Stunden.

Die in Chloroform unlösliche Krystallmasse wog bei 2 g Ausgangsmaterial 0.85 g. Sie löst sich in warmem Methylalkohol, Aethylalkohol und Wasser bis auf eine geringe Menge unveränderter Dimethylharnsäure ziemlich leicht auf, schwer in warmem Aceton und warmem Essigester; aus letzteren Lösungen krystallisirt sie nicht gut. Sie wurde daher in warmem Methylalkohol gelöst, die methylalkoholische Lösung von einer geringen Trübung abfiltrirt und über Schwefelsäure verdunstet gelassen, wobei wiederum Krystallisation eintrat.

0.1100 g Sbst.: 0.1842 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₇H₁₂O₂N₄. Ber. C 45.65, H 6.52.

Gef. » 45.67, » 6.32.

Das 1.3-Dimethylpuron giebt mit Eisenchlorid direct keine Reaction, wohl aber nach kurzem Erhitzen mit 10-procentiger Natronlauge im Wasserbad und Neutralisiren mit Salzsäure, und zwar war dieselbe von der gleichen Farbe und Intensität wie sie beim Puron unter den gleichen Bedingungen beobachtet wurde. Es scheint also die Umwandlung in eine Isoverbindung durch Alkali glatt zu verlaufen.

Reduction der 7.9-Dimethylharnsäure.

1.7 g 7.9-Dimethylharnsäure wurden in genau der gleichen Weise behandelt wie bei der 1.3-Dimethylharnsäure beschrieben. Reactionsdauer 4 Stunden, Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 3050 ccm. Beim Abdestilliren der farblosen, neutral reagirenden Lösung im

Vacuum blieben direct 1.3 g weisse, krystallinische Substanz zurück, welche nach dem Ausziehen mit wenig kaltem Chloroform in siedendem Methylalkohol gelöst und nach dem Filtriren von einer geringfügigen Trübung über concentrirter Schwefelsäure verdunsten gelassen wurde.

Es erschienen glasglänzende Krystalle, welche nach dem Trocknen zwischen Papier im Vacuum nicht an Gewicht abnahmen.

0.1348 g Sbst.: 0.2251 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

C₇H₁₂O₃N₄. Ber. C 45.65, H 6.52.

Gef. » 45.54, » 6.45.

Reduction von Hydroxycaffeïn.

Das Hydroxycaffeïn löst sich schon in 60-procentiger Schwefelsäure leicht und in grosser Menge auf, sodass es darin in der Concentration 300 reducirt werden kann.

Versuche im geschlossenen Apparat. 1. Präparirte Bleikathode; Anfangsconcentration 100 g im Liter; 60-procentige Schwefelsäure; Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro Liter; Temperatur 23–26°; Anfängliche Stromausbeute 64 pCt.; Dauer 2½ Stunden; Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 3470 ccm, während die Gleichung $C_8H_{11}O_3N_4 + 4H = C_8H_{12}O_7N_4 + H_2O$ 2128 ccm und die Reaction $C_8H_{10}O_3N_4 + 6H = C_8H_{14}O_2N_4 + H_2O$ 3192 ccm verlangen.

2. Anfangsconcentration 200, sonst wie 1; anfängliche Stromausbeute 82 pCt.; Dauer etwa 4 Stunden; Wasserstoffverbrauch von 10 g 3470 ccm.

3. Anfangsconcentration 300, sonst wie 1 und 2; anfängliche Stromausbeute 82 pCt.; Wasserstoffverbrauch von 10 g 2760 ccm.

Ein Versuch, das Hydroxycaffeïn ebenfalls in schwefelsaurer Lösung mit Platin- oder Silber-Kathoden zu reduciren, ergab ein vollständig negatives Resultat.

Wenn die farblose Reductionsflüssigkeit, wie sie bei den eben beschriebenen Versuchen erhalten wurde, genau nach der für die Isolirung der Harnsäure-Reductionsproducte beschriebenen Methode verarbeitet wurde, so blieb beim Abdestilliren der baryt- und schwefelsäure-freien Lösung ein Syrup zurück, aus dem nur wenig krystallisirtes Trimethylpuron gewonnen werden konnte. Wurde die Temperatur bei der Reduction noch etwas höher gehalten, so liessen sich krystallisirte Producte überhaupt nicht mehr gewinnen, dagegen nahm die Menge derselben erheblich zu, wenn bei sehr niedriger Temperatur gearbeitet wurde. Andere krystallisirte Producte als Trimethylpuron sind auch dann nicht beobachtet worden, wenn die Reduction nur theilweise durchgeführt worden war.

1.3.7-Trimethylpuron.

25 g reines Hydroxycaffein wurden mit 60-procentiger Schwefelsäure (60 g H_2SO_4 , 40 g Wasser) zu 125 ccm gelöst und in einem Bleibecker von 72 mm Weite unter Verwendung einer Zelle von 48 mm äusserem Durchmesser (10 qdm Kathode pro Liter Inhalt) mit 15 Ampère 4 Stunden lang unter Kühlung des Bechers mit Kältemischung und der hohlen Anode mit fliessendem Eiswasser elektrolysiert, wobei die Temperatur zwischen 4° und 9° schwankte. Die Verarbeitung geschah zunächst genau wie bei der Darstellung des Purons¹⁾ beschrieben. Der beim Abdestilliren der schwefelsäurefreien Lösung bleibende Syrup erstarrt beim Erkalten zum grössten Theil krystallinisch. Die Krystallmasse wurde mit wenig kaltem Aceton angerieben und die Acetonlauge von den Krystallen abgesaugt. Die Letzteren lösen sich dann in 10—12 Theilen Chloroform auf, und durch Zugabe von Aether wird aus dieser Lösung fast reines Trimethylpuron gewonnen (Ausbeute 9.9 g). Aus der Acetonmutterlauge krystallisierte nach längerer Zeit noch etwa 1 g Substanz aus. Das Filtrat von dieser hinterliess beim Abdestilliren des Acetons ein gelbes, nicht krystallisirendes Harz. Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure verlor sie bei 100° nicht an Gewicht.

0.1812 g Sbst.: 0.3215 g CO_2 , 0.1159 g H_2O . — 0.1144 g Sbst.: 29.3 ccm N. 20.5° , 738 mm).

$C_8H_{14}O_2N_4$. Ber. C 48.48, H 7.07, N 28.28.
Gef. » 48.39, » 7.11, » 28.35.

Eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol ergab:

0.3757 g Sbst. in 18.28 g Alkohol: 0.130° Erhöhung. — 0.7457 g Sbst. in 18.28 g Alkohol: 0.218° Erhöhung. — 0.4214 g Sbst. in 15.53 g Alkohol: 0.151° Erhöhung.

$C_8H_{14}O_2N_4$. Mol.-Gew. Ber. 198. Gef. 182, 217, 202.

Das 1.3.7-Trimethylpuron schmilzt bei 209° ohne Zersetzung, lässt sich dagegen nicht unzersetzt destilliren. Es löst sich schon in weniger als gleichen Theilen warmen Wassers und auch noch sehr leicht in kaltem. Die warmgesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei steifer, feiner Nadelchen. In denselben Nadelchen fällt die Substanz aus, wenn die kaltgesättigte, wässrige Lösung mit Natronlauge versetzt wird. Dass dabei nicht etwa ein Natriumsalz gebildet wird, beweist die Beobachtung, dass Chloroform diese Fällung glatt aufnimmt. Die wässrige Lösung der Substanz reagirt vollkommen neutral.

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

Das Trimethylpuron ist ebenfalls sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Von kochendem Chloroform sind 9.5 Theile zur Lösung nothwendig, von kaltem übrigens nicht viel mehr. Schwerer löst sich der Körper in warmem Aceton und Essigester, noch schwerer in Benzol, fast nicht in Aether und Schwefelkohlenstoff. Wird die concentrirte Chloroformlösung vorsichtig mit Aether versetzt, so löst sich die zunächst entstehende ölige Trübung wieder auf, und beim Stehen scheiden sich dann kleine, doppelspitzige Pyramiden oder sehr schiefwinklige Parallelepipede ab. Sehr kleine Kryställchen erscheinen unter dem Mikroskop als doppelbrechende, schiffchenähnliche Gebilde. Aus der warmen Acetonlösung krystallisirt die Substanz langsam in wohlausgebildeten Krystallkörnern, beim raschen Verdunsten in Nadelchen.

Das Trimethylpuron ist nach dem eben erwähnten Verhalten der wässrigen Lösung gegen Natronlauge sicher keine Säure, aber auch basische Eigenschaften sind nur andeutungsweise vorhanden. Krystallisirte Salze mit Mineralsäuren darzustellen, ist nicht gelungen. Eine Lösung der Substanz in nicht zu verdünnten Mineralsäuren (50-procentige Schwefelsäure) färbt sich bei längerem Stehen oder rasch beim Erhitzen blutroth. Die Chloroformlösung des Körpers liefert mit trockenem Chlorwasserstoff eine im ersten Moment nur geringfügige, ölige Trübung, welche sich bei einigem Stehen beträchtlich vermehrt und an der Gefäßwand als farblose Flüssigkeit absetzt. Diese liefert aber eine kräftige Eisenchloridreaction; es ist also nun unter dem Einfluss der Salzsäure Umlagerung in Trimethylisopuron eingetreten. Uebrigens färbt sich dieses Oel nach kurzem Stehen ebenfalls roth, ohne zu erstarren.

Der Versuch, aus der alkoholischen Lösung des Trimethylpurons mit alkoholischem Platinchlorid ein krystallisirtes Platindoppelsalz zu gewinnen, misslang gleichfalls. Durch viel Aether wurde ein gelbes Oel gefällt. Beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure tritt übrigens wiederum Umlagerung in die Isoverbindung ein.

Dagegen gelingt es, aus der alkoholischen Lösung des Körpers ein krystallisirtes Pikrat zu erhalten, was allerdings für die basische Natur des Körpers nicht direct beweisend ist, da ja auch sicher neutrale Substanzen, wie Naphtalin, mit Pikrinsäure Doppelverbindungen bilden.

Die wässrige Lösung des Trimethylpurons entfärbt Kaliumpermanganatlösung nur langsam, selbst nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure. Auch Bromwasser wird von ihr nicht entfärbt. Der weiteren giebt sie keinen Niederschlag mit Quecksilberkaliumjodid, Wismuthkaliumjodid, Cadmiumkaliumjodid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium und Tannin. Jodjodwasserstoff erzeugt, im Ueberschuss zugesetzt, einen braunen, nicht krystallinischen

Niederschlag. Nessler's Reagens erzeugt eine gelbe Trübung, welche anfangs beim Umschütteln wieder verschwindet und erst bei einem grossen Ueberschuss des Reagens bestehen bleibt. Bei längerem Stehen setzt sich der Niederschlag als gelbliches Oel ab.

Murexidreaction bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Abdampfen und Zusatz von Ammoniak liefert das Trimethylpuron nicht.

Verhalten gegen Barytwasser. Wird das Trimethylpuron mit 10 Theilen krystallisiertem Barythydrat und 50 Theilen Wasser anhaltend gekocht, so tritt ganz allmählich Abscheidung von Baryumcarbonat ein. Nach 24 Stunden wurde seine Menge zu 1.1 Theil bestimmt, während die Abspaltung von 1 Molekül Kohlensäure 1 Theil Baryumcarbonat verlangen würde. Bei der Verarbeitung der Reaktionsflüssigkeit zeigte sich jedoch, dass ein beträchtlicher Theil der Substanz unverändert geblieben war, und ausser dieser konnten krystallisierte Producte nicht gewonnen werden. Eine Spaltung bei höherer Temperatur habe ich hier noch nicht ausgeführt. Jedenfalls darf schon aus den vorliegenden Resultaten der Schluss gezogen werden, dass das Trimethylpuron wie das Puron selbst bei der Barytspaltung mehr als 1 Molekül Kohlensäure bildet.

Trimethylpuronpikrat. 1 g Trimethylpuron wurden mit 1.1 g Pikrinsäure in 4 g kochendem reinem Alkohol gelöst. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich aus der dickflüssigen Lösung gelbe Krystalle ab, welche mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1196 g Sbst.: 24 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{14}H_{17}O_9N_7$. Ber. N 22.95. Gef. N 22.95.

Das Pikrat schmilzt bei 128.5°. Es löst sich in warmem Chloroform ziemlich schwer mit schwach gelber Farbe, ebenso in warmem Essigester und krystallisiert aus beiden Lösungsmitteln anscheinend unverändert wieder aus. In warmem Wasser löst sich die Substanz mit tief goldgelber Farbe ziemlich leicht auf, aber beim Erkalten krystallisiert dann nur Pikrinsäure aus. Das Pikrat liefert mit Eisenchlorid keine Färbung, während das Trimethylisopuron eine solche auch bei Gegenwart von Pikrinsäure deutlich erkennen lässt, ein Beweis, dass durch die Pikrinsäure eine Umlagerung des Trimethylpurons nicht stattgefunden hat.

Acetyltrimethylpuron. Trimethylpuron wird mit 10 Theilen Essigsäureanhydrid 14 Stunden lang unter Ausschluss von Feuchtigkeit gekocht und die braun gefärbte Lösung im Vacuum abdestilliert; es hinterbleibt ein braunes Oel, welches beim Erkalten krystallisiert. Es wurde aus warmem Essigester umkrystallisiert und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse zeigt, dass eine Acetylgruppe in das Molekül eingetreten ist.

0.1652 g Sbst.: 0.3024 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.1243 g Sbst.: 25.3 ccm N (20°, 759 mm).

C₁₀H₁₈O₃N₄. Ber. C 50.00, H 6.66, N 23.83.

Gef. » 49.92, » 6.72, » 23.26.

Das Acetyltrimethylpuron schmilzt bei 184°. Es löst sich in ungefähr 20 Theilen kochenden Essigesters und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Kryställchen, welche unter dem Mikroskop als sechseckige, längliche, zum Theil ziemlich dicke Platten erscheinen. In Wasser ist der Körper leicht löslich, die Lösung liefert mit Eisenchlorid keine Färbung. Beim Kochen mit 50-procentiger Schwefelsäure liefert das Acetylproduct langsam eine rothe Färbung. Das gleiche Acetylderivat wurde, in allerdings wesentlich geringerer Ausbeute (1/4 des Ausgangsmaterials), erhalten, als das Trimethylpuron mit 10 Theilen Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt worden war. Daneben wurden andere krystallisirende Producte nicht erhalten.

1.3.7-Trimethylisopuron.

3 g reines Trimethylpuron wurden in 30 g auf 100° erwärmte 10-procentige Natronlauge eingetragen und 10 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde die wenig gelb gefärbte Flüssigkeit in Eis gekühlt und mit 50-procentiger Schwefelsäure neutralisirt. Beim Vermengen dieser Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol fällt reichlich Natriumsulfat aus, welches durch kurzes Erwärmen krystallinisch und filtrirbar wird. Das Filtrat wurde aus dem Wasserbad im Vacuum abdestillirt, der zurückbleibende, von Krystallen durchsetzte Syrup nochmals mit heissem Alkohol digerirt, wieder filtrirt und das Filtrat im Vacuum abdestillirt. Nun wurde der schwach gefärbte Syrup mit heissem Chloroform aufgenommen, von dem letzten Rest des Natriumsulfats filtrirt und der beim Verdunsten des Chloroforms bleibende Syrup durch Verreiben mit Aceton zum Erstarren gebracht. So wurden 2.6 g krystallinische Substanz gewonnen, welche bei 164—166° schmolz, dabei aber eine trübe Flüssigkeit lieferte. Die Substanz gab ausserdem mit Eisenchlorid kräftige Färbungen. Offenbar besteht dieses Product aus einem Gemenge von unveränderter und von umgelagerter Substanz. Eine Trennung der beiden gelingt, wenn man dasselbe mit der 10-fachen Menge Chloroform in der Kälte schüttelt, wobei das leichter lösliche Trimethylpuron vollständig in Lösung geht, während die in Chloroform weit schwerer lösliche Isoverbindung zum grösseren Theil zurückbleibt und nun einen höheren Schmelzpunkt (193—204°) zeigt. Durch Auflösen in siedendem Chloroform, Abdestilliren des Chloroforms, bis Trübung eintritt, und Stehenlassen kann dieses Product umkrystallisirt werden und zeigt dann einen scharfen Schmelzpunkt. Die im

Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 100° nicht an Gewicht.

0.1431 g Subst.: 0.2530 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.0996 g Subst.: 24.2 ccm N (20°, 760 mm).

C₈H₁₄O₂N₄. Ber. C 48.48, H 7.07, N 28.28.

Gef. » 48.22, » 7.17, » 27.80.

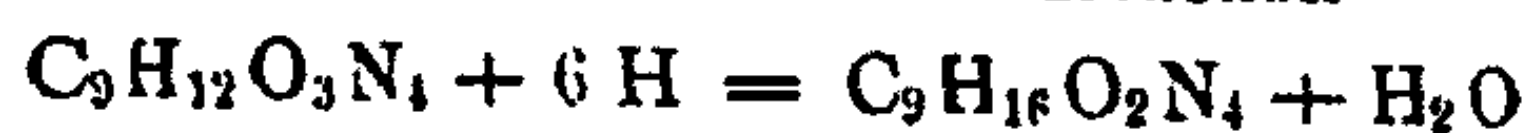
Das reine Trimethylisopuron schmilzt bei 211—212° (uncorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Es ist in Chloroform sehr viel schwerer löslich als das Trimethylpuron, kommt aber aus dieser Lösung erst nach dem Abtreiben des Haupttheils des Chloroforms wieder heraus. Die wässrige Lösung der Substanz liefert eine kräftige Eisenchloridreaction derselben Färbung wie das Isopuron und entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort.

Reduction von Tetramethylharnsäure.

Die Tetramethylharnsäure löst sich in 50-procentiger Schwefelsäure leicht in so grosser Menge auf, dass sie in der Concentration 300 reducirt werden kann.

Versuche im geschlossenen Apparat.

1. Präparirte Bleikathode; Anfangsconcentration 100 g im Liter; 50-procentige Schwefelsäure; Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro Liter; Temperatur — 4° bis + 2°; anfängliche Stromausbeute 68 pCt.; Dauer 2½ Stunden; Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 3395 ccm, während sich für die Reaction



2992 ccm errechnen.

2. Anfangsconcentration 300; Temperatur 5—9°, sonst wie bei 1; anfängliche Stromausbeute 70 pCt.; Dauer ca. 4 Stunden; Wasserstoffverbrauch 3270 ccm.

Tetramethylpuron.

24 g Tetramethylharnsäure wurden mit 50-procentiger Schwefelsäure (50 g H₂SO₄, 50 g Wasser) zu 80 ccm gelöst und mit 9.6 Ampère 6 Stunden in dem unter 1.3.7-Trimethylpuron erwähnten Apparat elektrolysirt. Die Temperatur wurde durch Kühlung der Kathode mit Kältemischung und der Anode mit fließender gekühlter Kochsalzlösung zwischen 0° und 10° gehalten. Die Reductionsflüssigkeit färbte sich kurze Zeit nach Beginn der Elektrolyse rosa. Die Verarbeitung derselben geschah anfänglich genau wie beim Puron beschrieben; der beim Abdestilliren der schwefelsäurefreien Lösung bleibende, schwach gelbliche Syrup erstarrte beim Erkalten sofort krystallinisch. Die Masse (22 g) löste sich in Chloroform vollständig auf; die Chloroformlösung wurde stark eingeengt und mit Essigester versetzt, wobei

innerhalb kurzer Zeit 6 g farblosler Substanz auskrystallisirten. Aus der Mutterlauge wurde nur noch wenig reines Tetramethylpuron erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz aus warmem Essigester umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1905 g Sbst.: 0.3586 g CO₂, 0.1271 g H₂O. — 0.1271 g Sbst.: 29.0 ccm N (13°, 746.5 mm).

C₉H₁₆O₂N₄. Ber. C 50.94, H 7.55, N 26.41.

Gef. » 51.04, » 7.41, » 26.46.

Das Tetramethylpuron schmilzt bei 170° zu einer klaren Flüssigkeit und destillirt bei höherer Temperatur unter geringer Zersetzung, wobei ein die Schleimhäute stark reizender Geruch auftritt. In Wasser ist die Substanz sehr leicht löslich, ebenso in Aceton. Von Essigester sind in der Siedehitze etwa 15 Theile zur Lösung nöthig; beim Erkalten krystallisirt die Hälfte der Substanz wieder aus. In Aether ist der Körper unlöslich; aus der Acetonlösung wird er durch Aether in prächtigen Krystallen gefällt. Beim Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure entsteht eine tiefrothe Färbung, welche auch beim Kochen dieser Flüssigkeit beständig ist. Mit Eisenchlorid dagegen liefert das Tetramethylpuron keine Färbung. Seine wässrige Lösung entfärbt Kaliumpermanganatlösung selbst nach dem Ansäuern in der Kälte nur sehr langsam und auch beim Kochen nicht sofort. Eine Chloroformlösung der Substanz wird durch trocknen Chlorwasserstoff ölig getrübt, aber die Menge des ausgeschiedenen Oels entspricht weitaus nicht der des gelösten Körpers. Bei einigem Stehen im geschlossenen Gefäß verschwindet die Trübung wieder, und wo Luftfeuchtigkeit Zutritt hat, tritt alsbald die eben erwähnte Rothfärbung ein.

Ebenso wie aus dem Trimethylpuron lässt sich aus der Tetramethylverbindung ein Pikrat herstellen, das aber nur schwer krystallisirt und daher nicht näher untersucht wurde.

Barytspaltung. Wird das Tetramethylpuron mit 10 Theilen krystallisirtem Barythydrat und 50 Theilen Wasser am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, so scheidet sich allmählich Baryumcarbonat ab. Nach 48-stündigem Kochen, während dessen der Zutritt atmosphärischer Kohlensäure sorgfältigst ausgeschlossen war, betrug die Menge des abgeschiedenen Baryumcarbonats 1.7 Theile, während die Abspaltung von 2 Molekülen Kohlensäure 1.8 Theile verlangen würde. Neben Kohlensäure werden flüchtige Aminbasen (wahrscheinlich Methylamin), dann aber auch nicht flüchtige, alkalisch reagirende Basen gebildet, welche noch nicht näher untersucht sind.

Versuch, das Tetramethylpuron umzulagern. 0.4 g Tetramethylpuron wurden genau nach der für die Umlagerung des Trimethylpurons gegebenen Vorschrift behandelt und die beim zweimaligen Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende weisse Krystall-

masse in 14 g kochendem Essigester gelöst, filtrirt und auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeeengt. Beim Erkalten krystallisirten 0.3 g rein weisses Tetramethylpuron vom Schmp. 169—170° aus, welches weder Eisenchloridreaction gab, noch Kaliumpermanganat direct entfärbte. Eisenchloridreaction war auch bei dem in Essigester gelöst bleibenden Theil nicht zu erkennen. Die Substanz war somit jedenfalls zum weitaus grössten Theil unverändert geblieben.

Auch bei dieser Arbeit hat mich in der Hauptsache Hr. Dr. Otto Schwab, bei ergänzenden Versuchen Hr. Dr. Kurt Boerner unterstützt, wofür ich beiden meinen besten Dank sage.

43. Albert Hesso: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. V.
(Eingegangen am 1. Februar).

In der vierten Abhandlung über das ätherische Jasminblüthenöl¹⁾ theilte ich mit, dass die Studien über die Bildung und Veränderung des Riechstoffs der Jasminblüthe bei der Jasminernte des Jahres 1900 mit grösseren Mengen authentischen Materials fortgesetzt werden sollten. Die erschöpfende Untersuchung des bei dieser Ernte gewonnenen umfangreichen Materials²⁾ wird noch längere Zeit in Anspruch nehmen. Indem ich einen abschliessenden Bericht bis nach ruhiger Erledigung der Untersuchung verschiebe, theile ich von den bisher erhaltenen Resultaten diejenigen mit, welche eine Antwort auf einige bisher nicht ganz erledigte Fragen schon jetzt geben, und welche die von anderer Seite geäusserten Zweifel an der Echtheit des von mir untersuchten Materials zu widerlegen gestatten.

Vor einiger Zeit³⁾ haben Jeancard und Satie »analytische Studien über einige Jasminöle« veröffentlicht. In dieser Arbeit wollen die genannten Autoren beweisen, dass »nach ihrer Ansicht die mit Jasminpomaden vorgenommenen Untersuchungen falsch sein müssen«, weil nach ihrer Ermittlung in 1 kg Jasminpomade 0.05 g Benzoesäure, 0.250 g Orangenblüthenöl und 3.00 g Jasminöl vorhanden seien. Von anderen Forschern sei also ein Jasminöl untersucht worden, welches 11 pCt. Verunreinigungen (»de corps étrangers au Jasmin«) enthalten habe. Die genannten Chemiker haben »zur Vermeidung dieses Nachtheils«

¹⁾ Diese Berichte 33, 1585 [1900].

²⁾ Auch an dieser Stelle möge der Firma Pilar frères in Grasse und Cannes für die sorgsame Berücksichtigung aller Wünsche bei der Beschaffung des kostbaren Materials der Dank ausgesprochen werden.

³⁾ Bulletin de la société chimique [3] 23, 555; Chem. Centralblatt 1900 II, 262.

eine Enfleurage von Jasminblüthen mit Vaseline vorgenommen, welches weder mit Benzoe noch mit ätherischen Oelen behandelt worden war. Dabei haben sie ein Jasminöl gewonnen, welches ein spec. Gewicht von 0.9099 bezw. 0.9201, eine optische Drehung von $+0^{\circ}30'$ bis $+0^{\circ}32'$ ($l=20$ mm) und einen Estergehalt von 27.7 pCt. bezw. 33.75 pCt. (berechnet auf Benzylacetat) hatte.

Die Darlegungen von Jeancard und Satie würden, wenn sie richtig wären, berechnete Zweifel an der Echtheit des von mir untersuchten Jasminblüthenöls erwecken können. Denn die von diesen Autoren angegebenen Eigenschaften weichen bedeutend von den früher¹⁾ mitgetheilten Eigenschaften des Jasminblüthenöls ab. Ich habe aber bereits früher²⁾ dargelegt, dass die zur Vorbehandlung des »corps« benutzte Menge Orangenblüthen so klein war ($\frac{1}{30}$ der angewandten Menge Jasminblüthen), dass offenbar dadurch eine wesentliche Aenderung der Eigenschaften des ätherischen Jasminblüthenöls nicht bewirkt sein konnte. Welchen Einfluss aber der Zusatz von 0.05 g Benzoeharz zu 1 kg Pomadenfett auf die Zusammensetzung des ätherischen Jasminblüthenöls ausüben soll, ist mir unerfindlich. Beim Extrahiren der Pomaden mit Alkohol, Aceton u. s. w. geht zwar dieses Benzoeharz natürlich in die Extracte über, es bleibt aber doch bei der Rectification des Extractes mit Dampf³⁾ im Destillationsrückstand⁴⁾.

Dass Jeancard und Satie bei der Enfleurage mit Vaseline so abweichende Resultate erhielten, erklärt sich dadurch, dass sie einerseits ihr Jasminöl nicht durch Rectification mit Dampf gereinigt haben, (wenigstens findet sich darüber in ihrer Arbeit keine Angabe), und dass andererseits bei der Extraction des Vaseline reichliche Mengen Vaseline in Lösung gehen. Hierdurch müssen natürlich das spec. Gew. und der Estergehalt des erhaltenen Jasminöls bedeutend erniedrigt werden. Wenn Jeancard und Satie ihr Jasminöl von nicht flüchtigen Verunreinigungen und vom Vaselinegehalt befreien, so werden sie ein Jasminblüthenöl erhalten, welches dieselben Eigenschaften besitzen wird, wie das von mir untersuchte Jasminblüthenöl. Freilich ist die vollständige Entfernung des Vaseline nicht ganz leicht, weil dasselbe mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist (siehe unten!).

¹⁾ Hesse u. Müller, Diese Berichte 32, 565, 765 [1899].

²⁾ Diese Berichte 33, 159 [1900].

³⁾ Diese Berichte 32, 566 [1899].

⁴⁾ Gelegentlich einer später zu veröffentlichenden Untersuchung, welche ich gemeinsam mit O. Zeitschel unternahm, haben wir uns überzeugt, dass Benzoeharz bei der Destillation mit Dampf nur Spuren Benzoesäure liefert. 10 kg eines mit 10 g Benzoeharz präparirten »corps« (Gemisch von Rinder- und Schweine-Fett) ergaben nur Spuren eines mit Dampf flüchtigen Oeles.

Wenn nun auch nach vorstehender Darlegung die Einwände von Jeancard und Satie gegen das von mir untersuchte Material hinfällig werden, so war es dennoch sehr erwünscht, die Enfleurage von Jasminblüthen mit einem reinen »corps«, welcher nicht die geringsten Mengen Orangenblüthenöl enthielt, vorzunehmen. Blieb doch auch noch die früher¹⁾ unentschieden gelassene Frage zu erledigen, ob die Jasminblüthen bei der Enfleurage Anthranilsäuremethylester bilden. Ich berichte im Folgenden über die mit unzweifelhaft reinem Material bei der letzten Jasminerute vorgenommenen Versuche, soweit sie für die Erledigung folgender Fragen in Betracht kommen: 1) Wieviel ätherisches Oel bilden die Jasminblüthen bei der Enfleurage? 2) Welche Eigenschaften hat das dabei aus reinen Jasminblüthen gewonnene ätherische Jasminblüthenöl? 3) Ist der Anthranilsäuremethylester ein normaler Bestandtheil des ätherischen Jasminblüthenöls?

1. Im Auftrage der Firma Heine & Co. wurden von der Firma Pilar Frères in Grasse-Cannes 1000 kg Jasminpomade dargestellt ohne jede Parfümierung des »corps« mit fremden Blüthen. Der Zusatz geringer Mengen Benzoëharz wurde zur Conservirung des Fettes für nöthig erachtet. Die Gegenwart desselben ist, obiger Darlegung entsprechend, von keinerlei Einwirkung auf die Eigenschaften des erhaltenen ätherischen Oeles. Für je 1 kg Pomade wurden $2\frac{1}{2}$ kg Blüthen angewandt. Infolge der starken Hitze ging bei dem Abnehmen der Blüthen mehr Fett verloren als gewöhnlich, sodass schliesslich nur 865 kg Pomade erhalten wurden. Von der gut gemischten Pomade wurde mit einem Durchschnittsmuster von 25.5 kg der Oelgehalt²⁾ ermittelt. Erhalten wurden 111.6 g Oel = 4.46 g pro kg Jasminpomade. Aus diesen Daten ergibt sich das Resultat, dass 1000 kg Jasminblüthen 1684 g ätherisches Jasminblüthenöl bei der 24 Stunden dauernden Enfleurage liefern. Früher³⁾ war gefunden, und ist durch neuere Untersuchungen bestätigt worden, dass aus 1000 kg Jasminblüthen durch Extraction 178 g flüchtiges Oel erhalten werden. Also ergibt sich, dass die

Jasminblüthen nach dem Abpflücken während der 24-stündigen Enfleurage noch neun Mal soviel Oel produciren als sie beim Abpflücken enthielten.

In den letzten Jahren hat sich in Frankreich eine lebhaftere Agitation gegen die Pomadenfabrication entwickelt; man tritt mehr dafür ein, die Blüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln zu extrahiren. Auch

¹⁾ Diese Berichte 33, 1590 [1900].

²⁾ Diese Berichte 32, 566 [1899]

³⁾ Diese Berichte 33, 1589 [1900].

auf deutscher Seite hat man sich dieser Agitation angeschlossen¹⁾. Ich glaube aber, dass meine früheren und neuesten Bestimmungen über die Oelmenge, welche die Jasminblüthe bei der Enfleurage entwickelt, doch schlagend beweisen, dass bei der Extraction der Jasminblüthen von einer rationellen Ausnutzung des kostbaren Blütenmaterials nicht die Rede sein kann. Für andere, geeignete Blüten mag das Extractionsverfahren gute Resultate geben, bei der Gewinnung des Jasminriechstoffes ist man, wie in der Natur der Jasminblüthe begründet liegt, nach wie vor auf die Enfleurage angewiesen.

2. Die Eigenschaften des aus obiger Jasminpomade gewonnenen Oeles waren folgende: Specifisches Gewicht 1.015 bei 15°; optische Drehung: + 3° 20' (100 mm); Verseifungszahl: 268.8 = 71.6 % Ct. Benzylacetat. Hieraus ergibt sich, dass das bei der Enfleurage von reinen Jasminblüthen gewonnene Oel genau dieselben Eigenschaften besitzt, wie das früher²⁾ aus guten Handelspomaden verschiedener Fabricanten isolirte Oel. Lag schon in der damals festgestellten, auffallenden Constanz der Eigenschaften des Oeles verschiedener Herkunft eine gewisse Sicherheit, dass die Vorbereitung des zur Enfleurage benutzten »corps« eine erhebliche Aenderung der Eigenschaften des Jasminblüthenöls nicht bewirkt, so ist durch diese neuen Daten der Beweis erbracht, dass das von mir früher untersuchte Jasminblüthenöl im Wesentlichen rein war.

Die von anderer Seite aufgestellte Behauptung³⁾, »dass Blütenpomaden kein zuverlässiges Material für wissenschaftliche Erforschung der Blüten-Bestandtheile abgeben«, trifft daher bezüglich der von mir untersuchten Jasminpomaden nicht zu. Im Gegentheil, eine gute Jasminpomade ist und bleibt das geeignetste Material zur Untersuchung des Jasminriechstoffes.

Um zu prüfen, ob bei der Enfleurage mit Vaselineöl ein anderes Oel erhalten wird, als bei der Enfleurage mit Fett, wie man nach den Angaben von Jeancard und Satie annehmen könnte, habe ich noch ein von Pilar Frères mit Vaselineöl ohne jeden Zusatz von Benzol oder ätherischem Oel mit reinen Jasminblüthen hergestelltes Enfleurageproduct untersucht. 10.5 kg dieses »neutralen Jasminöls« ergaben bei der erschöpfenden Extraction mit Alkohol ca. 43 g eines Oeles, aus welchem sich, trotzdem die Extracte mehrfach stark ausgefroren worden waren, Vaselineöl in Tröpfchen ausschied. Bei der Rectification mit Wasserdampf wurde ein flüchtiges Oel mit folgenden Eigenschaften

¹⁾ Geschäftsbericht von Schimmel & Co., April und October 1900. Seite 28 bezw. 31.

²⁾ Diese Berichte 32, 567 [1899].

³⁾ Schimmel & Co., l. c.

erhalten: Spec. Gewicht 0.975 bei 15°; optische Drehung: + 2°; Estergehalt: 58 pCt. (berechnet auf Benzylacetat). Das Oel war in 90-procentigem Alkohol nicht klar löslich, während das aus Pomade isolirte Oel auch in 80-procentigem Spiritus klar löslich ist. Beim Stehen der alkoholischen Oellösung schieden sich Vaseline-tröpfchen aus. Es ergibt sich daraus, dass das mit Vaseline gewonnene Jasminblüthenöl, auch wenn es mit Dampf rectificirt wird, wegen der partiellen Löslichkeit des Vaselineöls in Alkohol und der, wenn auch geringen, Flüchtigkeit desselben mit Dampf auf dem üblichen Wege nicht rein erhalten werden kann. Die von Pilar Frères gemachten Angaben lassen die Berechnung zu, dass durch Enfleurage mit Vaseline aus 1000 kg Blüten nur 1053 g flüchtiges Oel erhalten werden. Also auch, abgesehen von dem Gehalt an Vaseline, ist die Enfleurage mittels Vaselineöl anscheinend nicht so rationell wie die Enfleurage mit Fett.

3. Sowohl das aus der reinen Jasminpomade gewonnene, ätherische Jasminblüthenöl, wie das aus dem Vaseline-Jasmin isolirte flüchtige Oel zeigen eine deutlich sichtbare Fluorescenz, welche, wie die eingehendere Untersuchung ergab, von geringen Mengen Anthranilsäuremethylester herrührt. Der Nachweis desselben wurde sowohl nach der alten Methode (Ausschütteln mit grösseren Mengen 10-procentiger Schwefelsäure), als auch nach der in der folgenden Mittheilung beschriebenen genaueren Methode erbracht:

50 g Jasminblüthenöl wurden in 150 g über Natrium getrocknetem Aether mit 2 ccm des Aether-Schwefelsäure-Gemisches in der unten beschriebenen Weise behandelt. Der erhaltene gelbbraune Sulfatniederschlag war im Wasser bis auf einen geringen harzigen Rückstand löslich. Die wässrige Lösung brauchte bei der Titration 4.25 ccm $\frac{n}{2}$ -KOH, beim heissen Verseifen 1.6 ccm $\frac{n}{2}$ -KOH. Diese Zahlen zeigen, dass, entsprechend den in der folgenden Arbeit gegebenen Darlegungen, im Jasminblüthenöl noch ein zweites, basisch reagirendes Product, welches nicht verseifbar ist, enthalten sein muss. Ueber die Natur desselben wird die eingehendere Untersuchung hoffentlich Aufschluss geben. Legt man die zweite Zahl (1.6 ccm) der Berechnung zu Grunde, so ergibt sich, dass das ätherische Jasminblüthenöl 0.242 pCt. Anthranilsäuremethylester enthält. (Ein Vergleichsversuch mit einem ätherischen Jasminblüthenöl aus einer guten Handelspomade ergab den Werth 0.3 pCt. Anthranilsäuremethylester.)

Durch Ausäthern der alkalischen Verseifungslaugen liessen sich geringe Mengen eines pyridinähnlich riechenden Körpers isoliren. Die ausgeätherte Lauge gab beim Ansäuern mit Essigsäure und Ausäthern 0.06 g einer krystallinischen Säure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 144 — 145° zeigte.

Beim Verreiben mit reiner Anthranilsäure änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

Die vorstehende Mittheilung ergibt folgende Antworten auf obige Fragen: 1. Bei der Enfleurage von Jasminblüthen mit Fett wird ca. 10 Mal soviel ätherisches Jasminblüthenöl erhalten, als bei der Extraction der Blüthen mit flüchtigen Lösungsmitteln. 2. Die Eigenschaften des nur mit Jasminblüthen erhaltenen Oeles sind dieselben wie die Eigenschaften des früher untersuchten Oeles aus guten Handelspomaden. 3. Das ätherische Jasminblüthenöl enthält als normalen Bestandtheil den Anthranilsäuremethylester, welcher sich aber erst bei der Enfleurage zu bilden scheint.

Leipzig, den 30. Januar 1901. Laboratorium von Heine & Co.

44. Albert Hesse und Otto Zeitschel:
Ueber die quantitative Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters in ätherischen Oelen.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Für die Untersuchung und Bewerthung der ätherischen Oele ist der Nachweis und die quantitative Bestimmung von wesentlichen Bestandtheilen, welche nur in geringer Menge darin vorkommen, von grosser Bedeutung. Von verschiedenen Autoren wurde in den letzten Jahren¹⁾ auf das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester in werthvollen ätherischen Oelen hingewiesen und auch die Methode zum Nachweis dieses Esters mitgetheilt. Die bisher gebrauchten Methoden haben aber den Nachtheil, dass bei der Anwendung von grösseren Mengen überschüssiger Mineralsäure die übrigen Bestandtheile des betreffenden Oeles angegriffen und daher für die weitere Untersuchung unbrauchbar werden. Andererseits ist eine genaue und glatt ausführbare Methode zur möglichst quantitativen Isolirung und Bestimmung geringer Mengen des Anthranilsäuremethylesters bis jetzt nicht bekannt gegeben.

Die von uns ausgearbeitete Methode beruht auf der früher bereits mitgetheilten²⁾ Beobachtung, dass Oele, welche 1 pCt. Anthranilsäuremethylester enthalten, mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Aether einen Niederschlag von Anthranilsäuremethylestersulfat geben.

¹⁾ Walbaum, Journ. für prakt. Chem. 59, 350 [1899]; diese Berichte 32, 1512 [1899]. H. und E. Erdmann, diese Berichte 32, 1213 [1899]; A. Hesse, diese Berichte 32, 2616 [1899] und vorstehende Arbeit; Stephan, Journ. für prakt. Chem. 62, 533 [1900].

²⁾ Hesse, diese Berichte 33, 1589 [1900].

Arbeitet man unter guter Kühlung und schliesst jede Feuchtigkeit aus, so kann man, wie die unten angegebenen Belegversuche beweisen, einen Gehalt von 0.1 pCt. Anthranilsäuremethylester in einem Oele quantitativ bestimmen. Unsere Methode bietet ferner den Vortheil, den Anthranilsäuremethylester aus einem ätherischen Oel so gut wie quantitativ zu entfernen, ohne dass die übrigen Bestandtheile angegriffen werden.

Das Verfahren besteht darin, dass das zu untersuchende Oel in 2–3 Theilen trockenem Aether gelöst, die Lösung in einer Kältemischung auf mindestens 0° abgekühlt und dann unter stetem Umrühren tropfenweise ein kaltes Gemisch von 1 Volumen concentrirter Schwefelsäure mit 5 Volumen Aether zugefügt wird, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und bis zur Geruchlosigkeit mit trockenem Aether ausgewaschen. Wie untenstehende Belege (Versuche No. 1–3) beweisen, enthält der Niederschlag den gesammten Anthranilsäuremethylester des Oeles.

Je nach der Menge des zur Verfügung stehenden Sulfatniederschlages kann nun der Nachweis und die Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters mehr oder weniger genau gestaltet werden. Ist nur eine vergleichende Bestimmung beabsichtigt, oder gestattet die geringe Menge des Niederschlages eine Isolirung und Identificirung des freien Esters nicht, so wird der Niederschlag in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, mit einigen Tropfen Phenolphthaleïn und mit $\frac{n}{2}$ -Kalilauge bis zur Rothfärbung versetzt. Aus der Menge der verbrauchten $\frac{n}{2}$ -Kalilauge lässt sich die Menge der gebundenen Schwefelsäure bzw. das Gewicht des vorhanden gewesenen Anthranilsäuremethylestersulfats berechnen. Dann wird die Lösung mit überschüssiger alkoholischer $\frac{n}{2}$ -Kalilauge auf dem Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt und die unverbrauchte Kalilauge mit $\frac{n}{2}$ -Schwefelsäure zurücktitrirt. Aus der beim Verseifen gebrauchten Anzahl ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (a) und der angewandten Menge Substanz (s) lässt sich der Procentgehalt (x) des Oeles alsdann nach der Gleichung:

$$x = \frac{100 \times a \times 0.0755}{s}$$

berechnen.

Bestand der erhaltene Sulfatniederschlag im Wesentlichen aus reinem Anthranilsäuremethylestersulfat oder dem Sulfat eines analogen Körpers, z. B. Methylanthranilsäuremethylestersulfat, so verhält sich die Anzahl der bei beiden Operationen gebrauchten ccm Kalilauge wie

2:1 (Versuch 1). Wird bei der Verseifung weniger Kalilauge gebraucht als diesem Verhältniss entspricht, so ist auf die Gegenwart einer nicht verseifbaren Base, Pyridin etc., zu schliessen (vergl. vorstehende Arbeit). Diese zweite Base lässt sich alsdann aus der alkalischen Verseifungslauge durch Ausäthern isoliren. Durch Eindampfen der Lauge, Ansäuern mit Essigsäure, Extrahiren mit Aether wird die Anthranilsäure gewonnen und dadurch identificirt, dass man den Schmelzpunkt der Säure vor und nach dem Verreiben mit reiner Anthranilsäure bestimmt.

Arbeitet man mit grösseren Mengen Oel und erhält demgemäss einen grösseren Niederschlag an Sulfat, so giebt das Gewicht des sorgfältig getrockneten Niederschlages zunächst einen ersten Anhaltspunkt über den Gehalt des betreffenden Oeles an Anthranilsäuremethylester. Zur genauen Bestimmung wird der gesammte Niederschlag in Wasser gelöst, die wässrige Lösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und ein aliquoter Theil dieser Lösung zu der oben beschriebenen Titration und Verseifung benutzt, wodurch zwei weitere, genauere Daten zur Ermittlung des Gehaltes sich ergeben. Bei Anwendung der obigen Formel ist natürlich auf die Grösse des angewandten aliquoten Theils Rücksicht zu nehmen.

Der grössere Theil der wässrigen Lösung wird dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, einmal mit Petroläther zur Entfernung etwaiger harziger Verunreinigungen ausgeschüttelt und dann mit Sodalösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung versetzt. Die Fällung wird in Aether aufgenommen und in die getrocknete ätherische Lösung gasförmige, trockene Salzsäure eingeleitet. Das etwa gelblich ausfallende Chlorhydrat des Anthranilsäuremethylesters wird leicht durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Aether rein weiss erhalten und kann durch Bestimmung des Schmelzpunktes vor und nach dem Verreiben mit geringen Mengen reinen Anthranilsäuremethylesterchlorhydrats identificirt werden. (Versuch 4.)

In der vom Chlorhydrat abfiltrirten ätherischen Lösung können eventuell andere, ein unlösliches Chlorhydrat nicht bildende Basen nachgewiesen werden. Ist die Menge des erhaltenen Anthranilsäuremethylesterchlorhydrats hinreichend gross, so isolirt man aus dem Salz den freien Ester und identificirt ihn durch Eigenschaften und Verbrennung.

Aus den vom Sulfatniederschlag abfiltrirten ätherischen Lösungen wird nach dem Ausschütteln derselben mit Wasser (zur Entfernung überschüssig zugesetzter Schwefelsäure) und nach dem Abdestilliren des Aethers das nicht in Reaction getretene, vollständig vom Anthranilsäuremethylester befreite, im Uebrigen aber unveränderte Oel wiedergewonnen und kann zur weiteren Untersuchung benutzt werden.

Zur Prüfung der Methode wurden zunächst Versuche mit einer synthetischen Oelmischung, welche aus Linalool, Linalylacetat, Geraniol, Benzylacetat, Benzylalkohol, Indol und wechselnden, aber genau bekannten Mengen Anthranilsäuremethylester bestand, unternommen:

Versuch 1. Angewandt: 25 g einer 5-procentigen Anthranilsäuremethylestermischung und 5 ccm (doppelte Menge der Theorie) Aether-Schwefelsäure. Erhalten: 2.11 g (Theorie 2.06 g) Sulfat von der Zusammensetzung: $C_8H_7(NH_2)(CO_2CH_3) \cdot H_2SO_4$ (Mol.-Gew. = 249). 0.5 g dieses Salzes brauchten zur Titration 8.00 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (Theorie 8.04), zur Verseifung: 4.00 ccm (Theorie 4.02 ccm) = 5.10 pCt. Anthranilsäuremethylester.

Ein Controllversuch ergab fast genau dieselben Zahlen. Der von beiden Versuchen gebliebene Rest von 3.1 g Anthranilsäuremethylestersulfat wurde in Wasser gelöst und mit Sodalösung gefällt. Durch Ausäthern wurden 1.75 g (Theorie 1.95 g) beim Abkühlen erstarrender Anthranilsäuremethylester erhalten.

Versuch 2. Angewandt 25 g einer 1-procentigen Anthranilsäuremethylester-Mischung und 1 ccm Aether-Schwefelsäure. Zur Titration verbraucht: 6.95 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (Theorie 6.59 ccm) = 1.04 Ct. statt 1 pCt. Zur Verseifung verbraucht: 3.45 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (Theorie 3.295) = 1.04 pCt. Ester.

Versuch 3. Angewandt: 25 g einer $\frac{1}{4}$ -procentigen Mischung und 0.25 ccm Aether-Schwefelsäure. Zur Titration verbraucht: 1.55 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (Theorie 1.65 ccm) = 0.236 pCt. statt 0.25 pCt. Zur Verseifung gebraucht 0.75 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge (Theorie 0.825 ccm) = 0.227 pCt. Ester.

Nachdem die Methode mit einer Oelmischung von bekanntem Gehalt an Anthranilsäuremethylester ausprobiert war, wurden folgende Versuche mit einem Handelsöl (Néroly Bigarade von Bertrand Frères in Grasse) angestellt:

Versuch 4. Angewandt: 25 g Neroliöl und 2 ccm Aether-Schwefelsäure. Zur Titration verbraucht: 4.52 ccm = 0.68 pCt. Anthranilsäuremethylester. Zur Verseifung 1.95 ccm = 0.59 pCt. Ester. Um zu constatiren, ob die Bestandtheile des natürlichen Neroliöls bei der Fällung des Sulfats etwa hindernd gewirkt hatten, wurden zu der ätherischen, vom Sulfat abfiltrirten Lösung 0.1 g Anthranilsäuremethylester gesetzt und die durch die vorhandene, überschüssige Säure entstehende Fällung durch Zusatz von Aether-Schwefelsäure vervollständigt. Erhalten: 0.195 g Sulfat (Theorie 0.165 g). Verbraucht zur Titration: 3.05 ccm KOH = 0.115 g Ester und zur Ver-

seifung: 1.37 ccm KOH = 0.103 g Ester. Die Bestandtheile des Neroliöls verhindern also die Fällung des Sulfats nicht wesentlich.

Controllversuch mit 225 g desselben Neroliöls und 6.1 ccm Aether-Schwefelsäure. Erhalten: 2.28 g trocknes Sulfat = 0.61 pCt. Anthranilsäuremethylester. 0.2 g dieses Salzes verbrauchten zur Titration: 3.16 ccm $\frac{n}{2}$ -Kalilauge = 0.119 g Ester (Theorie: 0.121 g) und zur Verseifung: 1.46 ccm Kalilauge = 0.109 g = 0.56 pCt. Ester. Aus der alkalischen Verseifungslauge wurden geringe Mengen einer pyridinähulich riechenden Substanz und nach dem Ansäuern Anthranilsäure isolirt. Der Rest des Sulfats wurde in Wasser gelöst (die Titration ergab genau die der Theorie entsprechende Menge Schwefelsäure), die Lösung mit Soda versetzt und ausgeäthert. Das beim Einleiten von Salzsäure-Gas in die getrocknete ätherische Lösung ausfallende, gelbliche Salz wurde durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit trockenem Aether rein weiss erhalten; der Schmelzpunkt desselben, 178—179°, wurde auch nach dem Verreiben mit reinem Anthranilsäuremethylesterchlorhydrat nicht geändert.

Wir schliessen aus diesen Bestimmungen, dass Neroliöl ca. 0.6 pCt. Anthranilsäuremethylester enthält. Ob Walbaum¹⁾ ein Oel von anderer Zusammensetzung untersucht hat, wissen wir nicht. Der von ihm gefundene höhere Gehalt an Anthranilsäuremethylester (1.3 pCt.) wird aber auch durch die von ihm angewandte Methode erklärt werden können; denn nach unseren Untersuchungen gehen beim Ausschütteln des Oeles mit grösseren Mengen verdünnter Schwefelsäure auch nicht-basische Bestandtheile in Lösung.

Leipzig, den 30. Januar 1901. Laboratorium von Heine & Co.

45. C. Harries: Ueber eine Darstellungsweise zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

(Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Die bisher benutzte Methode zur Darstellung zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe besteht darin, dass man aus den Dibromiden der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit Chinolin oder alkoholischer Kalilauge Bromwasserstoff abspaltet²⁾. Hierbei ist

¹⁾ Walbaum, l. c.

²⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 278, 94; Markownikoff, Ann. d. Chem. 302, 29.

es ziemlich schwierig, bromfreie Substanzen zu erhalten. Im Folgenden ist ein Verfahren beschrieben, welches leicht zu analysenreinen Körpern führt. Die Diamine, welche man durch Reduction der Dioxime, Aminooxime oder Oxaminooxime gewinnt, spalten beim Erhitzen ihrer phosphorsauren Salze Ammoniak ab und gehen ganz glatt in die zugehörigen, zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe über. Bei der Destillation der Chlorhydrate¹⁾ oder Sulfate fand ich, dass erstens die Ausbeute an Kohlenwasserstoff erheblich geringer ist und zweitens häufig Gemische von schwer zu trennenden Oelen entstehen.

Schon bei der Destillation von Chlorhydraten der Monoamine wurde diese Beobachtung gemacht, so z. B. wird beim Erhitzen von Dihydrocarvylaminchlorhydrat neben Terpinen reichlich Cymol gebildet²⁾. Bei der Destillation der Sulfate kann man deutlich die Bildung von Ammoniumsulfiden wahrnehmen, die Schwefelsäure wird also auf Kosten des Kohlenwasserstoffes reducirt.

Bei Anwendung der Phosphate werden während der pyrogenen Reactionen die oxydirenden Nebenwirkungen vermieden. Diese Methode kann natürlich auch für die Abspaltung des Ammoniaks aus den Monaminen und zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit nur einer Doppelbindung mit Erfolg verwendet werden.

1. Ueber ein Methylisopren (Methylpentandiën).

(Gemeinschaftlich mit Suren Adamiantz).

Als Ausgangsmaterial diente uns das Diacetonamin, welches mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kaliumcarbonat³⁾ glatt in das schön krystallisirende Diacetonaminoxim,



übergeführt werden kann.

Dasselbe wird der Reaktionsmasse durch Aether entzogen und im Vacuum destillirt. Sdp. 129—131°, 14 mm. Schmp. 55—56°.

0.2966 g Subst. (i. Vac. dest.): 0.5983 g CO₂, 0.2870 g H₂O. — 0.2068 g Subst.: 3.3 ccm N (18°, 749.5 mm).

C₅H₁₁N₂O. Ber. C 55.38, H 10.76, N 21.54.

Gef. » 55.01, » 10.75, » 22.06.

Durch Alkohol und Natrium entsteht daraus das Methylidiaminopentan, (CH₃)₂C(NH₂)·CH₂·CH(CH₃)·NH₂, ein dickes, stark basisches Oel vom Sdp. 36—41°, 12 mm (ungenau), welches schön krystallisirende Salze bildet und von dem eine Reihe Derivate dargestellt wurden.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1352 [1899].

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 275, 125.

³⁾ Vergl. diese Berichte 29, 521 [1896].

Das Phosphat gewinnt man durch Eindampfen einer wässrigen Lösung der Base mit verdünnter Phosphorsäure. Es krystallisiert in grossen, dicken Blättern vom Schmp. 187—188°.

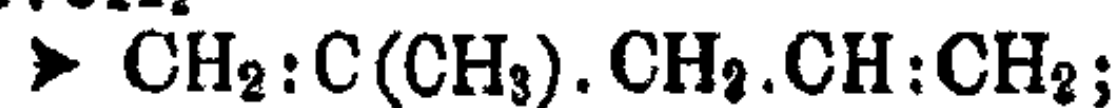
Beim Erhitzen zerfällt das Phosphat in Ammoniumpyrophosphat, Ammoniak und einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} . Das Destillat besteht aus zwei Schichten; die oben befindliche bildet ein leicht bewegliches Liquidum, welches abgehoben und zur Reinigung mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt wird. Nach der Entwässerung über Baryumoxyd siedet der Kohlenwasserstoff ziemlich genau bei 75—77° unter 779 mm Druck; d_{16}^4 0.71761. Ausbeute ca. 60 pCt.

0.1524 g Sbst.: 0.4892 g CO_2 , 0.1661 g H_2O .

C_6H_{10} . Ber. C 87.80, H 12.20.

Gef. » 87.55, » 12.11.

Der Geruch des Kohlenwasserstoffs erinnert an den des Isoprens. Die Constitution der Verbindung wird wahrscheinlich durch die Formel $CH_2:C(CH_3).CH:CH.CH_3$ wiedergegeben; hierüber ist eine genauere Untersuchung angestellt worden. Ein isomerer Kohlenwasserstoff C_6H_{10} wurde vor Kurzem von Ljubarsky¹⁾ aus Dimethylallylcarbinol gewonnen:



er siedet bei 73—76°; d_{20}^4 0.71415. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die beiden Kohlenwasserstoffe verschiedener Herkunft identisch sind.

II. Ueber ein Dihydrotoluol (Methylcyclohexandiën).

(Gemeinschaftlich mit Ernest Atkinson.)

Als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Dihydrotoluols diente uns das Oxaminooxim des Methylcyclohexenons, welches schon früher beschrieben ist²⁾. Zur Darstellung dieses Oxaminooxims haben wir noch hinzuzufügen, dass man zur Gewinnung eines gut krystallisirenden Productes der Mischung von 1 Mol.-Gew. Methylcyclohexenon und 2 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol 1 Mol.-Gew. Wasser hinzusetzen muss, da das krystallisirende Oxaminooxim 1 Molekül Krystallwasser enthält. Um eine quantitative Ausbeute zu erhalten, lässt man ca. 3 Tage stehen.

Das Oxaminooxim wird durch Alkohol und Natrium in eine mit Wasserdampf flüchtige Diaminbase umgewandelt:



¹⁾ Journ. prakt. Chem. 62, 567 [1900].

²⁾ Harries und Jablonski, diese Berichte 31, 1332 [1898].

welche mit Hilfe ihres Sulfates leicht zu reinigen ist. Dieselbe siedet über Baryumoxyd getrocknet, bei 85–89° unter 17 mm Druck und bildet ein dickes, farbloses, basisch riechendes Oel.

Die Analyse des schwerlöslichen Sulfates, welches mit 2 Mol. Wasser krystallisirt, ergab folgende Werthe:

0.2858 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2574 g BaSO₄. — 0.152 g Sbst.: 14 ccm N (24°, 738 mm). — 0.1208 g Sbst.: 0.1394 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₇H₁₀N₂.H₂SO₄+2H₂O. Ber. C 32.07, H 8.39, N 10.68, S 12.21.

Gef. » 31.47, » 8.60, » 10.39, » 12.37.

Das Sulfat verliert beim Trocknen bei 140° zwei Moleküle Wasser. 0.1261 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0174 g H₂O.

Ber. für 2H₂O 13.74. Gef. H₂O 13.76.

Zur Darstellung des Dihydrotoluols wird einfach das Oxaminooxim mit Natrium (6-fache Menge) und Alkohol reducirt, die Diaminbase mit Wasserdampf übergetrieben und die Destillate mit Phosphorsäure neutralisirt.

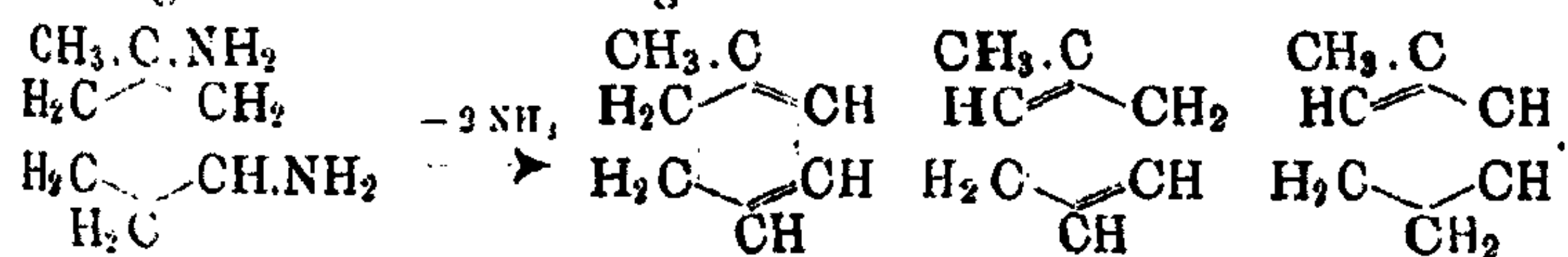
Beim Eindampfen der Laugen hinterbleibt ein Syrup, welcher beim Erhitzen in Dihydrotoluol, Ammoniak und Ammoniumpyrophosphat zerfällt. Das Destillat des Phosphates bildet zwei Schichten, die obere, den Kohlenwasserstoff enthaltende, wird abgehoben, mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt¹⁾ und nach dem Trocknen über Chlorcalcium destillirt. Der Siedepunkt liegt ziemlich genau bei 107–108° unter 779 mm Druck. Der Kohlenwasserstoff verharzt leicht und hinterlässt bei jedesmaligem Destilliren eine kleine Menge eines dicken, gelben Oels. Die Ausbeute betrug aus 20 g Oxaminooxim ca. 4.5 g Rohkohlenwasserstoff. Das Dihydrotoluol entfärbt Permanganat und Brom sofort und liefert ein öliges Bromid; mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich unter theilweiser Verharzung tief himbeerroth. Der Geruch ist intensiv lauchartig.

0.1148 g Sbst. (bei 107–108° siedend): 0.376 g CO₂, 0.1117 g H₂O.

C₇H₁₀. Ber. C 89.36, H 10.64.

Gef. » 89.33, » 10.81.

Kohlenwasserstoffe von der Formel des Dihydrotoluols²⁾ sind mindestens 5 denkbar; für das von uns dargestellte kommen hauptsächlich folgende Formeln in Frage:



Vielleicht gelingt es, die Constitution unseres Dihydrotoluols aufzuklären; es ist dies lediglich eine Materialfrage.

¹⁾ In der schwefelsauren Lösung befinden sich geringe Mengen einer Base, vielleicht Tetrahydrotoluidin.

²⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 155, 271.

Bei der Destillation des Sulfates der Diaminbase erhält man in schlechterer Ausbeute ein Kohlenwasserstoffgemisch, aus welchem man durch Rectification über Natrium Toluol abscheiden kann.

0.1438 g Sbst. (bei 110–111° siedend): 0.4788 g CO₂, 0.1118 g H₂O.
 C₇H₈. Ber. C 91.30, H 8.69.
 Gef. » 90.71, » 8.69.

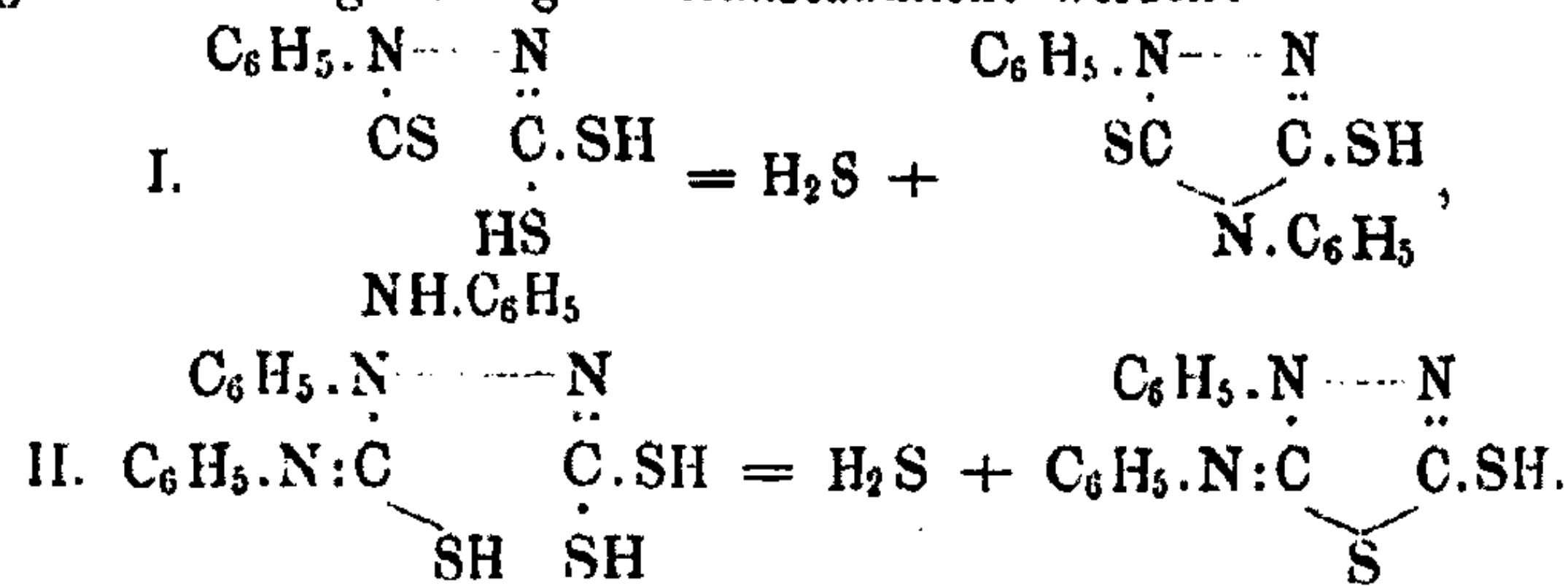
Nach dieser Methode werden sich auch noch andere, dihydrierte Kohlenwasserstoffe darstellen lassen. Augenblicklich bin ich beschäftigt, den Zerfall der Phosphate des Parahexahydrophenylendiamins und des Metahexahydrophenylendiamins, sowie die hierbei entstehenden isomeren Dihydrobenzole zu untersuchen. In einer ausführlichen Abhandlung werde ich diesen Gegenstand später anderwärts publiciren.

46. M. Busch und E. Wolpert: Ueber die Einwirkung von Senfölen auf Dithiocarbazinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Januar.)

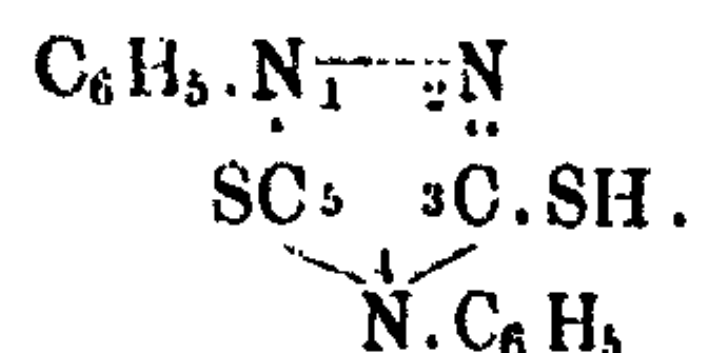
Die Reactionsfähigkeit der Dithiocarbazinsäuren, sowie ihre Neigung zur Bildung ringförmiger Complexe¹⁾ kommt auch in dem Verhalten dieser Hydrazinderivate gegenüber Senfölen deutlich zum Ausdruck. So vereinigt sich die Phenylidithiocarbazinsäure in Form ihres Kaliumsalzes mit Phenylsenfölen in alkoholischer Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reaction besteht jedoch nicht in einer einfachen Anlagerung des Senföls an die Carbazinsäure, sondern es findet gleichzeitig eine innere Condensation des intermediär gebildeten Thioharnstoffs unter Austritt von Schwefelwasserstoff statt. Da die resultirende Verbindung einerseits stark saure Natur besitzt, andererseits leicht ein Oxydationsproduct von Disulfid-Charakter, sowie bei energischer Oxydation eine Sulfonsäure liefert, so liegt in derselben zweifellos ein Mercaptanderivat vor; es kommen infolgedessen für den Verlauf der Condensation zwei Möglichkeiten in Betracht, die durch folgende Formelgleichungen veranschaulicht werden:



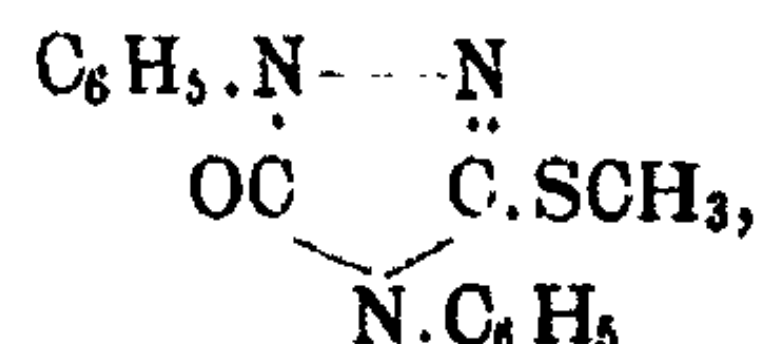
¹⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem. 60, 25.

Im ersten Falle würde also ein Triazolthiol, im zweiten ein Thiobiazolthiol entstanden sein. — Behufs Aufklärung der Constitution des erhaltenen Körpers haben wir anstatt der leicht veränderlichen Thiolverbindung zur Untersuchung den beständigeren Methyläther herangezogen, der bequem zu erhalten und durch gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet ist. Von einem Thioäther der Formel I sollte man nun erwarten, dass er sich durch Quecksilberoxyd entschweifeln, d. h. der Carbonylschwefel durch Sauerstoff ersetzen lasse, und dass er sich andererseits beim Erhitzen mit Mineralsäuren im Gegensatz zu einer Verbindung der Formel II beständig erweisen werde, bezw. kein Anilin abspalte. Da der in Frage stehende Methyläther thatsächlich ein derartiges Verhalten zeigt, so ist man berechtigt, ihm die der ersten Formel entsprechende Constitution beizulegen, das betreffende Mercaptan demnach zu bezeichnen als

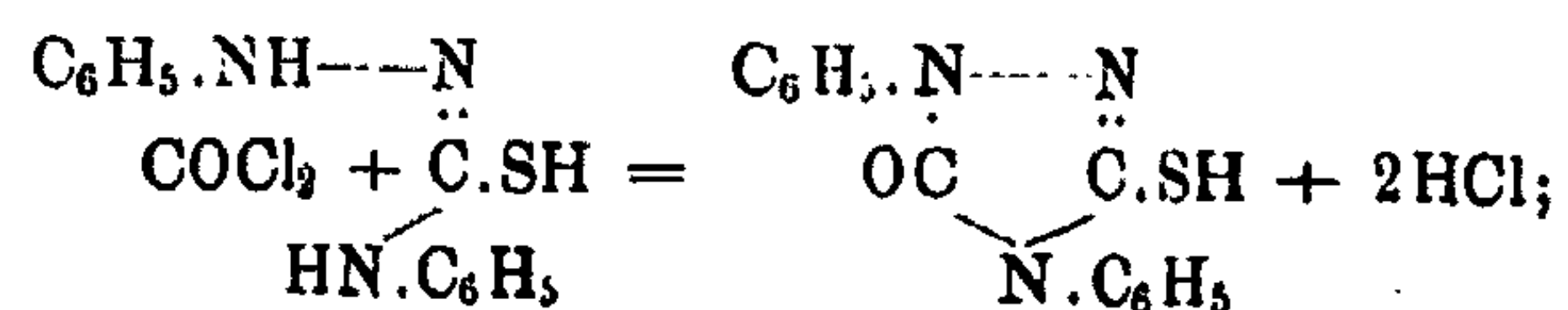
1.4-Diphenyl-5-thiotriazol-3-thiol:



Das bei der partiellen Entschweflung des Thioäthers resultirende Diphenyltriaazolonthiomethan,



sollte nun identisch sein mit einem Methylsulfid, welches W. Marckwald¹⁾ durch Methylieren eines Körpers gewonnen hat, der seiner Auffassung nach aus α -Diphenylthiosemicarbazid und Phosphen nach folgender Gleichung entsteht:

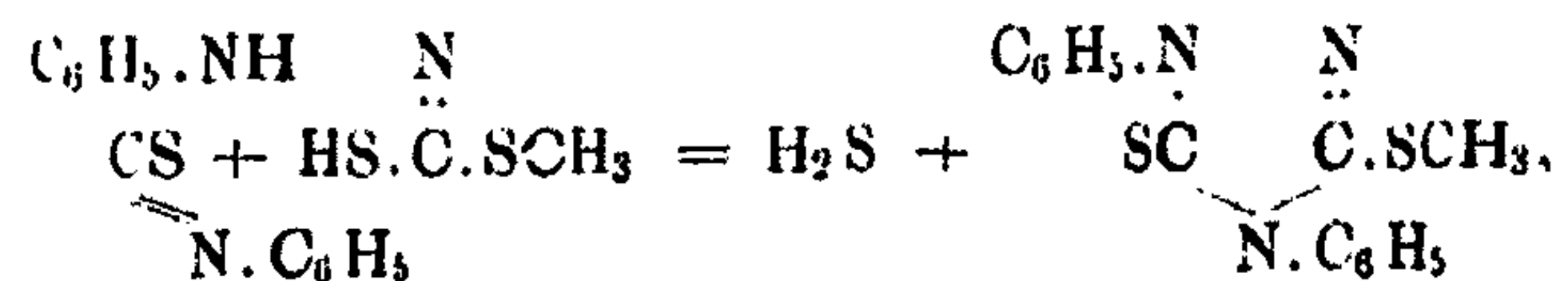


in Wirklichkeit erwies sich aber unser Thioäther als isomer mit demjenigen Marckwald's. Wie in der nachfolgenden Abhandlung von Busch und Holzmann dargelegt ist, hat sich eine Lösung der Frage dahin erbringen lassen, dass dem Marckwald'schen Körper eine andere Constitution zuerteilt werden muss.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung haben wir die interessante Beobachtung gemacht, dass die Reaction zwischen der Phenylthio-carbazinsäure und Phenylsenföhl unter veränderten Versuchsbedingungen

¹⁾ Diese Berichte 25, 3103 [1892].

auch den oben durch Formelgleichung II ausgedrückten Verlauf nehmen kann. Als wir nämlich den bereits erwähnten Methyläther, das Diphenylthiotriazolonthiomethan, auf directem Wege aus dem Phenyl-dithiocarbazinsäuremethylester durch Erhitzen desselben mit Phenylsenföl synthetisiren wollten entsprechend der Gleichung:



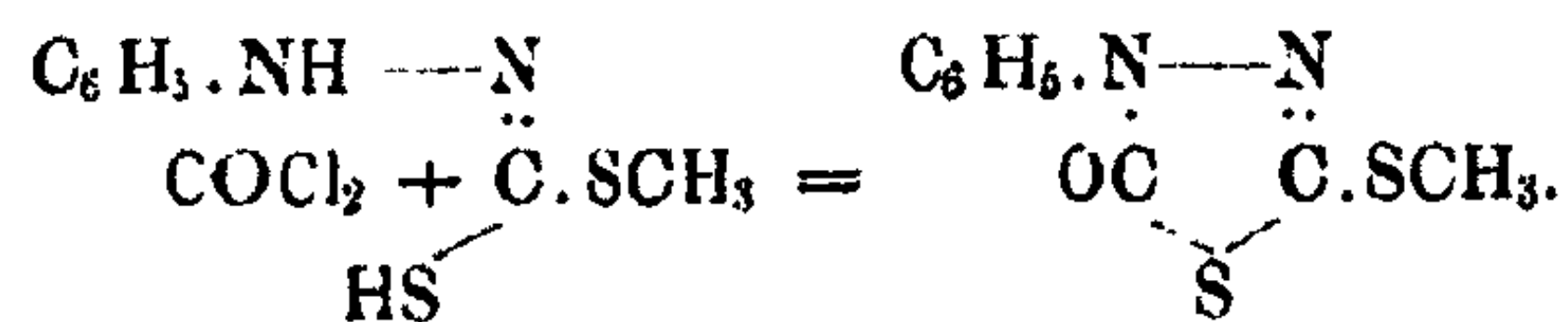
erhielten wir zu unserer Ueberraschung einen Körper, der zwar dieselbe procentische Zusammensetzung, aber ganz andere Eigenschaften wie der erwartete Thioäther besass; der neue Aether schmilzt bereits bei 67° , der erst erhaltene bei 124° . Es lag nahe, den Versuch unter den gleichen Bedingungen auch mit der Dithiocarbazinsäure selbst anzustellen. Durch Erhitzen der Säure — es ist auch in diesem Falle wegen der Unbeständigkeit der freien Säure das Kaliumsalz zu verwenden — mit Phenylsenföl ohne Lösungsmittel entsteht ein Mercaptan, das zwar im Habitus wie auch im Schmelzpunkt dem früher erhaltenen Triazolonthiol sehr ähnlich ist; beim Methyliren giebt es aber den letztgenannten Methyläther vom Schmp. 67° , ist also thatsächlich mit dem Triazolonthiol isomer. Das zugehörige Disulfid zeigt im Gegensatz zu dem des Triazolonthiols basische Eigenschaften.

Der beim Erhitzen des Carbazinsäuremethylesters mit Phenylsenföl sich bildende Thioäther ist nun als Phenylthiobiazolon-anil-thio-methan,



anzusprechen. Für diese Auffassung sind folgende Thatsachen maassgebend gewesen.

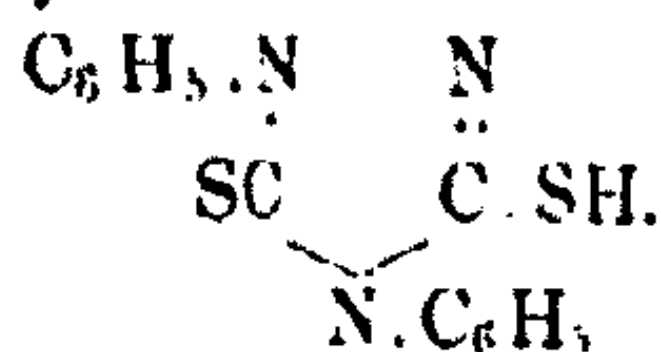
Die Substanz wird durch Quecksilberoxyd nicht angegriffen, der Schwefel muss demnach im Ring gebunden sein. Beim Erhitzen mit Salzsäure erfolgt Abspaltung von Anilin; das neben Anilin entstehende Spaltungsproduct ist identisch mit Phenylthiobiazolon-thio-methan, welches wir andererseits aus dem Phenyl-dithiocarbazinsäuremethylester und Phosgen aufbauen konnten:



Die Dithiocarbazinsäure erleidet unter der Einwirkung des Cyanats Zerfall in die Komponenten, Schwefelkohlenstoff und Phenylhydrazin.

Experimentelles.

1.4-Diphenyl-5-thiotriazol-3-thiol.



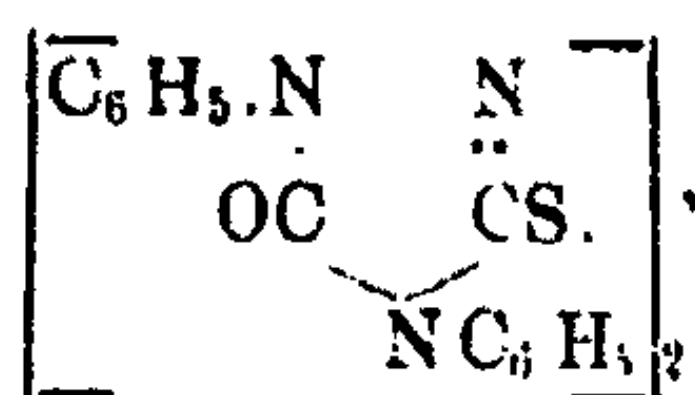
Phenylthiocarbaminsäures Kalium wird in circa 50-procentigem Alkohol gelöst und die molekulare Menge Phenylsenföl mit soviel Alkohol hinzugefügt, dass die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur klar bleibt; nach Zugabe von etwas concentrirter Natron- oder Kalilauge überlässt man die Flüssigkeit 12–15 Stunden sich selbst. Der Zusatz von Aetzkali ist erforderlich, da sonst die Ausbeute an Triazol durch Bildung nicht näher untersuchter Nebenproducte sehr beeinträchtigt wird; man nimmt auf 30 g Kaliumsalz circa 20 ccm Lauge. Die Reaktionsflüssigkeit wird schliesslich noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 70–80° erwärmt; die Vollendung des Processes ist daran erkenntlich, dass eine Probe der Lösung auf Zusatz von Salz-äure und Eisenchlorid sofort eine rein gelbe Fällung — Disulfid — liefert, während bei Gegenwart von unveränderter Carbaminsäure der Niederschlag dunkel- oder schmutzig-gelb ist. Das Reactionsproduct wird durch Salzsäure im Ueberschuss gefällt, und zwar erhält man es bei vorsichtigem Zusatz der Säure und Kühlen der Flüssigkeit gleich als gelbliche Krystallmasse. Durch Digeriren mit warmem Alkohol, wodurch das stets als Nebenproduct entstehende Phenylthiourethan entfernt wird, und Umkrystallisiren aus Eisessig wird das Mercaptan in gelben Nadeln gewonnen, die für die weitere Verarbeitung hinlänglich rein sind. Da der Körper sehr leicht eine partielle Oxydation zu dem entsprechenden Disulfid erfährt, so zeigt er, in der eben angegebenen Weise behandelt, meist keinen scharfen Schmelzpunkt.

Für die Analyse wurde deshalb eine Probe in der Art gereinigt, dass die Substanz nochmals in verdünntem Ammoniak aufgenommen, mit Salzsäure gefällt und nach dem Trocknen unter möglichstem Luftabschluss aus Benzol umkrystallisirt wurde. Wir erhielten so derbe, wasserhelle, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die nur mehr schwach gelblich gefärbt erscheinen und bei 177–178° schmelzen; sie sind schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Benzol.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2$. Ber. C 58.94, H 3.86, N 14.74, S 22.46.
Gef. » 59.28, » 3.99, » 14.71, » 22.59.

Wird das vorstehende Mercaptotriazol in wenig Alkohol unter Zugabe der entsprechenden Menge Kalilauge gelöst und Jodmethyl in

Denselben Körper kann man auch direct aus dem Thiotriazolonthiol durch Behandeln mit Quecksilberoxyd und Methyliren des entstandenen Entschweflungsproductes erhalten. Die partielle Entschweflung des Thiotriazolonthiols, welche in der gleichen Weise wie die des Methylsulfids vorgenommen wurde, führt zunächst zu einem schwer löslichen, bei 227° schmelzenden Product, das jedenfalls das Disulfid des Mercaptans,



vorstellt: dasselbe wird durch Behandeln mit Natriumamalgam in verdünntem Alkohol leicht in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung wird nun durch verdünnte Salzsäure ein krystallinischer Körper gefällt, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 135° schmolz. Da diese Verbindung beim Methyliren den Methyläther vom Schmp. 103° ergab, so liegt in ihr zweifellos das Diphenylthiotriazolonthiol vor. Wir haben das Mercaptan selbst nicht weiter untersucht, da die Ausbeute an demselben eine sehr mangelhafte war.

Das Diphenylthiotriazolonthiomethan erleidet beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure keine Veränderung; selbst als wir die Temperatur bis auf 200° steigerten, liess sich in dem Rohrinhalt, dem behufs Lösung des Methyläthers etwas Eisessig hinzugefügt war, kein Anilin nachweisen. Auf Zusatz von Wasser fiel unverändertes Thiotriazolonthiomethan aus, während aus dem Filtrat geringe Mengen des oben beschriebenen Methylsulfids vom Schmp. 103° isolirt werden konnten; unter den genannten Bedingungen hatte also nur eine theilweise Entschwefelung des Thiotriazolons stattgefunden.

Diphenylthiotriazolonsulfonsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H}$.

Die Sulfosäure wird in Form des Kaliumsalzes bei der Oxydation des Diphenylthiotriazolonthiols mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat gewonnen. Das Mercaptan wird mit der erforderlichen Menge Kalilauge in Wasser aufgenommen und Kaliumpermanganat in 2-procentiger Lösung eingetrofft. Das Filtrat vom Brauneisen liefert beim Eindampfen eine fast farblose Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol in kleinen, weissen Nadeln vom Schmp. 343° anschiesst.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{K}$. Ber. K 10.51, S 17.24.
Gef. » 10.42, » 17.08.

Durch gelindere Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid und Jod, wird das Thiotriazolonthiol in das entsprechende

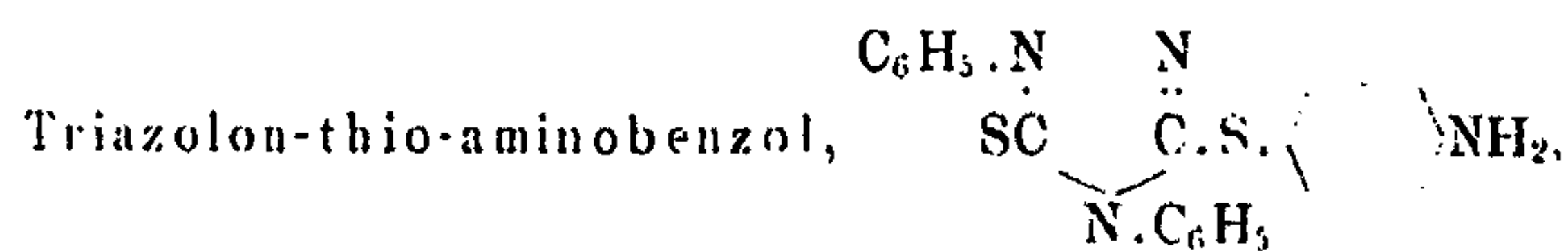
Disulfid, $(C_{14}H_{11}N_3S_2)_2$, übergeführt. Für die Darstellung desselben bewährte sich die Oxydation mit Jod am besten. Man versetzt die alkoholische Lösung des Kaliummercaptids mit der berechneten Menge Jod in Alkohol und fällt das Disulfid mit Wasser; es löst sich leicht in Chloroform und krystallisirt daraus auf Zusatz von Alkohol in gelben Nadelchen, die bei $147-148^{\circ}$ schmelzen.

Das Diphenylthiotriazolondisulfid verhält sich gegen Ammoniak und Aminbasen ganz analog den Dithiobiazolondisulfiden¹⁾; die diesbezüglichen Versuche sind von Hrn. Gust. Obermiller ausgeführt worden.

Disulfid und Ammoniak: Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak wird das Disulfid sehr leicht gelöst unter Spaltung in Diphenylthiotriazolonylhydrothiamin, $C_{14}H_{10}N_3S.SNH_2$, und Ammoniummercaptid. Das Hydrothiaminderivat wird auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in gelblich-weissen Nadelchen gefällt, die aus Ligroin umkrystallisirt werden können; es ist löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Schmp. 130° . Bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung, schnell beim Erwärmen erfolgt wie bei den früher l. c. beschriebenen Hydrothiaminen Rückbildung des Disulfids unter Abgabe von Ammoniak.

$C_{14}H_{17}N_4S_2$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.46.

Disulfid und Anilin: Das Disulfid wird in wenig absolutem Alkohol fein suspendirt und mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, bis Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten kommt das entstandene



krystallinisch zur Abscheidung. Aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Gasolin gewinnt man die Base in gelblichen, derben Nadeln, die bei 175° schmelzen. Sehr schwer löslich in Aether, auch schwer in Alkohol, selbst in der Wärme, löslich dagegen in heissem Benzol, sowie am leichtesten in Chloroform.

$C_{20}H_{16}N_4S_2$. Ber. C 63.83, H 4.25, N 14.90.
Gef. » 63.39, » 4.56, » 15.04.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkoholäther in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Das Salz wird von Alkohol leicht aufgenommen, in Wasser dissociirt es.

$C_{20}H_{16}N_4S_2.HCl$. Ber. Cl 8.60. Gef. Cl 8.61.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 60, 29.

Das vorliegende Sulfid erweist sich gegen salpetrige Säure als primäre Base; man erhält eine Diazolösung, die sofort mit β -Naphthol kuppelt. Dabei resultirt ein schön orangerother Azofarbstoff, der aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmp. 243° krystallisirt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig karmoisinrother Farbe löst.

Disulfid und Monoäthylanilin: Die Reaction vollzieht sich unter denselben Bedingungen und ganz analog wie beim Anilin. Es resultirt das Triazolon-thio-äthylaminobenzol, $C_{14}H_{10}N_3S_2$, $C_6H_4.NHC_2H_5$: derbe, gelbe Krystalle (aus Benzol-Gasolin), die bei 182° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und Chloroform.

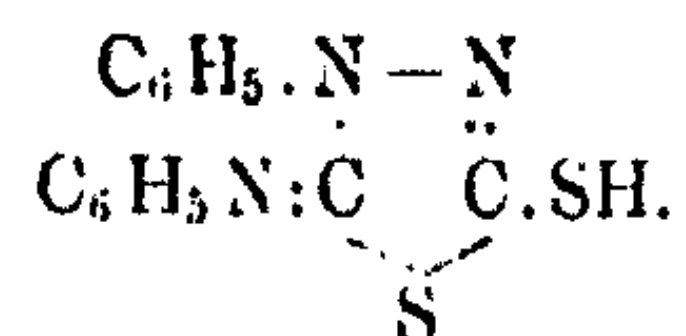
$C_{22}H_{19}N_4S_2$. Ber. N 13.86, S 15.84.

Gef. » 13.84, » 15.70

Die Base liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosamin, womit ihre secundäre Natur erwiesen ist. Das in salzsaurer alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit leicht erhaltliche Nitrosamin lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und bildet, so gereinigt, lange, gelbliche Nadeln, die bei 127° schmelzen. Der Körper giebt die Liebermann'sche Reaction, ist löslich in Aether, leicht in Benzol und Chloroform.

$C_{22}H_{19}N_4S_2.NO$. Ber. N 16.17. Gef. N 16.30.

Phenyl-thiobiazolonanil-thiol,

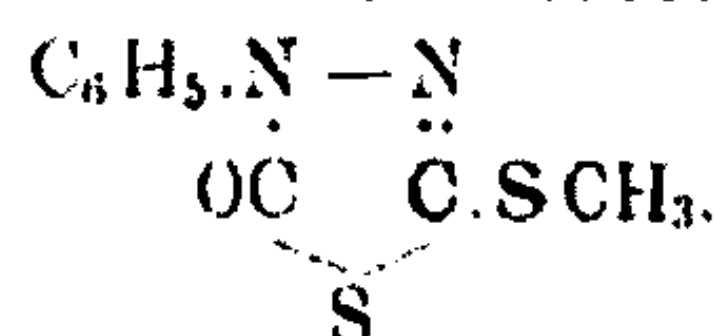


Erhitzt man äquimolekulare Mengen phenyldithiocarbaminsaures Kalium und Phenylsenföl im Oelbade auf 115°, so schmilzt die Masse unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung zusammen, und man erhält schliesslich ein dickflüssiges gelbes Oel, dass sich leicht mit Alkohol aufnehmen lässt. Versetzt man diese Lösung mit verdünntem Ammoniak oder Sodalösung, so kommt zunächst eine reichliche Menge Thiocarbamilid zur Abscheidung, während aus dem Filtrat durch Salzsäure ein weisses Product saurer Natur gefällt wird; letzteres wird von warmem Alkohol ziemlich reichlich aufgenommen und setzt sich aus dieser Lösung in kleinen spiessigen Blättern ab. Schmp. 171 bis 172°. Kaum löslich in Aether und Benzol.

Die leicht oxydable Substanz giebt sich in ihrem ganzen Verhalten als Mercaptanderivat zu erkennen; mittels Eisenchlorid erhält man ein Disulfid, das aus Chloroform-Alkohol in gelben Nadelchen krystallisirt und bei 106–107° schmilzt. Ausser durch den Schmelzpunkt unterscheidet es sich namentlich durch seine Basicität von dem oben beschriebenen Disulfid des Diphenylthiotriazolonthiols; es löst sich in concentrirter Salzsäure farblos auf; ebenso wird die gelbe

achtetündigem Erhitzen auf 180°. Zur Isolirung des neben Anilin entstandenen Spaltungsproductes wurde der Rohrinhalt mit der 3–4-fachen Menge Wasser versetzt und mit Aether extrahirt; der mit Chlorcalcium getrocknete Auszug hinterliess beim Abdestilliren des Aethers ein braunes, unangenehm riechendes Oel, dass nach längerer Zeit theilweise zu concentrisch gruppirtten, derben Nadeln erstarrte; der Schmelzpunkt derselben lag bei 40°. Die Krystalle wurden zur Entfernung des anhaftenden Oeles auf Thon gestrichen und dann mit Gasolin aufgenommen; aus dieser Lösung kamen beim Kühlen in Eismischung weisse, feine Nadeln zur Abscheidung, die bei 38,5° schmolzen. Der Körper, der aus dem öligen Spaltungsproduct nur in relativ geringer Menge gewonnen werden konnte, ist seinem ganzen Verhalten und Aussehen nach zweifellos identisch mit

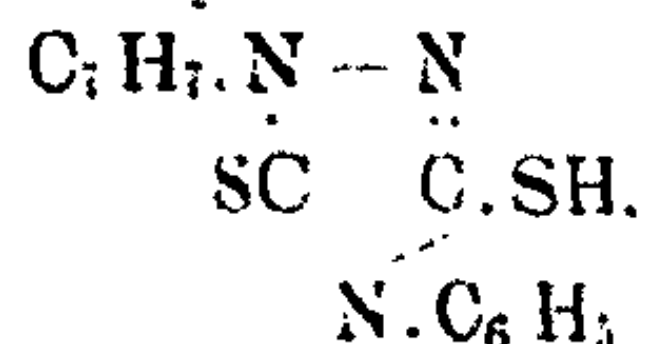
Phenylthiobiazolonthiomethan.



dass wir andererseits aus Phenylthiocarbaminsäuremethylester und Phosgen synthetisiren konnten. Der Ester (3 g), in Benzol gelöst, wurde zu diesem Zweck mit Phosgen in 20-procentiger Toluollösung (10 g) zwei Stunden im Rohr auf 100° erhitzt; beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein braunes Oel zurück, das auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol krystallinisch erstarrte. Die Lösung in Gasolin lieferte bei starker Abkühlung wieder die oben erwähnten, weissen Nadeln, die einen etwas höheren Schmelzpunkt 40–41° zeigten. Beide Producte sind indifferent gegen Säuren und Alkalien, äusserst leicht löslich in Aether, etwas weniger in Alkohol, Benzol und Gasolin.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{OS}_2$. Ber. N 12.50. Gef. 12.73.

1-Paratolyl-4-phenyl-5-thiotriazol-3-thiol.



aus Phenylsenföhl und *p*-Tolyldithiocarbaminsäure. Die Einwirkung von Phenylsenföhl auf das *p*-tolyldithiocarbaminsäure Kalium¹⁾ wurde in der gleichen Weise wie bei dem Phenylderivat eingeleitet; übrigens lässt sich die Reaction wesentlich beschleunigen, wenn man die alkoholische Lösung der Componenten direct auf dem Wasserbade langsam anwärmt und schliesslich einige Zeit bei Siedetemperatur erhält. Das durch Salzsäure gefällte Triazolonthiol krystallisirt aus Eisessig in hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Vollkommen rein

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 60, 219.

erhält man das Mercaptan durch Aufnehmen des Rohproducts in verdünntem Ammoniak, Füllen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Benzol. Glasglänzende, wasserhelle Nadeln, die bei $162 - 163^{\circ}$ schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform.

$C_{15}H_{13}N_3S_2$. Ber. C 60.20, H 4.35.
Gef. » 60.14, » 4.44.

Nimmt man das Tolyphenylthiotriazolonthiol mit ganz verdünnter Natronlauge auf und fügt concentrirte Lauge bis zur Trübung hinzu, so krystallisirt das Natriumsalz, $C_{15}H_{12}N_3S_2Na$, nach einiger Zeit in glänzenden, wasserhellen Nadeln oder Prismen aus, die beim Liegen schnell milchig-trüb werden. Das Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in concentrirter Alkalilauge.

$C_{15}H_{12}N_3S_2Na$. Ber. Na 7.16. Gef. Na 6.76.

Das Disulfid des Tolyphenylthiotriazolonthiols wird aus der salzsauren alkoholischen Lösung des Mercaptans auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid als festes, gelbes Product gefällt, das nur von Chloroform leicht aufgenommen wird und daraus durch Alkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 205° zur Abscheidung gebracht wird. Aus der mit alkoholischer Salzsäure versetzten Chloroform-Lösung krystallisirt das Disulfid unverändert aus, ist also nicht basischer Natur.

$(C_{15}H_{12}N_3S_2)_2$. Ber. C 60.40, H 4.03.
Gef. » 60.02, » 4.17.

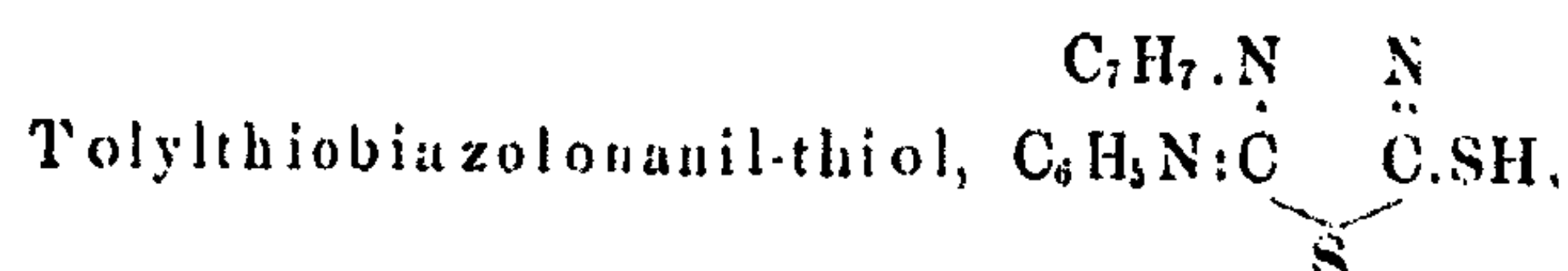
Die Mercaptoverbindung setzt sich mit Jodmethyl in alkalischer alkoholischer Lösung sehr leicht und glatt um, wobei das

Tolyphenylthiotriazolonthio-methan, $C_{15}H_{12}N_3S.SCH_3$, das in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, bald zur Abscheidung kommt. Durch Umkrystallisiren aus genanntem Lösungsmittel gewinnt man das Sulfid in glänzenden, flachen, farblosen Nadeln, die bei 153° schmelzen.

$C_{16}H_{15}N_3S_2$. Ber. C 61.34, H 4.80, N 13.41, S 20.45.
Gef. » 61.53, » 5.06, » 13.76, » 20.83.

Es sei hier noch erwähnt, dass wir bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf tolyldithiocarbazinsaures Kalium in alkoholischer Lösung in einem Falle ein Gemenge des eben beschriebenen Triazolonthiols und des gleich anzuführenden Thiobiazolonthiols erhielten; es fiel hier beim Ansäuern der Reactionsflüssigkeit mit Salzsäure ein öliges Product nieder, das durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol in zwei verschiedene Bestandtheile zerlegt werden konnte. Der schwerer lösliche, zuerst auskrystallisirende Körper lieferte beim Methylieren einen Methyläther vom Schmp. 68° (siehe unten), während der in der Lösung verbleibende einen solchen vom Schmp. 153° gab. Danach scheint also unter gewissen Umständen auch der Biazol-

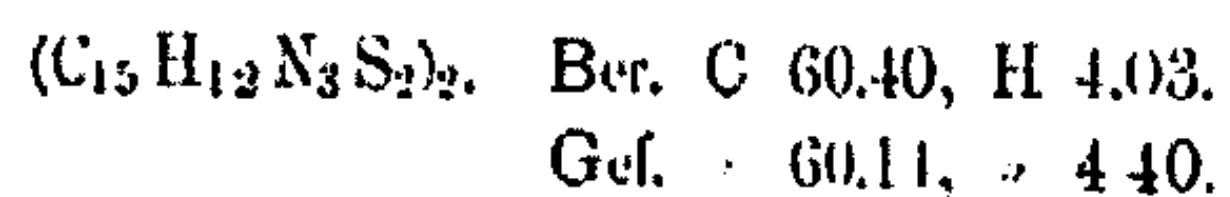
complex beim Arbeiten in Alkohol entstehen zu können; bei späteren Darstellungen des Triazolonthiols sind wir dem Biazolderivat übrigens nicht wieder begegnet.



wird erhalten beim Zusammenschmelzen von paratolyldithiocarbazinsäurem Kalium mit Phenylsenföhl bei 120°. Der Schmelze wird durch Sodalösung das entstandene Mercaptan entzogen und letzteres durch Salzsäure als weisse, amorphe Masse niedergeschlagen, die aus Alkohol in glänzenden, gelblichen Blättchen krystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 162—163°, also fast bei der gleichen Temperatur wie der des isomeren, oben beschriebenen Thiotriazolonthiols.

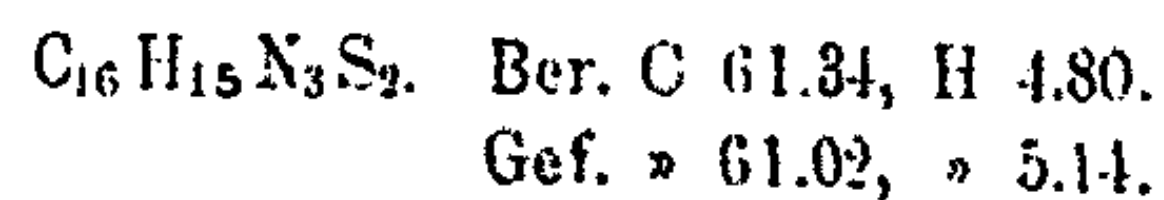
Im Gegensatz zu dem Thiotriazolonthiol ist die vorliegende Verbindung fast unlöslich in Aether und Benzol, sie löst sich in Alkohol bei Siedetemperatur, leicht in Chloroform:

Das Thiobiazolonthiol ist von dem Isomeren ferner sowohl durch sein Disulfid wie den Methyläther leicht zu unterscheiden. Das Disulfid, gewonnen durch Oxydation des Mercaptans mit Eisenchlorid, schießt aus Chloroform-Alkohol in glänzenden, gelben Nadelchen an, die bei 130° schmelzen. Die gelbe Chloroformlösung wird durch alkoholische Salzsäure entfärbt; es entsteht das Chlorhydrat des Disulfids, welches mittels Aether als farbloses Oel abgeschieden wird.



Das

Tolylthiobiazolonanil-thio-methan, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{S}\cdot\text{SCH}_3$, aus der Thiolverbindung und Jodmethyl, ist durch die Schönheit seiner Krystalle ausgezeichnet. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser bis zur Trübung und fügt dann Aether bis zum Klarwerden hinzu, so erfüllt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit mit centimeterlangen, wasserhellen Nadeln von diamantähnlichem Glanz; bei langsamem Verdunsten des Aethers bilden sich klare, sechseitige, schön ausgebildete Prismen. Die Substanz erweicht bei 66° und schmilzt bei 68°. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in Alkohol.



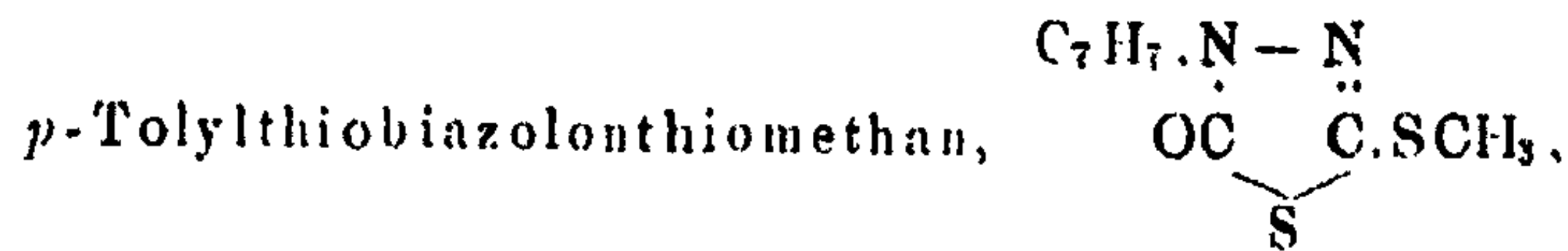
Denselben Körper erhielten wir auch, als wir molekulare Mengen *p*-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester und Phenylsenföhl bei 130° erhitzen, bis der Schmelze kein Schwefelwasserstoff mehr entwich.

Das nach dieser Methode dargestellte Präparat, welches im Uebrigen ganz das Aussehen des vorigen hat, schmolz bei 68–69°.

$C_{10}H_{13}N_3S_2$. Ber. C 61.34, H 4.80.

Gef. » 61.64, » 5.28.

Der vorstehende Methyläther wird gleich dem entsprechenden Derivat der Phenylreihe beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 180° unter Abspaltung von Anilin in eine Ketoverbindung, das



übergeführt. Das Rohproduct bildete ein bräunliches, schwer krystallisirendes Oel, welches noch geringe Mengen eines basischen Bestandtheiles enthielt; letzterer wurde aus der ätherischen Lösung durch Fällen mit alkoholischer Salzsäure entfernt und der Aetherrückstand mit kaltem Gasolin durchgeschüttelt, wobei der grössere Theil aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des Gasolins hinterblieb wieder ein Oel, das nun aber beim Verrühren mit wenig Alkohol zu einer blättrig krystallinischen Masse erstarrte. Schmp. 52°. Die Ausbeute war auch hier eine mangelhafte.

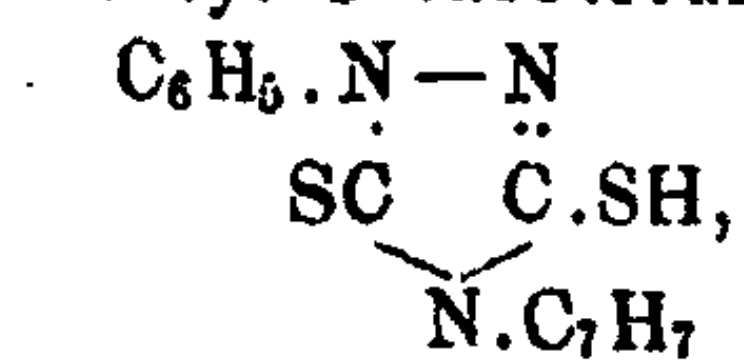
$C_{10}H_{10}N_2S_2O$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.98.

Derselbe Körper lässt sich in grösserer Menge durch Einwirkung von Phosgen auf den *p*-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester darstellen. Zu dem Zwecke behandelten wir den Ester in Benzollösung mit überschüssigem Phosgen ca. 1/2 Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade, destillirten das Lösungsmittel ab und krystallisirten den öligen Rückstand aus Alkohol-Aether um. Beim Verdunsten des Aethers fielen farblose Nadeln oder derbe Blättchen aus, die den Schmelzpunkt 52° besaßen und sich in den gebräuchlichen Solventien sehr leicht lösten. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte zudem die gleiche Zusammensetzung mit dem vorhin beschriebenen Körper.

$C_{10}H_{10}N_2OS_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.78.

Wir haben die Untersuchung schliesslich noch auf einige andere Senföle und Dithiocarbazinsäuren ausgedehnt und geben im Folgenden nur die Eigenschaften der nach den obigen Methoden dargestellten Verbindungen in Kürze wieder.

1-Phenyl-4-tolyl-5-thiotriazolou-3-thiol,



bildet sich bei der Einwirkung von Paratolylsenföl auf die alkalisch-alkoholische Lösung von phenyldithiocarbazinsäurem Kalium. Die An-

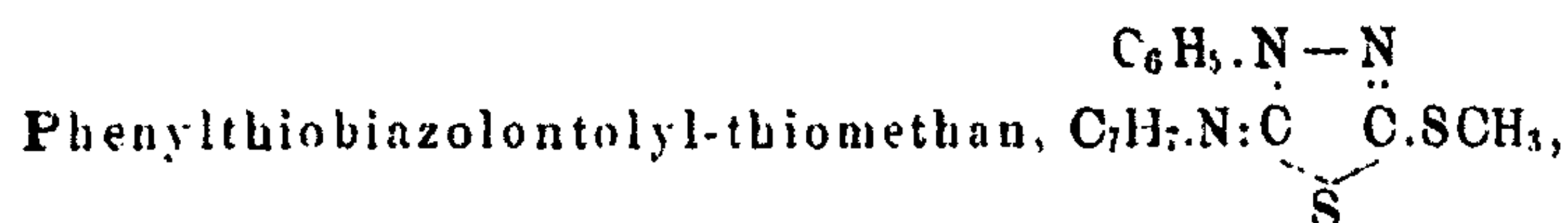
wendung von Wärme ist in diesem Falle zu vermeiden, da sonst die Reaction durch Bildung von Nebenproducten — u. a. Tolythiourethan — ungünstig beeinflusst wird; man überlässt die Reactionsflüssigkeit sich selbst (ca. 1½ Tag), bis die Eisenchloridreaction die Beendigung des Processes anzeigt. Das durch Aufnehmen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gereinigte Mercaptan krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Nüdelchen, die bei 178° schmelzen.

$C_{15}H_{13}N_7S_2$. Ber. N 14.05. Gef. N 14.26.

Der zugehörige Methyläther bildet feine, glänzende Blättchen, aus nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung auch Nadeln; er schmilzt bei 152°. Der Schmelzpunkt liegt also dem des isomeren 1-Tolyl-4-phenylthiotriazolonthiomethans sehr nahe.

$C_{16}H_{15}N_3S_2$. Ber. C 61.34, H 4.80.
Gef. » 61.23, » 5.03.

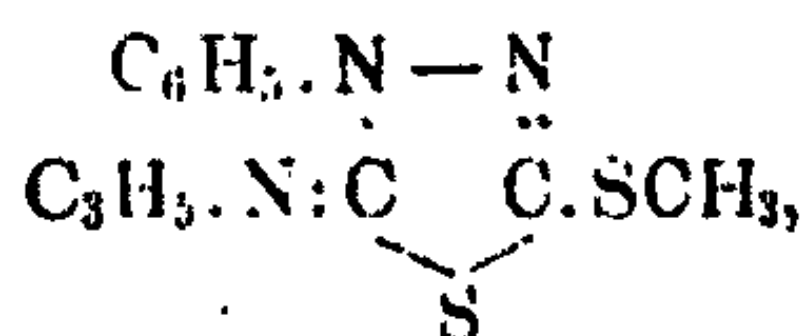
Das isomere



wird erhalten beim Zusammenschmelzen von Phenyldithiocarbazinsäuremethylester mit Paratolylsenföls bei 130°; die ölige Schmelze erstarrt beim Verreiben mit wenig Alkohol sofort krystallinisch. Aus Alkohol in farblosen, derben, gefiederten Blättern. Schmp. 101°.

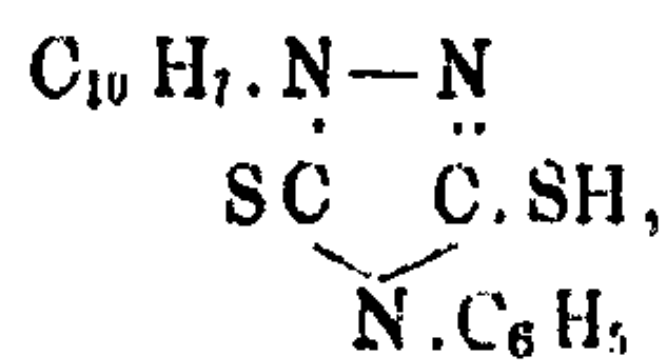
$C_{16}H_{15}N_3S_2$. Ber. C 61.34, H 4.80.
Gef. » 61.17, » 5.23.

Wie bereits eingangs erwähnt, gelang es nicht, Allylsenföls mit phenyldithiocarbazinsäurem Kalium in Alkohol in Reaction zu bringen; auch beim directen Erhitzen dieses Senföls mit Phenyldithiocarbazinsäuremethylester, wobei wir die Temperatur schliesslich bis 145° steigerten, scheint der Process nur zum geringen Theil in der gedachten Richtung zu verlaufen. Aus der braunen, öligen Schmelze konnte nach tagelangen Stehen eine minimale Menge kleiner Krystalle isolirt werden, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 183° schmolzen. Das Product besass einen Stickstoffgehalt, der annähernd dem des erwarteten Phenylthiobiazolonallylimid-thiomethan,



entspricht.

$C_{13}H_{13}N_3S_2$. Ber. N 15.97. Gef. N 15.40.

1- α -Naphthyl-4-phenylthiotriazolonthiol,

aus α -naphtyldithiocarbazinsäurem Kalium und Phenylsenföl in Alkohol. Aus Alkohol in schnurartig an einander gereihten kugeligen Aggregaten. Schmp. 120°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$. Ber. N 12.54. Gef. N 12.99.

Das zugehörige Methylsulfid, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{S} \cdot \text{SCH}_3$, stellt kleine, in Alkohol schwer lösliche Nadeln dar, die bei 197—198° schmelzen.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}_2$. Ber. C 65.33, H 4.30.
Gef. » 65.79, » 4.75.

Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit dem α -Naphtyldithiocarbazinsäuremethylester auf 130—140° resultirte ein dickflüssiges, nicht fest werdendes Oel; bei längerem Stehen einer Lösung in Alkohol-Aether bildeten sich schliesslich einige derbe Krystalle, deren Menge jedoch zu einer weiteren Untersuchung nicht hinreichte. Der Schmelzpunkt wurde bei 143—145° gefunden.

Schliesslich haben wir noch das Verhalten von Phenylcyanat gegenüber der Phenylthiocarbazinsäure studirt; dabei zeigte sich, dass das Cyanat weder mit der Säure, noch mit deren Kaliumsalz analog wie Phenylsenföl in Reaction tritt. Bei wiederholten Versuchen bekamen wir stets schwefelfreie Producte — ein Zeichen, dass die Dithiocarbazinsäure unter dem Einfluss des genannten Agens zerfällt. Der beständigere Methylester der Carbazinsäure liefert dagegen mit Phenylcyanat in Benzollösung ein Anlagerungsproduct der Form



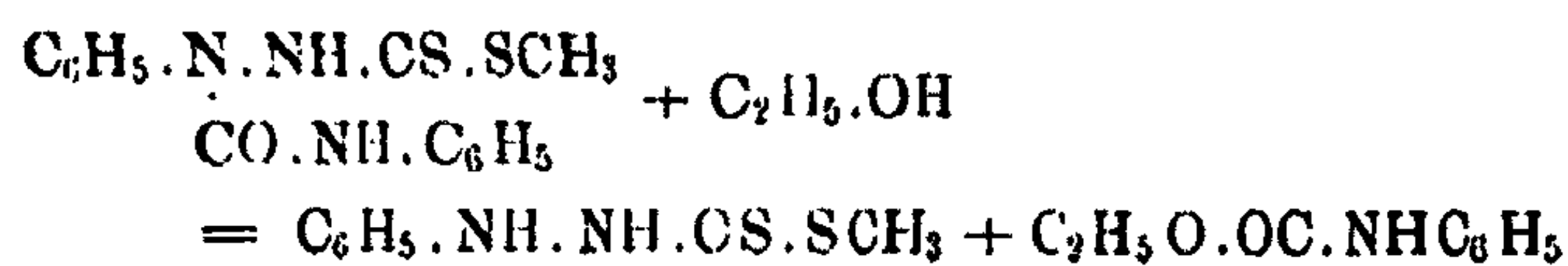
2.4-Diphenylsomicarbazid-1-dithiocarbonsäuremethylester,

welcher sich sofort als dicker Krystallbrei ausscheidet und aus Alkohol in weissen Nadeln anschießt. Er schmilzt bei 186° und wird von Alkohol und Eisessig ziemlich leicht aufgenommen, auch von siedendem Benzol und Chloroform, kaum von Aether und Ligroin.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{OS}_2$. Ber. N 13.25, S 20.19.
Gef. » 13.48, » 20.41.

Unsere Versuche, das vorliegende Harnstoffderivat zu einem Ringmolekül durch intramolekulare Abspaltung von Wasser oder Schwefelwasserstoff zu condensiren, blieben ohne positives Ergebnis. Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung im Rohr auf 100° trat noch keine Veränderung ein; als wir die Temperatur auf 120° steigerten, zerfiel

das Molekül unter Rückbildung von Phenylthiocarbaminsäuremethylester. Entsprechend der Gleichung



tritt jedenfalls der Cyanatrest in Form von Phenylurethan aus.

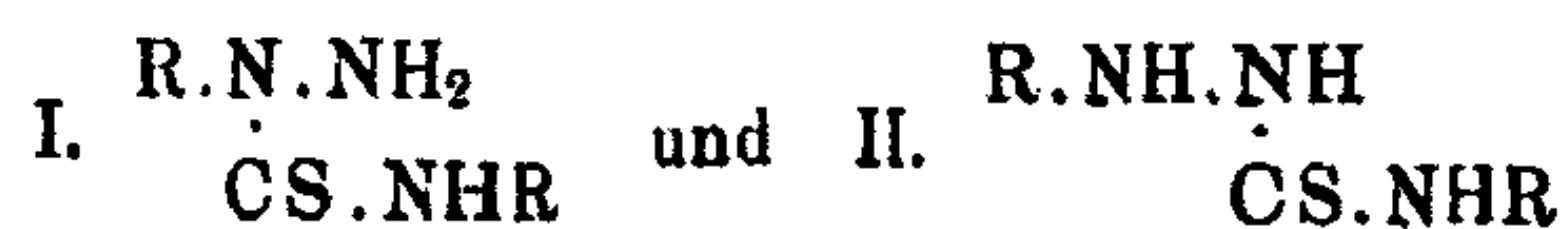
47. M. Busch und Herm. Holzmann: Ueber die isomeren Thiosemicarbazide.

[Untersuchung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen; mitgeteilt von M. Busch.]

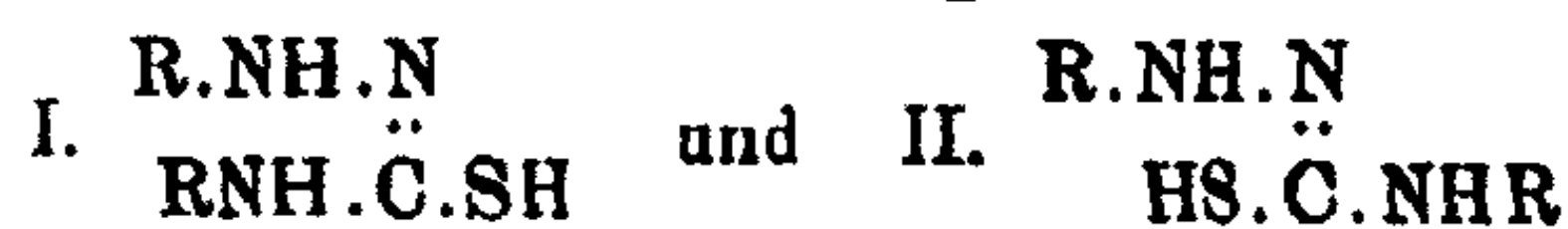
(Eingegangen am 30. Januar.)

W. Marckwald¹⁾ hat vor mehreren Jahren auf Grund einer Beobachtung beim Diphenylthiosemicarbazid die interessante Tatsache constatirt, dass die Dialkylthiosemicarbazide in je zwei Isomeren existiren, einer labilen (α -) und einer höher schmelzenden, stabilen (β -) Form. Die labile Configuration entsteht, wenn man die Vereinigung von Hydrazin und Senföl bei niedriger Temperatur sich vollziehen lässt; sie geht sehr leicht — bereits beim Umkrystallisiren aus Alkohol — in die stabile Form über.

Zur Erklärung dieser Isomerie waren drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen: 1) konnte Structurisomerie im Sinne der beiden Formeln



vorliegen; 2) die Isomeren entsprechen den beiden desmotropen Formen $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHR}$ und $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{SH}) \cdot \text{NHR}$; oder schliesslich 3) die Isomerie ist durch eine Verschiedenheit in der räumlichen Lagerung der Atome bedingt, wie sie in den Formeln

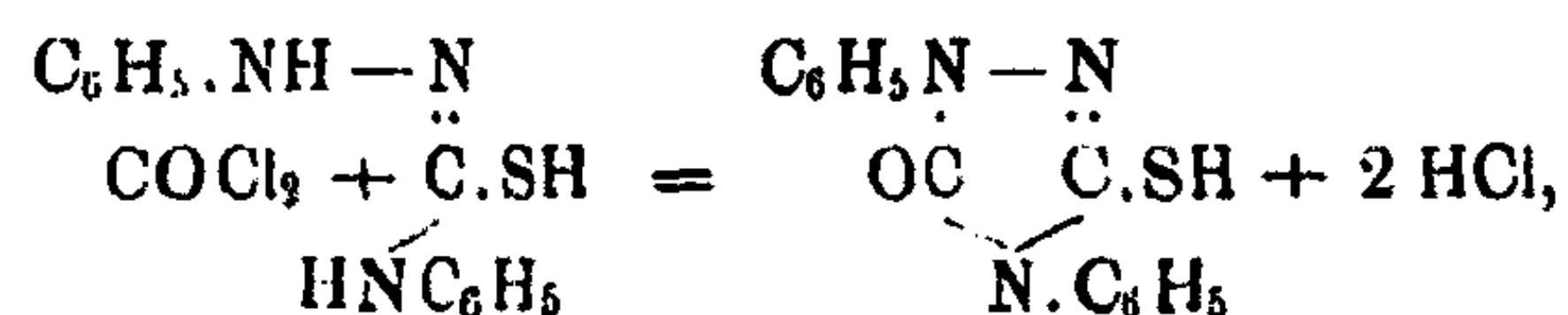


zum Ausdruck kommt.

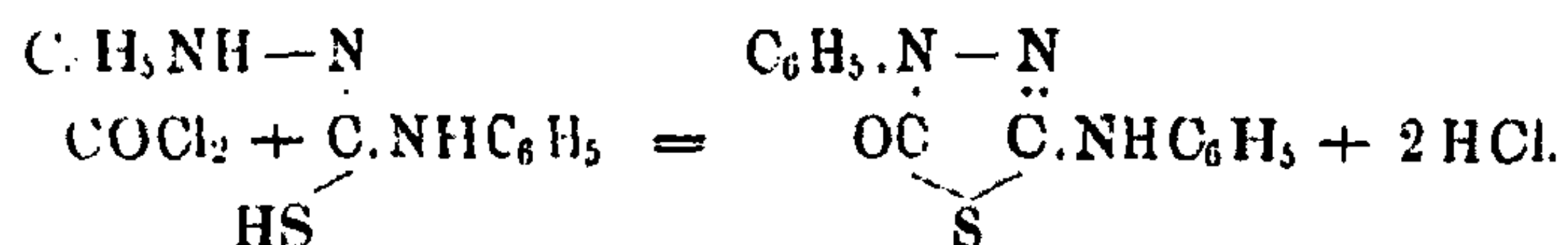
Marckwald kommt in der citirten Arbeit bekanntlich zu dem Schluss, dass eine Stereoisomerie im Sinne der letztverzeichneten Formeln vorliege. Die Gründe, welche den genannten Forscher zu dieser Auffassung bestimmen, liegen einerseits in der so leicht erfol-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3098 [1892].

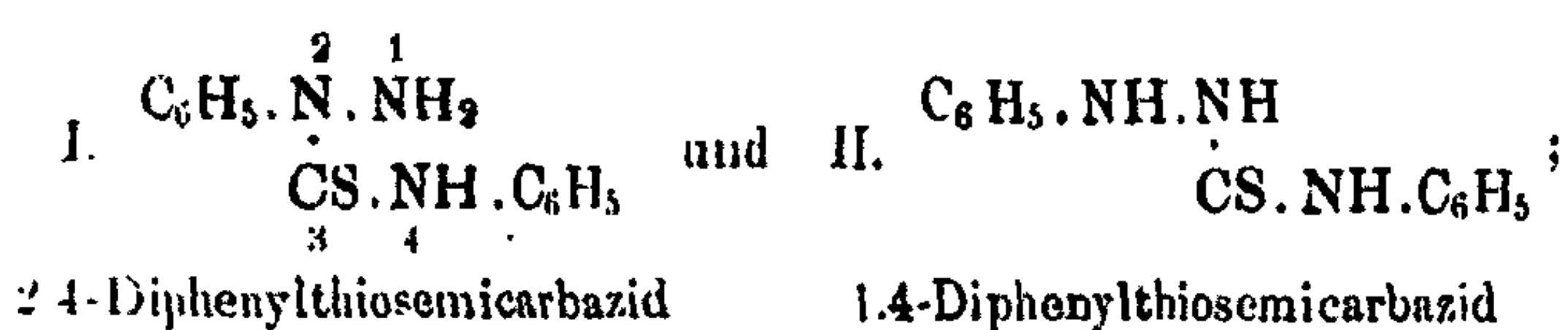
genden Umwandlung der labilen in die stabile Form, hauptsächlich aber andererseits in dem verschiedenen Verhalten der beiden Diphenylthiosemicarbazide gegen Phosgen, durch welches zugleich in einfacher und eleganter Weise eine Entscheidung über die jedem der beiden Isomeren zukommende räumliche Configuration erbracht schien. Das labile (α -)Diphenylthiosemicarbazid vereinigt sich nämlich mit Phosgen unter Austritt von zwei Molekülen Salzsäure zu einer Verbindung mit Mercaptan-Charakter, weshalb Marckwald den Verlauf des Processes in folgender Weise interpretirt:



das Reactionsproduct also als einen Triazolonabkömmling (Diphenylimidobiazolonylmercaptan) auffasst. Das stabile Semicarbazid liefert dagegen mit Phosgen nach Freund¹⁾ das Phenyl-Anilidothiobiazolon im Sinne der Gleichung:



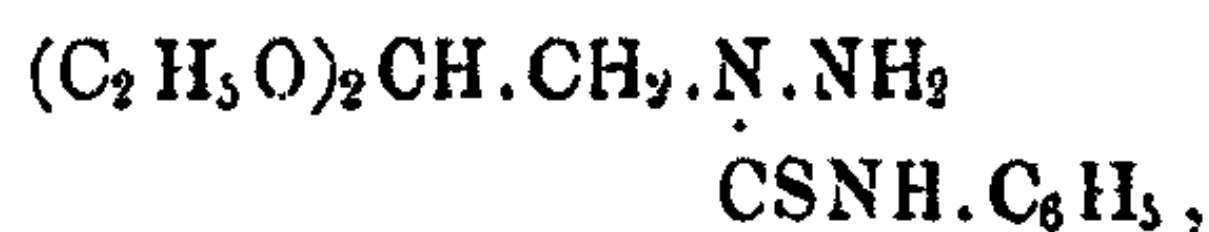
So klar und einleuchtend hiernach die Deduction Marckwald's auch erscheint, so erhoben sich mir doch Zweifel an der Richtigkeit derselben, als ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit E. Wolpert (vergl. die Abhandlung in diesem Heft, S. 304) auf eine Verbindung stieß, die ihrem Aufbau und ihrem Verhalten nach ein Triazolonderivat eben der Form sein musste, die Marckwald für das aus Phosgen und α -Diphenylthiosemicarbazid hervorgehende Product annimmt; in Wirklichkeit erwiesen sich die beiden Verbindungen jedoch als isomer. Zur Aufklärung dieses Widerspruchs habe ich neuerdings in Gemeinschaft mit H. Holzmann das Studium der isomeren Thiosemicarbazide wieder aufgenommen; dabei hat sich, wie gleich vorausgeschickt sei, nun thatsächlich die Marckwald'sche Auffassung als irrthümlich erwiesen. Wir konnten vielmehr den Nachweis erbringen, dass die beiden Diphenylthiosemicarbazide structurisomer im Sinne der ersten der eingangs angeführten Formeln sind:



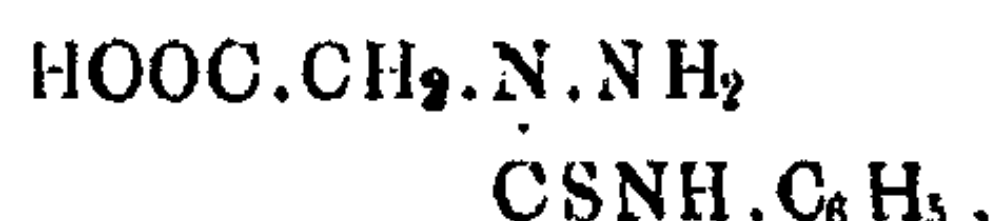
¹⁾ Diese Berichte 23, 2821 [1890].

und zwar kommt dem labilen Thiosemicarbazid die Formel I, dem stabilen die Formel II zu. Die Umlagerung der labilen in die stabile Form beruht also auf einer Wanderung des Senfölestes vom α - zum β -Stickstoff des Phenylhydrazins; dieser Vorgang ist um so bemerkenswerther, als er mit solcher Leichtigkeit von Statten geht, ein Umstand, der auch Marckwald u. a. verleitet hat, die Möglichkeit einer Structurisomerie in gedachtem Sinne als ausgeschlossen zu betrachten.

Dass Senföl entgegen der früheren Annahme sich an den α -Stickstoff primärer Hydrazine anzulagern vermag, ist übrigens inzwischen auch von E. Fischer und P. Hunsalz¹⁾ beim Acetylphenylthiosemicarbazid,

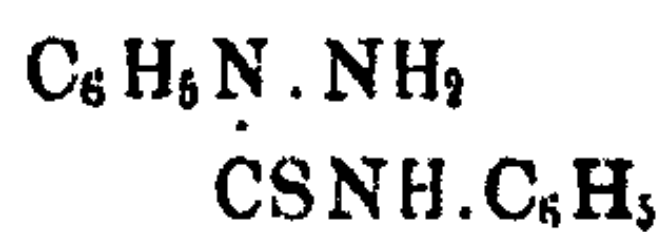


sowie von W. Traube und E. Hoffa²⁾ bei der Hydrazinoessigsäure beobachtet worden, welche letztere sich mit Phenylsenföl zur Phenylthioamidohydantoinsäure,



vereinigt. Wenn bei diesen Thiosemicarbaziden keine Umlagerung in dem gedachten Sinne bemerkt worden ist, so dürfte dies dem Umstande zuzuschreiben sein, dass beide Verbindungen unter Bedingungen, bei denen eine Wanderung des Senfölestes erfolgen sollte, eine anderweitige Umwandlung, eine innere Condensation, erfahren.

Was die Einwände anbetriift, die Marckwald weiterhin gegen die Möglichkeit einer Structurverschiedenheit der Thiosemicarbazide in's Feld führt, so ist Folgendes zu bemerken. Die Angabe Marckwald's, dass das α -Diphenylthiosemicarbazid basische Eigenschaften, die man von einem Hydrazinderivat der Form



erwarten sollte, nicht besitze, beruht auf einem Versehen; die α -Verbindung ist vielmehr u. a. gerade durch ihre Basicität von dem Isomeren unterschieden, wovon man sich leicht überzeugen kann, indem man die ätherischen Lösungen der Isomeren mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Während die Lösung der β -Verbindung vollkommen klar bleibt, fällt aus der anderen das Chlorhydrat sofort in Form eines weissen krystallinischen Pulvers nieder. Wenn die basische Natur nicht stärker ausgeprägt erscheint — das Salz wird durch Wasser zerlegt —, so liegt darin in Rücksicht auf den Charakter der

¹⁾ Diese Berichte 27, 2203 [1894]. ²⁾ Diese Berichte 31, 162 [1898].

Verbindung als Thioharnstoffderivat nichts Absonderliches. Auffallen muss allerdings, dass das α -Diphenylthiosemicarbazid, wie Marckwald anführt, nicht mit Essigsäureanhydrid reagiert; es hat sich jedoch gezeigt, dass das genannte Agens sofort eine Umlagerung in die β -Form bewirkt.

Das Studium des 2,4-Diphenylthiosemicarbazids bietet überhaupt insofern eine gewisse Schwierigkeit, als bei Eingriffen in das Molekül meist eine mehr oder minder vollständige Umlagerung in die 1,4-Verbindung stattfindet. Es bedeutete deshalb eine wesentliche Erleichterung für unsere Untersuchung, als wir die labile Verbindung in einer beständigen Form fassen konnten. Marckwald hatte bereits gefunden, dass die beiden Diphenylthiosemicarbazide Jodmethyl zu addiren vermögen, wobei die Jodhydrate der am Schwefel methylieren Semicarbazide gebildet werden; beide Salze sind beständig, d. h. eins lässt sich nicht in das andere umwandeln. Die diesen Salzen entsprechenden Basen, die früher als dickflüssige Öle erhalten wurden, lassen sich nun bequem direct darstellen, indem man Jodmethyl auf die alkalisch alkoholische Lösung der Semicarbazide bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt, und zwar gewinnt man die Methylverbindungen auf diese Weise ohne Schwierigkeit gleich in reiner, krystallisirter Form. In diesen leicht zugänglichen Thioäthern bot sich uns nun vermöge ihrer grossen Reactionsfähigkeit ein treffliches Material für die weitere Untersuchung dar, als deren wesentliches Ergebnis der einwandfreie Beweis zu betrachten ist, dass den Basen die Constitutionsformeln

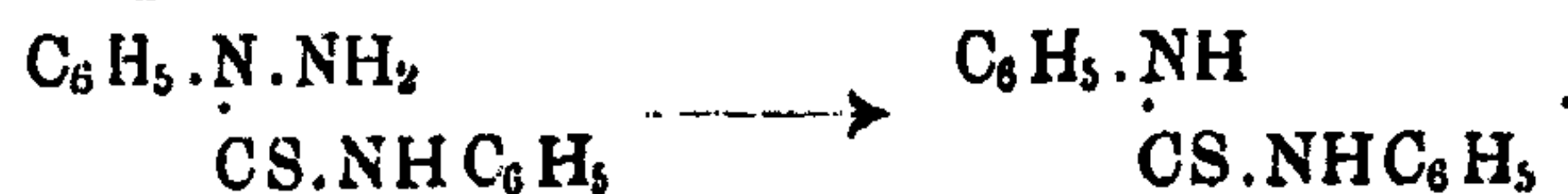


zukommen, wo I dem Methyläther des α -, II dem des β -Diphenylthiosemicarbazids entspricht.

Im Folgenden legen wir die Gründe dar, die zu der neuen Auffassung geführt haben; und zwar seien zunächst die Reactionen der beiden Diphenylthiosemicarbazide, alsdann diejenigen der Methyläther in vergleichender Uebersicht zusammengestellt.

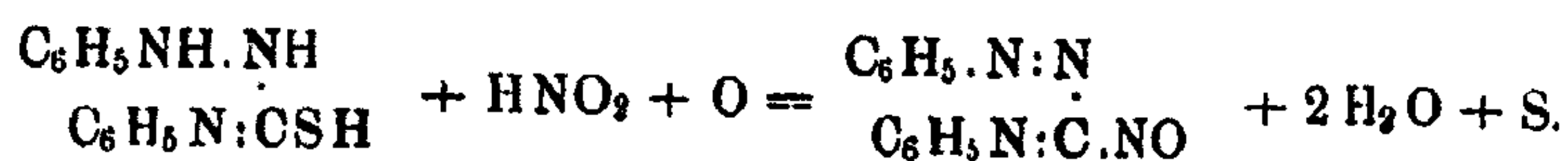
A. Verhalten der beiden Diphenylthiosemicarbazide.

1. Gegen salpetrige Säure: Das α -Diphenylthiosemicarbazid wird durch salpetrige Säure ziemlich glatt in Thiocarb-anilid übergeführt,

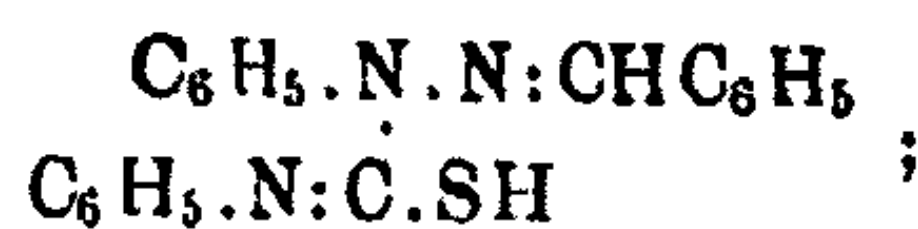


Die Verbindung zeigt also das Verhalten eines asymmetrisch-disubstituirtten Hydrazins; das zunächst zu erwartende Nitrosoderivat ist gleich den Nitrosaminen anderer acylierter Amine nicht existenz-

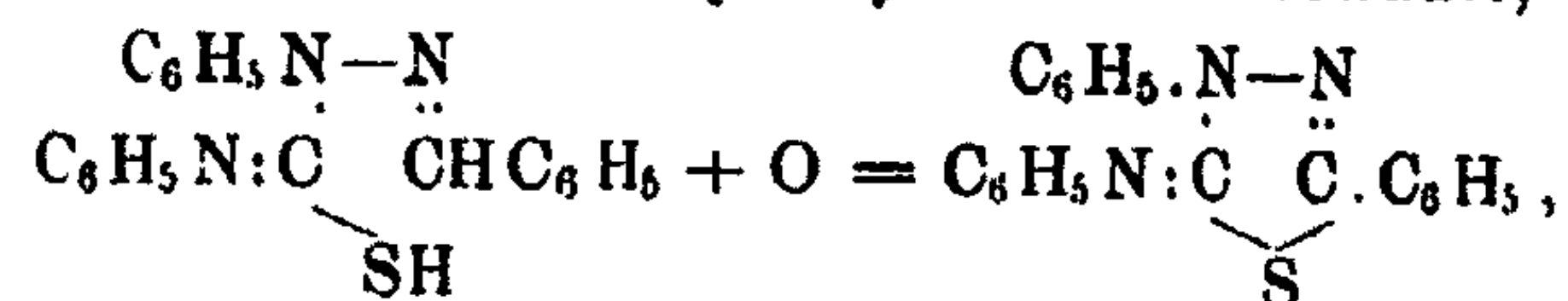
fähig oder sehr unbeständig. — Das β -Diphenylthiosemicarbazid wird unter dem Einfluss der salpetrigen Säure zu einem Azokörper¹⁾ oxydirt, während gleichzeitig die Sulfhydrylgruppe durch die Nitrosogruppe ersetzt wird, ein Process, der durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



2. Verhalten gegen Benzaldehyd: Entsprechend seiner Natur als asymmetrisch disubstituirtes Hydrazin erfolgt beim α -Diphenylthiosemicarbazid glatt Condensation zu der entsprechenden Benzylidenverbindung,



dieselbe kann durch Oxydation mit Eisenchlorid unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff zum Diphenylthiobiazolonanil,

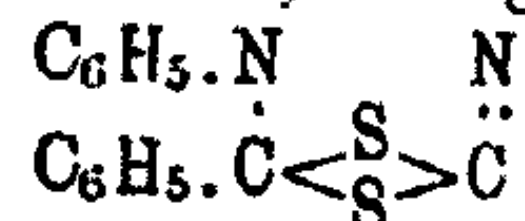


condensirt werden; die Oxydation verläuft also analog wie beim Benzalthiosemicarbazon, das nach Young & Eyre (Chem. Centralblatt 1901, I, 35) durch Eisenchlorid in Aminophenylthiobiazol übergeführt wird. — Die β -Verbindung erfährt auch bei längerem Erhitzen mit Benzaldehyd im Wasserbad keinerlei Veränderung. Eine Einwirkung erfolgt hier erst bei einer Temperatur von 130°, und zwar resultirt in wenig glatter Reaction ein sehr hoch schmelzendes Product, das sich identisch erwies mit dem bereits früher von Busch und Ridder²⁾ beschriebenen Körper $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}$.

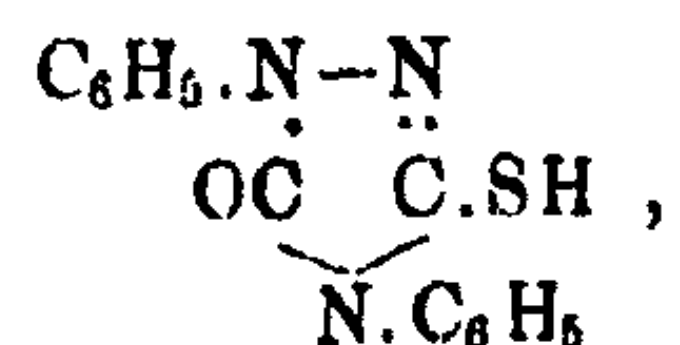
3. Einwirkung von Phosgen. Das Verhalten des α -Diphenylthiosemicarbazids gegen Phosgen ist, wie bereits ausgeführt wurde.

¹⁾ Diese Verbindung wurde früher (Ber. 29, 1686 [1896]) als ein Tetrazolonderivat aufgefasst; eine eingehendere Untersuchung (vergl. O. Lusch, Inaug.-Dissert., Erlangen 1899), die in nächster Zeit veröffentlicht werden soll, hat jedoch ergeben, dass obige Formel der Natur der fraglichen Verbindung (die übrigens eine Umlagerung in ein farbloses Isomere erleidet) besser entspricht.

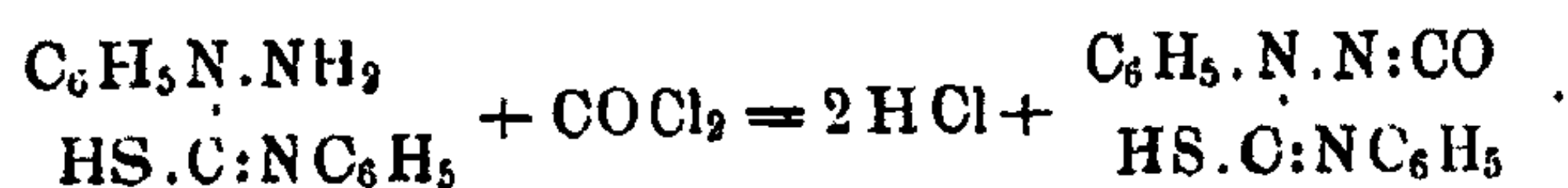
²⁾ Ber. 30, 853 [1897]. Es ist mittlerweile diese Verbindung auf einem dritten Wege synthetisirt worden, der zugleich Aufschluss über die Constitution erbracht hat; der Körper bildet sich nämlich ziemlich glatt bei der Einwirkung von Anilin auf Diphenylisodithiobiazolon, das neueren Versuchen zufolge (vergl. Kamphausen, Inaug.-Dissert., Erlangen 1900) die Zusammensetzung



von Marckwald zum Gegenstand eingehenderen Studiums gemacht und dem Reactionsproduct die Formel,



ertheilt worden; letzteres müsste deshalb identisch sein mit dem von Busch und Wolpert durch partielle Entschwefelung des Diphenylthiothiazolonthiols gewonnenen Derivat, was jedoch nicht zutrifft, wie in der vorhergehenden Abhandlung schon erwähnt wurde. Marckwald's Begründung der obigen Formel beruht wesentlich auf dem Nachweis der SH-Gruppe. Bei unserer Auffassung von dem molekularen Aufbau des α -Diphenylthiosemicarbazids ist obige Constitutionsformel natürlich ausgeschlossen; es kann vielmehr unter Berücksichtigung des Umstandes, dass 1. Phosgen und Semicarbazid zu gleichen Molekülen zusammentreten und 2. das Reactionsproduct sich als Mercaptan ausweist, zunächst nur die folgende Formel in Frage kommen.



Mit dieser Formulierung steht im Einklang, dass man durch Methylieren der fraglichen Mercaptoverbindung denselben Thioäther erhält, der andererseits bei der Einwirkung von Phosgen auf den

Methyläther des α -Diphenylthiosemicarbazids $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3\text{S} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ entsteht.

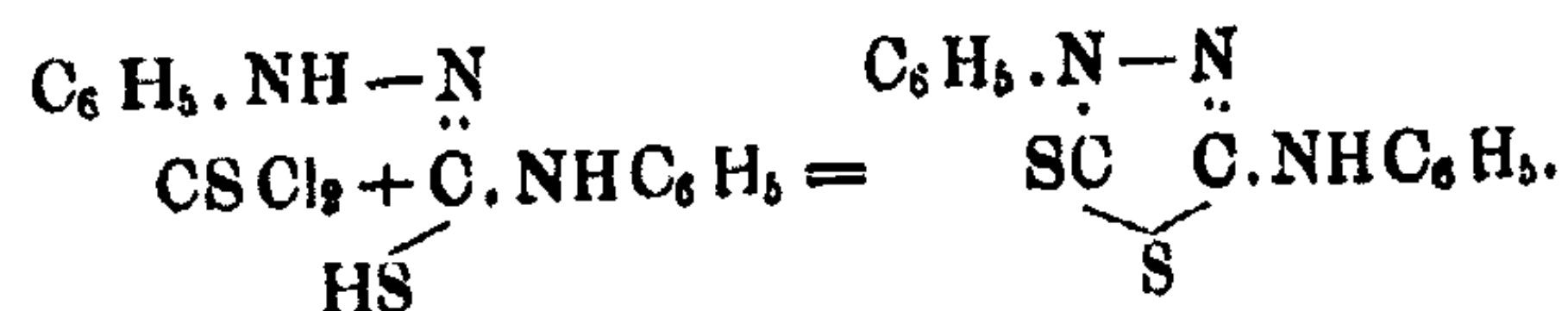
Der neuen Formel steht jedoch das Verhalten der fraglichen Verbindung insofern entgegen, als die Gegenwart der Atomgruppe $\cdot\text{N}:\text{CO}$ sich in einer gewissen Reactionsfähigkeit äussern müsste, die aber thatsächlich nicht vorhanden ist. Unter dem Einfluss oxydirender Agentien lässt sich, wie Marckwald gezeigt hat, die SH-Gruppe durch Wasserstoff ersetzen; der Methyläther spaltet ferner in Gegenwart von Alkali sehr leicht Methylmercaptan ab, wobei die Thiomethan-Gruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird; beide Reactionen zeigen jedenfalls, dass dem mit dem Schwefel verbundenen Atomcomplex eine erhebliche Beständigkeit innewohnt.

besitzt; daraus leitet sich für das in Frage stehende Condensationsproduct die Formel:



ab. — Ich werde demnächst eine ausführlichere Mittheilung über diese interessante Körperklasse folgen lassen. B.

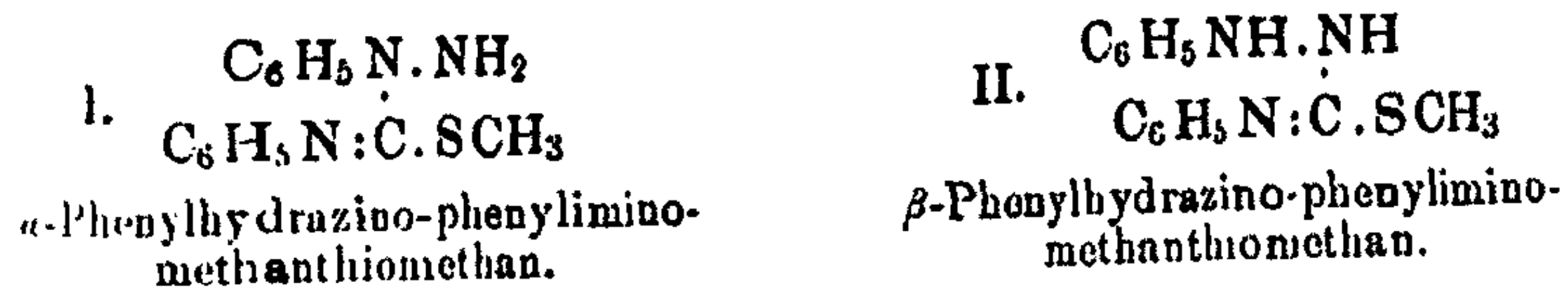
Freund's und seiner Schüler¹⁾ als Phenylanilidodithiobiazolon angesprochen werden darf.



B. Verhalten der Methyläther der beiden Diphenylthiosemicarbazide.

In den methylierten Thiosemicarbaziden befindet sich die Methylgruppe an Schwefel gebunden, beide Verbindungen spalten unter verschiedenen Bedingungen Methylmercaptan ab. Bei dem Ersatz des Sulfhydrylwasserstoffes durch Methyl werden die beiden Semicarbazide in kräftige Basen verwandelt, die selbst mit Essigsäure beständige Salze bilden. Durch den Eintritt des Methyls ist die α -Configuration fixirt; alle Versuche durch Kochen der salzsauren Lösung oder Erhitzen über den Schmelzpunkt eine Umlagerung zu bewerkstelligen verliefen resultatlos. Diesem Befunde ist zu entnehmen, dass die Umlagerung des labilen Diphenylthiosemicarbazids in die stabile Form auf einer intermediären Abspaltung und Wiederauflagerung von Phenylsenföhl beruht, die bei der methylierten Verbindung, wie leicht ersichtlich, ausgeschlossen ist.

Was die Nomenklatur anbelangt, so würde man die beiden Thioäther als Abkömmlinge des Methanthiomethans $\text{CH}_3 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ nennen können:



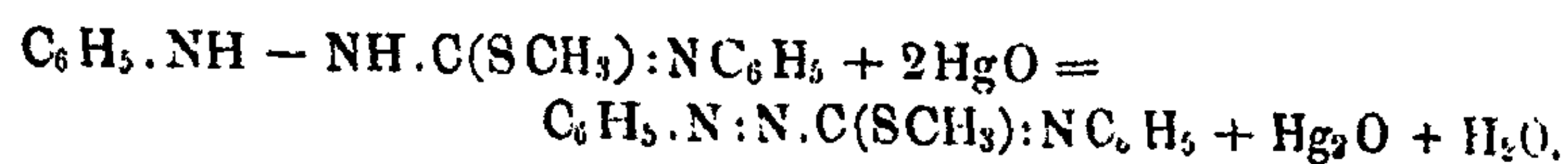
Der Kürze halber und im Anschluss an die bisherige Bezeichnung wollen wir jedoch im Folgenden die Methylverbindung des 2.4-Diphenylthiosemicarbazids als α -Methyläther, den Aether der 1.4-Verbindung als β -Methyläther bezeichnen; es ist damit zugleich angedeutet, dass in dem einen Falle der Senföhlrest sich am α -Stickstoff, im anderen Fall am β -Stickstoff des Phenylhydrazins befindet.

1. Fehling'sche Lösung reagirt mit dem α -Methyläther erst beim Erwärmen, während sie durch den β -Aether bereits in der Kälte reducirt wird.

2. Aehnlich verhält sich Quecksilberoxyd. Die Lösungen des α -Methyläthers erleiden bei gewöhnlicher Temperatur keinerlei Veränderung, während diejenigen des Isomeren sich in kürzester

¹⁾ Diese Berichte 24, 1478 [1891].

Zeit roth färben, indem Oxydation zu dem entsprechenden Azokörper erfolgt:



3. Salpetrige Säure führt den α -Methyläther in ziemlich glatt verlaufender Reaction unter Elimination eines Stickstoffatoms in den bekannten Methyläther des Thiocarbamilids über



Der β -Methyläther wird durch das genannte Agens zu dem eben erwähnten Azokörper oxydirt.

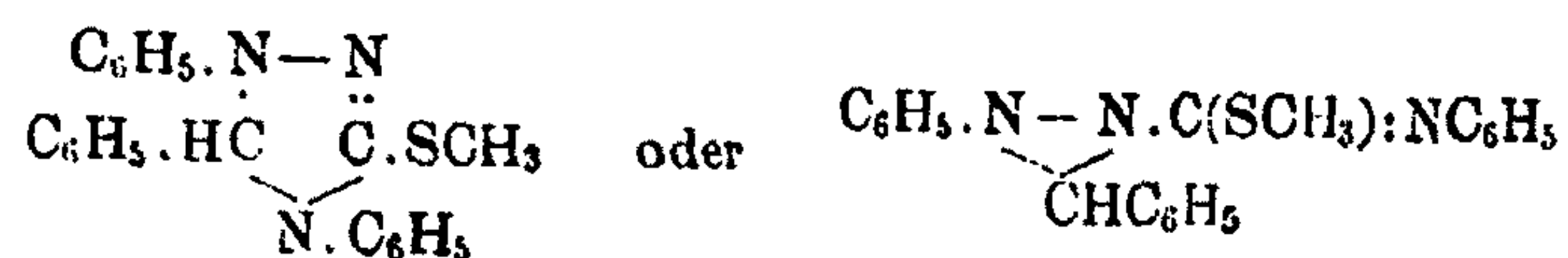
4. Benzolsulfochlorid gegenüber erweist sich die α -Verbindung als eine primäre, das Isomere als eine secundäre Base.

5. Schwefelkohlenstoff wird nur von dem α -Methyläther addirt, wobei in normaler Weise die entsprechende Dithiocarbaminsäure bzw. deren Salz mit der Base gebildet wird.

6. Verhalten gegen Benzaldehyd. Der α -Methyläther vereinigt sich mit Benzaldehyd unter lebhafter Erwärmung des Gemisches zu der entsprechenden Benzyliden-Verbindung,



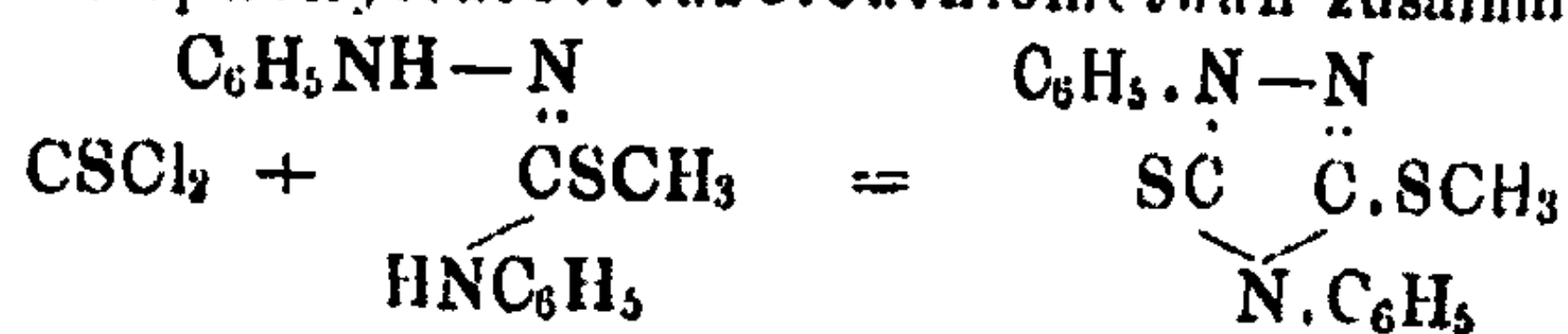
Dahingegen findet beim β -Methyläther eine Condensation erst bei Wärmezufuhr statt. Den Daten der Analyse zufolge ist das Condensationsproduct durch Vereinigung gleicher Moleküle der Componenten unter Austritt von Wasser entstanden; demselben wird demgemäss eine der beiden Formeln



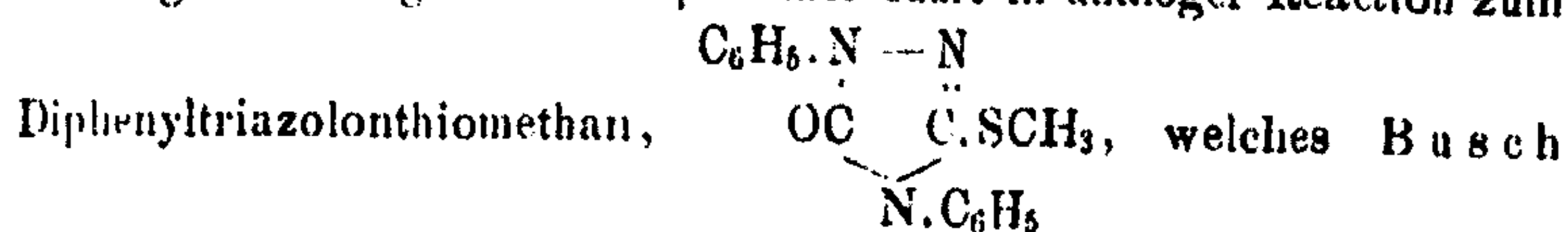
zuzuertheilen sein. Wir glauben, die erstere bevorzugen zu sollen, da erfahrungsgemäss der dreigliedrige Complex $\begin{array}{c} \text{N}-\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$ für gewöhnlich nicht entsteht, vielmehr in Verhalten des β -Methylesters gegen Phosgen wie Thiophosgen eine Tendenz zur Bildung des Triazolringes zu erkennen ist. Die neue Verbindung wird demnach als Triphenyldihydrotriazolthiomethan anzusprechen sein.

7. Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen: Das Verhalten der beiden Chloride gegenüber dem α -Methyläther ist bereits

oben besprochen worden. Die β -Verbindung tritt mit Thiophosgen zum Diphenylthiotriazolonthiomethan zusammen:

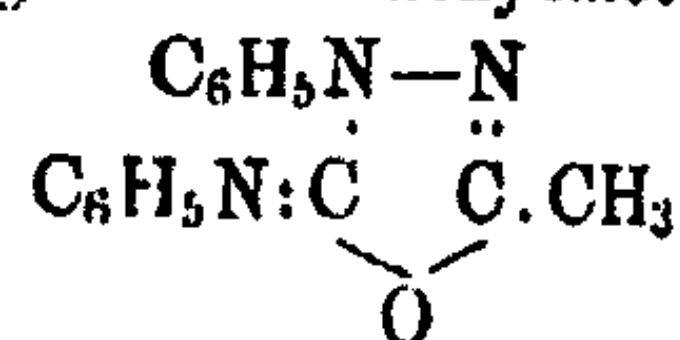


Da derselbe Körper andererseits durch Methyliren des von Busch und Wolpert l. c. aus Phenylsenföl und Phenylthiocarbaminsäure erhaltenen Diphenylthiotriazolonthiols resultirt, dessen Constitution als feststehend gelten darf, so ist in diesem Befunde ein weiterer Beweis für die angegebene Formel des β -Methyläthers zu erblicken. Die Einwirkung von Phosgen auf den β -Aether führt in analoger Reaction zum

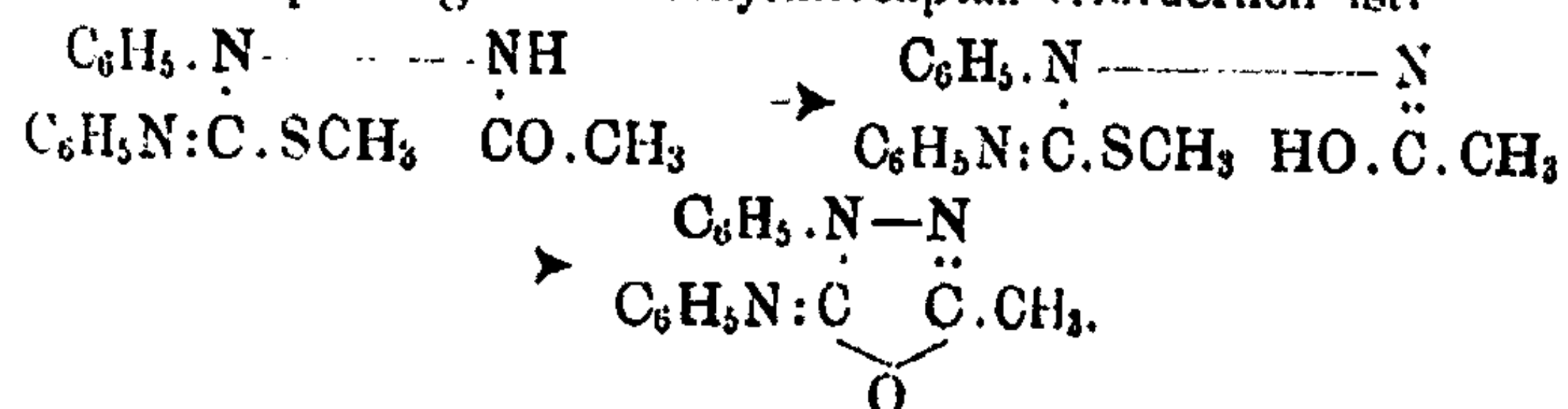


und Wolpert wiederum bei partiellem Entschwefeln des eben genannten Thiotriazolonthiomethans gewannen.

8. Einwirkung von Essigsäureanhydrid: Das Verhalten dieses Säureanhydrids gegen den α -Methyläther ist insofern beachtenswerth, als hier in charakteristischer Weise die Tendenz zur Bildung des beständigen Biazolcomplexes zu Tage tritt. Essigsäureanhydrid greift in lebhafter Reaction in das Molekül des Semicarbazids ein, wobei Methylmercaptan entweicht. Da das Reactionproduct in allen Eigenschaften mit dem von Freund ¹⁾ aus Acetylphenylhydrazin und Phenylisocyanchlorid aufgebauten Phenylmethylbiazolonanil,



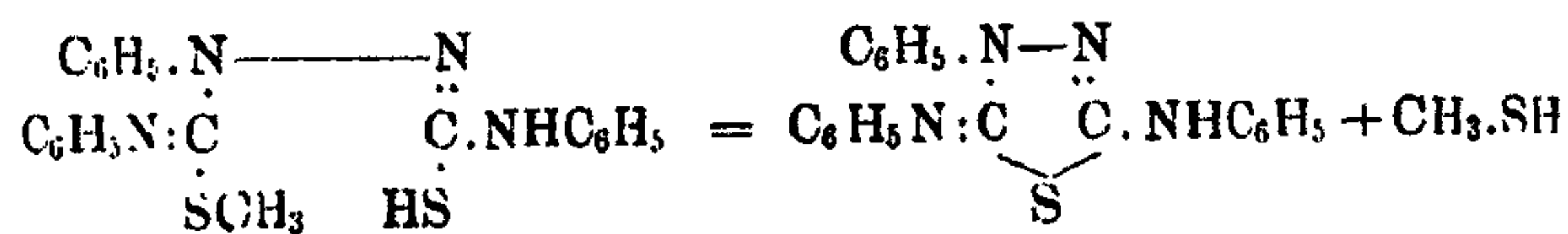
übereinstimmt, so ist der Verlauf der in Frage stehenden Reaction in der Weise zu denken, dass in der ersten Phase des Processes eine Acetylverbindung gebildet wird, die sich in die Enolform umlagert und dann die Condensation zum Biazolring erfolgt, wozu in diesem Falle die Abspaltung von Methylmercaptan erforderlich ist:



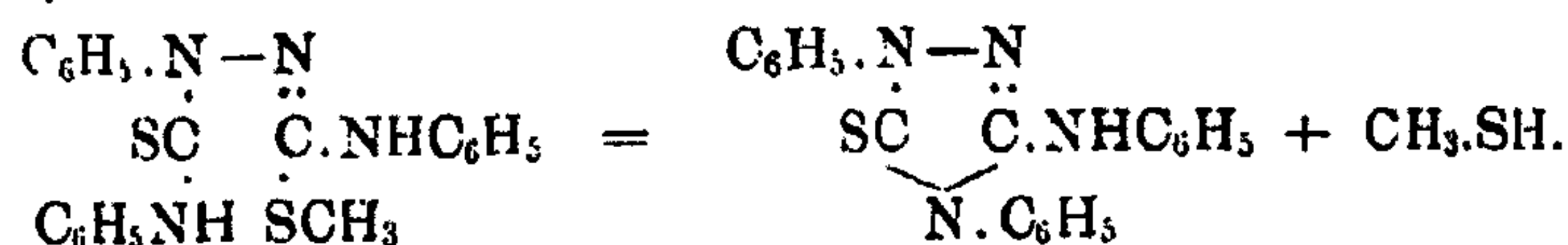
Auf den β -Methyläther wirkt Essigsäureanhydrid erst beim Erwärmen ein, auch bleibt in diesem Falle die Reaction merkwürdigerweise bei der Bildung einer Monacetylverbindung stehen.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2872 [1893].

9. Während die beiden Thiosemicarbazide gegen Phenylsenföl indifferent sind, nehmen die Aether mit Leichtigkeit ein Mol. Senföl auf, in beiden Fällen unter Abspaltung von Methylmercaptan. Verläuft der Process bei beiden Thioäthern in der gleichen Richtung, so konnte ein und derselbe Körper entstehen, der Versuch entschied jedoch nicht in diesem Sinne. Aus dem α -Methyläther und Phenylsenföl, die übrigens sofort unter Wärmeentbindung mit einander reagiren, erhielten wir einen Körper, der mit einem von Freund ¹⁾ aus β -Diphenylthiosemicarbazid und Phenylisocyanchlorid gewonnenen Biazolon identifizirt werden konnte. Die Reaction vollzieht sich hier demgemäss unter intermediärer Bildung eines Thioharnstoffes im Sinne folgender Gleichung:



Da nun aus der Reaction zwischen dem β -Methyläther und Phenylsenföl, die wesentlich träger verläuft, eine isomere Verbindung hervorgeht, so dürfte hier der Ringschluss wohl zu einem Triazolcomplex führen:



Einen Anhaltspunkt für diese Annahme fanden wir auch in der Beobachtung, dass die Substanz an Quecksilberoxyd Schwefel abzugeben vermag; da es jedoch nicht gelang, das entschwefelte Product als solches zu fassen, so sei die vorstehende Formel mit Vorbehalt gegeben.

Schliesslich müssen wir noch darauf hinweisen, dass das Fehlen der Isomerie bei den aus asymmetrisch disubstituirten Hydrazinen und Senfölen hervorgehenden Trialkylthiosemicarbaziden, $\text{R}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHR}$, das von Marckwald l. c. an einer Reihe von Derivaten constatirt worden ist, in der neuen Auffassung seine einfachste Erklärung findet, insofern hier eben eine Anlagerung des Senföls an den α -Stickstoff des Hydrazins ausgeschlossen ist. Merkwürdig ist dagegen, dass das 1-Methyl-4-phenylthiosemicarbazid nur in einer, und zwar allem Anschein nach in der sonst labilen α -Form existirt²⁾. Marckwald und Sedlaczek²⁾, die die Verbindung studirt haben, geben allerdings an, dass das fragliche Thiosemicarbazid durch salpetrige Säure nicht in Methylphenylthioharnstoff übergeführt werde, sondern unter Abspaltung von Phenylsenföl zerfalle, was der

¹⁾ Diese Berichte 26, 2873 [1893]. ²⁾ Diese Berichte 29, 2920 [1896].

Eine von uns auf Grund gelegentlicher früherer Versuche bestätigen kann. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass das Senföl dem intermediär gebildeten Thiobarnstoff entstammt, und deswegen darf der Versuch mit salpetriger Säure nicht ausschlaggebend sein. Da uns das erforderliche Material nicht zur Hand war, so haben wir vorerst auf die Entscheidung der Frage verzichten müssen.

Experimentelles.

Einwirkung von salpetriger Säure auf α -Diphenylthiosemicarbazid.

Wird das Semicarbazid in Eisessig fein suspendirt und Nitritlösung in geringem Ueberschuss hinzugefügt, so tritt in kürzester Zeit fast vollständige Lösung ein; das rothbraune Filtrat färbt sich auf Zusatz von Wasser grünlich, während gleichzeitig ein krystallinisches Product gefällt wird, das beim Umkrystallisiren aus Alkohol die bekannten, glänzenden Blättchen des Thiocarbanilids vom Schmp. 152° lieferte. Bei dem Process wird übrigens auch ein Theil des α -Diphenylthiosemicarbazids in die β -Verbindung umgelagert; denn aus der essigsäuren Reactionsflüssigkeit erhielten wir beim Neutralisiren mit Ammoniak ein rothes, langsam krystallinisch erstarrendes Oel; dasselbe erwies sich als die aus dem β -Diphenylthiosemicarbazid unter dem Einfluss der salpetrigen Säure entstehende Nitrosoazoverbindung (vergl. die Einleitung).

Verhalten der Diphenylthiosemicarbazide gegen Benzaldehyd.

1. Das α -Diphenylthiosemicarbazid vereinigt sich mit Benzaldehyd bei Wasserbadtemperatur. Wird das Semicarbazid mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd erhitzt, so giebt sich der Beginn der Reaction bald durch Abscheidung von Wasser zu erkennen; nach ungefähr einer halben Stunde ist die Einwirkung beendet. Das Reactionsproduct scheidet sich aus alkoholischer Lösung in stark glänzenden, schwach gelblichen oder farblosen Nadeln ab, die bei 167–168° schmelzen und bei 220° unter Aufschäumen sich zersetzen. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Benzol, auch löslich in Aether, dagegen schwer in Alkohol und Ligroin; beim Kochen mit Mineralsäuren wird Benzaldehyd abgespalten. Die Verbindung besitzt schwach saure Natur, sie löst sich nicht in wässrigem, wohl aber in alkoholischem Kali bei gelindem Erwärmen ziemlich leicht und zwar krystallisirt aus dieser Lösung das Kaliumsalz in feinen, verfilzten, weissen Nadeln aus. Das Salz wird durch Wasser sofort zerlegt; es sintert gegen 180° zusammen und ist bei 240° noch nicht geschmolzen. Es zeigt sich

hier das gleiche Verhalten wie bei den Thiosemicarbaziden selbst, die ebenfalls nur in alkoholischer Lösung zur Salzbildung befähigt sind. Dies deutet schon darauf hin, dass beim Eintritt des Aldehyds in das Molekül die C.SH-Gruppe intact geblieben und das Condensationsproduct die normale Benzylidenverbindung des 2.4-Diphenylthiosemicarbazids,



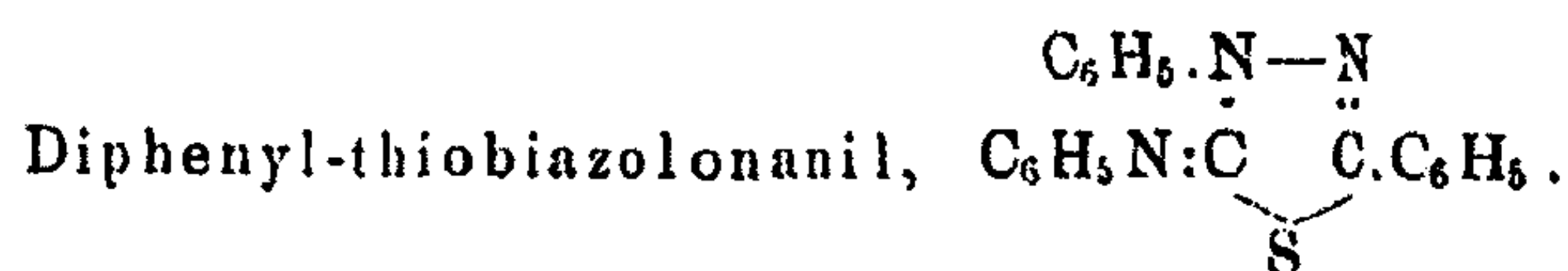
darstellt, womit auch die Daten der Analyse in Einklang stehen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$. Ber. C 72.31, H 5.14, N 12.69, S 9.67.

Gef. » 72.47, » 5.32, » 12.72, » 9.61.

Die Benzylidenverbindung setzt sich in alkalisch-alkoholischer Lösung sofort mit Jodmethyl um; es resultirt eine Methylverbindung, die aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 127—128° krystallisirt und identisch ist mit der später beschriebenen, aus dem Methyläther des 2.4-Diphenylthiosemicarbazids zu erhaltenden Benzylidenverbindung.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid verliert die vorliegende Benzylidenverbindung 2 Atome Wasserstoff, wobei sie unter Ringchluss übergeht in



Man löst die Benzylidenverbindung in soviel Alkohol, dass beim Abkühlen auf Zimmertemperatur keine Ausscheidung mehr erfolgt und setzt überschüssige alkoholische Eisenchlorid-Lösung hinzu. Im Verlauf einiger Stunden erfüllt sich dann die Flüssigkeit mit verfilzten Nadelchen, die nach einmaligem Umkrystallisiren das Oxydationsproduct im Zustand vollkommener Reinheit darstellen. Schöne, seidenglänzende, feine Nadeln, die bei 184—185° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Ligroin, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Der Körper ist indifferent gegen Säure wie gegen Alkali, durch verdünnte Mineralsäuren wird er auch bei Siedetemperatur nicht verändert.

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$. Ber. C 72.95, H 4.56.

Gef. » 72.69, » 4.62.

II. Auf das ρ -Diphenylthiosemicarbazid wirkt Benzaldehyd erst über 120° ein, und zwar erfolgt die Reaction unter lebhaftem Aufschäumen der Masse und Entweichen von Wasserdämpfen; sobald die Gasentwicklung nachgelassen, steigert man die Temperatur bis gegen 160°, wobei zuweilen bereits eine krystallinische Ausscheidung in der flüssigen Masse beobachtet wird, und giesst die Schmelze in siedenden Alkohol. Etwa bereits vorhandene Krystalle (kleine, gelbe

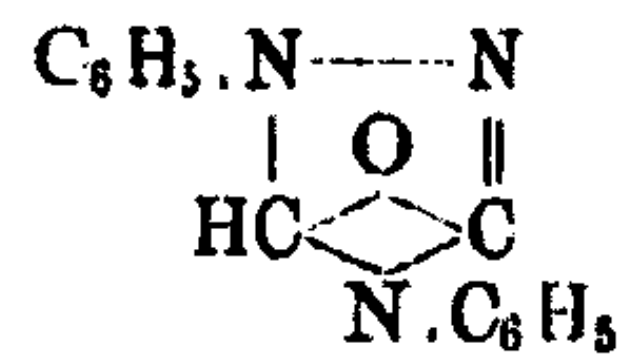
Prismen) bleiben hierbei ungelöst, der Rest des sehr schwer löslichen Condensationsproductes fällt innerhalb kurzer Zeit als gelbes Krystallpulver nieder. Die Substanz wird von den gewöhnlichen Solventien nur in Spuren aufgenommen, am meisten von siedendem Chloroform; sie schmilzt bei 314–315° unter Zersetzung zu einem rothbraunen Oel. Ziemlich leicht wird der Körper von alkoholischer Salzsäure oder kochender concentrirter Salzsäure unter Salzbildung gelöst; beim Verdünnen der Lösung in concentrirter Salzsäure wird das Salz bald zerlegt und die Base als weisser, aus erstarrten Oeltröpfchen bestehender Niederschlag gefällt; auch aus der salzsauren alkoholischen Lösung kommt auf Zusatz von Wasser die Base und zwar in gelblichen Nadeln zur Abscheidung. — Die Ausbeute an dem hochschmelzenden Körper beträgt nur etwa 20 pCt. vom angewandten Thiosemicarbazid, der grösste Theil des Reactionsproductes bleibt in der alkoholischen Lösung der Schmelze, konnte daraus aber nur als dickflüssige, nicht erstarrende Masse gewonnen werden. — Die procentische Zusammensetzung der vorliegenden Verbindung führt zu der Formel $C_{20}H_{15}N_3S$; die eingangs angeführte Constitution soll in einer demnächst erfolgenden Publication näher begründet werden; hier sei nur noch bemerkt, dass die Verbindung ein in Alkohol leicht lösliches Jodmethylat lieferte, welches durch alkoholisches Kali in eine in Blättchen krystallisirende, bei 152° schmelzende Base umgewandelt wurde.

$C_{20}H_{15}N_3S$. Ber. C 72.95, H 4.56, N 12.76, S 9.72.
Gef. » 72.22, » 4.75, » 12.76, » 9.72.

α-Diphenylthiosemicarbazid und Thiophosgen.

Die aus Phosgen und α-Diphenylthiosemicarbazid entstehende Mercapto-Verbindung ist bereits von Marckwald zum Gegenstand eingehenderen Studiums gemacht worden. Wir haben den Körper, für den sich aus der vorliegenden Untersuchung eine andere Constitutionformel als die früher angenommene ergeben hat, nochmals dargestellt, um seine Methylverbindung mit dem aus Phosgen und dem Methyläther des α-Diphenylthiosemicarbazids resultirenden Derivat zu vergleichen, und können die Angaben Marckwald's über die fragliche Verbindung nur bestätigen. Merkwürdiger Weise liess sich dieses Mercaptan nicht in das betreffende Disulfid überführen; Oxydationsversuche, die sowohl mit Eisenchlorid wie mit Jod ausgeführt wurden, lieferten den Körper entweder unverändert zurück, oder es war der Schwefel unter Austausch der Sulfhydrylgruppe gegen Wasserstoff eliminiert worden. Das entschwefelte Derivat, das bereits von Marckwald beim Oxydiren des Thiols mit Wasserstoffsperoxyd erhalten

wurde und dem nach dem oben Gesagten wahrscheinlich die Constitution



zuertheilt werden muss, bildet sich auch beim Behandeln der wässrigen Lösung des Kaliummercaptids mit der berechneten Menge Jod — allerdings nur in relativ geringer Menge; der grössere Theil des Mercaptans wurde unverändert zurückgewonnen; Disulfid entstand nicht. Die SH-Gruppe erscheint hier also sehr locker gebunden. — Thiophosgen reagirt mit dem α -Semicarbazid nicht analog dem Phosgen, hier entsteht vielmehr das



welches andererseits aus Phenylthiocarbaminsäure und Phenylsenfölgewonnen wird. — 2.4-Diphenylthiosemicarbazid wurde in kleinen Portionen in eine gekühlte Benzol-Lösung von Thiophosgen eingetragen. Der beim Verdunsten des Benzols bleibende Rückstand wurde mit wässrigem Ammoniak extrahirt und aus dem ammoniakalischen Auszug die Thiolverbindung durch Salzsäure gefällt; letztere kommt bei vorsichtigem Zusatz der Säure in schwach gelblichen, flachen Nadelchen zur Abscheidung, die, umkrystallisirt aus Alkohol, unter dem Mikroskop als längliche, sechsseitige Blättchen erscheinen. Der Schmelzpunkt lag bei 169—170°, also etwa 2° tiefer, als Busch und Wolpert angeben; die Schmelzpunkte dieser leicht oxydablen Thiolverbindungen werden häufig niedriger gefunden, da eine oberflächliche Umwandlung in Disulfid nicht leicht zu vermeiden ist.

In alkalisch-alkoholischer Lösung mit Jodmethyl behandelt, wird das vorstehende Mercaptan augenblicklich in den schön krystallisirenden Methyläther vom Schmelzpunkt 67° übergeführt. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte überdies die gleiche Zusammensetzung mit dem von Busch und Wolpert (l. c.) beschriebenen Phenyl-thiobiazolonanil-thio-methan.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{S}_2$. Ber. N 14.05. Gef. 13.94.

β -Diphenylthiosemicarbazid und Thiophosgen.

Die Reaction verläuft hier in derselben Richtung wie beim Phosgen, es entsteht das dem Freund'schen Phenylanilidothiobiazolon analog gebaute



Wird das β -Thiosemicarbazid in Benzol suspendirt und mit Thio-phosgen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt, so erfolgt bald Lösung und innerhalb weniger Minuten fällt ein gelbes krystallinisches Pulver aus, das sich als das Chlorhydrat des genannten Dithiobiazolons erwies. Das Salz wird von siedendem Alkohol aufgenommen und aus dieser Lösung die Base durch Soda als voluminöse, gallertartige Masse gefällt. Das Product wurde auf Thon getrocknet und alsdann behufs Reinigung in wenig heissem Benzol aufgenommen; beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem steifen Brei feinsten, verfilzter Nadeln, die bei 188—189° schmelzen. Leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol, sehr schwer in Gasolin.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2$. Ber. N 14.72. Gef. 14.89.

Ueber die Methyläther der beiden Diphenylthiosemicarbazide.



Fein pulverisirtes 2.4-Diphenylthiosemicarbazid wird mit der für 1 Mol. berechneten Menge einer 10-procentigen Lösung von Aetzkali in Alkohol (90-procentig) übergossen und die äquimolekulare Menge Jodmethyl hinzugegeben. Beim Schütteln tritt unter schwacher Erwärmung bald Lösung ein, während die Flüssigkeit sich bräunlich färbt und Isonitril-Geruch wahrnehmbar wird. Sobald die Lösung erfolgt ist, kühlt man gleich in Eiswasser, wobei die Flüssigkeit in kürzester Frist zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Die so erhaltene Methylverbindung, die von geringen Mengen mit ausgeschiedenen Jodkaliums durch Waschen mit Wasser befreit wird, stellt ein schwach rosa gefärbtes Krystallpulver dar, das für die weitere Verarbeitung hinlänglich rein ist; es wird von den gebräuchlichen Solventien leicht aufgenommen und kann aus Alkohol-Aether in schönen, grossen, fast farblosen Prismen gewonnen werden; aus verdünntem Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 77—78° liegt. — Der vorliegende Methyläther lässt sich natürlich auch auf dem von Marckwald beschrittenen Wege aus dem Jodhydrat erhalten, die obige Darstellungsmethode führt jedoch viel schneller und einfacher zum Ziel. Die Base kommt übrigens leicht ölig zur Abscheidung, wenn das Ausgangsmaterial nicht ganz einheitlicher Natur war.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$. Ber. C 65.37, H 5.84, N 16.34, S 12.45.
Gef. » 65.25, » 6.08, » 16.56, » 12.39.

Der α -Methyläther reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Kochen; er besitzt stark basische Eigenschaften, mit Essigsäure entsteht ein in Wasser beständiges Salz. Das Chlorhydrat wie das Sulfat fielen aus Alkohol-Aether als Oele aus, dagegen zeigt das

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{15}N_3S.HCl)PtCl_4$, gutes Krystallisationsvermögen und wird aus salzsaurer alkoholischer Lösung in orangefarbigem, sechsseitigen Blättchen gewonnen, die bei 155° unter Zersetzung zu einem rothbraunen Oel schmelzen. Schwer löslich in Alkohol wie in Wasser.

$(C_{14}H_{15}N_3S.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.01, Gef. 21.04.

β -Methyläther, $C_6H_5.NH.NH$
 $C_6H_5.N:C.SCH_3$

Das 1,4-Diphenylthiosemicarbazid wird unter ganz den gleichen Bedingungen wie die 2-4-Verbindung in den Methyläther übergeführt. Es empfiehlt sich hier jedoch nicht, die dunkelroth gefärbte Reactionsflüssigkeit gleich stark abzukühlen, da dann meist eine ölige Ausscheidung erfolgt, sondern man überlässt die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation sich selbst; die mehr oder weniger rothbraun gefärbte Krystallmasse wird durch Waschen mit ganz verdünntem Alkohol von anhaftendem Farbstoff, durch Wasser von dem beigemeugten Jodkalium gereinigt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem der Körper etwas schwerer löslich ist als der α -Methyläther, erhält man bräunliche, derbe Nadeln oder Säulen, die bei 80° schmelzen, während bereits bei 77° ein Erweichen der Substanz zu beobachten ist. Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft durch Oxydation mehr und mehr dunkelroth; aus Gasolin krystallisirt der Aether farblos heraus. Der β -Methyläther scheint eine geringere Basicität als die α -Verbindung zu besitzen, wenigstens löst sich die Substanz weniger leicht in verdünnter Essigsäure als das Isomere. Salze konnten nicht in krystallinischem Zustand gewonnen werden; Platinchlorid wird in der alkoholischen Lösung sofort reducirt, ebenso verhält sich Fehling'sche Lösung.

$C_{14}H_{15}N_3S$. Ber. C 65.37, H 5.84, N 16.34, S 12.45.
Gef. » 65.23, » 6.10, » 16.28, » 12.38.

Oxydation mit Quecksilberoxyd.

Der α -Methyläther wird durch Quecksilberoxyd in ätherischer Lösung nicht verändert; kocht man eine alkoholische Lösung mit dem Oxyd, so macht sich bald eine Zersetzung unter Stickstoffentwicklung und intensivem Geruch nach Isonitril bemerkbar.

In den Lösungen des β -Methyläthers wird Quecksilberoxyd reducirt, ohne dass Erwärmen erforderlich ist; die Flüssigkeiten fär-

ben sich dabei schön roth, und aus ihnen konnte der unten beschriebene Azokörper isolirt werden.

Verhalten gegen salpetrige Säure.

Fügt man zur salzsauren (2 Mol.) wässrigen Lösung des α -Methyläthers unter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit, so fällt ein gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel nieder. Die Fällung wird erst vollständig beim Neutralisiren mit Ammoniak, das Reactionsproduct ist also basischer Natur; aus verdünntem Alkohol kam es in weissen Nadeln zum Vorschein, die bei 110° schmelzen und sich identisch erwiesen mit dem Methyläther des Thiocarbanilids (Anilido-phenyliminomethanthiomethan) $C_6H_5N:C(SCH_3)NHC_6H_5$.

$C_{14}H_{14}N_2S$. Ber. C 69.42, H 5.79, N 11.57, S 13.22.
Gef. » 69.35, » 5.97, » 11.63, » 13.03.

Die Identität mit dem Methylthiocarbanilid wurde ferner noch dadurch sichergestellt, dass wir den erhaltenen Körper durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in Diphenylharnstoff überführten. Das gut krystallisirende Jodhydrat des Thioäthers¹⁾ erhielten wir aus Alkoholäther in länglichen, weissen Blättchen, die bei $157-158^\circ$ schmelzen.

Der β -Methyläther liefert, in verdünnt salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, ein rothes Oel; wird dasselbe in Alkohol aufgenommen, Wasser bis zur Trübung hinzugegeben und die Lösung alsdann mit Aether wieder geklärt, so krystallisiren beim langsamen Verdunsten des Aethers schöne, dunkelrothe, glänzende Nadeln aus. Schmp. 66° . Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, etwas weniger in Alkohol und Gasolin. Der Körper wird ferner auch von nicht zu verdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe gelöst, besitzt also noch schwach basische Natur; er zeigt im Uebrigen ganz den Charakter einer Azoverbindung: die schön dunkelrothen Lösungen sind durch Schwefelwasserstoff leicht zu entfärben und auf diese Weise der β -Methyläther zurückzugewinnen. Unserer Erwartung entsprechend ergab die Analyse gegenüber dem β -Methyläther einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und kann der Körper demnach bezeichnet werden als Benzolazo-phenyliminomethan-thiomethan, $C_6H_5.N:N.C(SCH_3):NC_6H_5$. Die Oxydation des β -Methyläthers zu dem Azokörper wird auch durch alkoholisches Kali eingeleitet, wie schon der dunkelrothen Farbe der von der Darstellung des β -Methyläthers herrührenden Flüssigkeiten zu entnehmen ist.

$C_{14}H_{13}N_2S$. Ber. C 65.88, H 5.10, N 16.37, S 12.55.
Gef. » 65.80, » 5.38, » 16.46, » 12.62.

¹⁾ Will, Diese Berichte, 14, 1489 [1881]

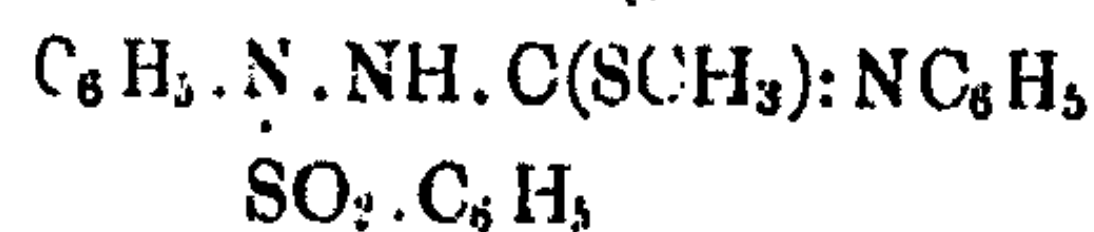
Einwirkung von Benzolsulfochlorid.

I. Benzolsulfochlorid reagirt mit dem α -Methyläther sehr leicht. Wird die Base nach Hinsberg's Methode in verdünnter Natronlauge fein suspendirt und die Flüssigkeit mit dem genannten Chlorid kräftig durchgeschüttelt, so geht der Aether innerhalb weniger Augenblicke zum grössten Theil in Lösung. Die Flüssigkeit wird alsdann zur Zerstörung des überschüssigen Säurechlorids einmal aufgekocht, nach dem Erkalten die unveränderte Base abfiltrirt und das Reactionsproduct durch Neutralisiren des Filtrats mit Salzsäure gefällt. Ein Ueberschuss an Salzsäure ist hierbei zu vermeiden, da das entstandene Sulfon neben sauren auch noch schwach basische Eigenschaften besitzt und bei einem grösseren Ueberschuss an Salzsäure wieder in Lösung geht. Aus Alkohol gewinnt man den Körper in rhomboëderähnlichen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei $116-118^{\circ}$ liegt. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Aether.

Das Sulfon ist nach der Formel
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{SCH}_3 \end{array}$$
 zusammengesetzt.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$. Ber. C 60.45, H 4.79, N 10.58, S 16.12.
Gef. » 60.39, » 5.06, » 10.53, » 16.17.

II. Der β -Methyläther liefert, in der gleichen Weise mit Benzolsulfochlorid behandelt, einen in Alkali unlöslichen Körper. Die alkalische Reactionsflüssigkeit blieb beim Neutralisiren klar. Die hier entstandene Sulfonverbindung

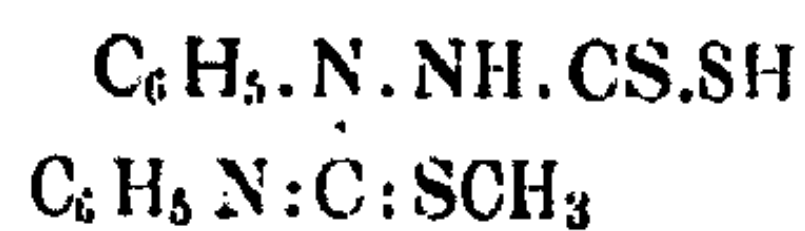


ist auch gegen Säure indifferent; sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, rautenförmigen Blättern, die bei $146-147^{\circ}$ schmelzen. Von warmem Benzol und Chloroform wird sie leicht aufgenommen, weniger leicht von Alkohol und schwer von Aether.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$. Ber. N 10.58. Gef. 10.58.

 α -Methyläther und Schwefelkohlenstoff.

Während Schwefelkohlenstoff mit dem β -Methyläther überhaupt nicht reagirt, wird er von dem Isomeren mit Leichtigkeit addirt, wobei in normaler Weise die entsprechende Dithiocarbazinsäure



bezw. deren Salz mit der Base entsteht; Letzteres setzt sich bald aus der mit Schwefelkohlenstoff versetzten ätherischen Lösung des α -Methyläthers als gelbes Krystallpulver ab. Schmp. 174° . Sehr schwer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether und

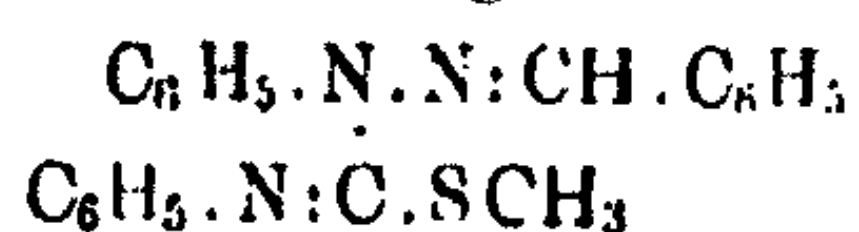
Benzol. Fügt man zur alkoholischen Suspension einige Tropfen Natronlauge, so geht die Substanz sofort in Lösung unter Bildung des farblosen Natriumsalzes der Dithiocarbazinsäure.

$C_{29}H_{30}N_6S_4$. Ber. N 14.24. Gef. 14.48.

Einwirkung von Benzaldehyd.

I Uebergießt man den α -Methyläther mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd, so verflüssigt sich die Masse bald unter Erwärmung und Abscheidung von Wasser. Das Condensationsproduct krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei $127-128^\circ$ schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Aether.

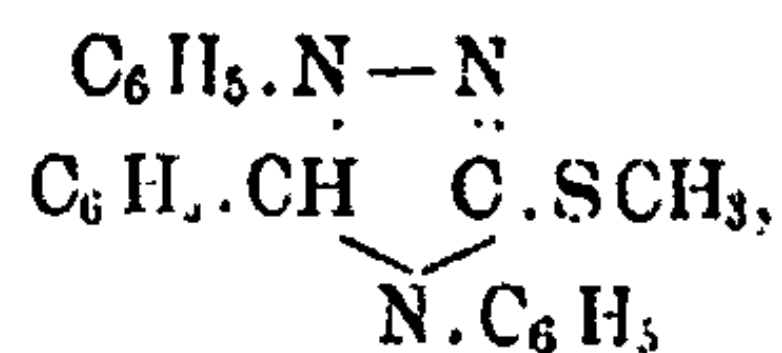
Die Benzylidenverbindung, der die Formel



zukommt, ist auf Grund der so leicht erfolgenden Bildung wie ihres guten Krystallisationsvermögens zur Erkennung und Abscheidung des α -Methyläthers geeignet. Aus Alkohol-Aether schießt das Chlorhydrat in rosettenförmig angeordneten, sehr hygroskopischen Nadeln an; durch wässrige Mineralsäuren wird die Base beim Kochen in ihre Componenten gespalten.

$C_{21}H_{19}N_3S$. Ber. C 73.04, H 5.51, N 12.17, S 9.28.
Gef. » 73.03, » 5.99, » 12.26, 9.49.

II. Der β -Methyläther und Benzaldehyd vereinigen sich erst beim Erhitzen in Substanz auf ungefähr 110° ; der Beginn der Reaction macht sich durch eine gewisse Entfärbung der Schmelze und Abscheidung von Wasser an den Gefässwandungen bemerkbar. In Alkohol wirken die Componenten auch bei Siedetemperatur nicht auf einander ein. Das Condensationsproduct kann aus Alkohol, dem man praktisch ein wenig Aether hinzufügt, in glasglänzenden, wohl ausgebildeten, sechseitigen Tafeln gewonnen werden. Schmp. $108-109^\circ$. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Aether und Gasolin, von Alkohol wird sie erheblich schwerer aufgenommen. Alkoholisches Kali lässt sie unverändert. beim Erhitzen mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure macht sich der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar. Der Körper ist schwach basischer Natur; aus dem eingangs erörterten Grunde ertheilen wir ihm die Formel: 1,4,5-Triphenyldihydrotriazol-3-thiomethan,



mit der auch die Analysen wie das Molekulargewicht übereinstimmen.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gofriermethode in Benzol als Lösungsmittel.

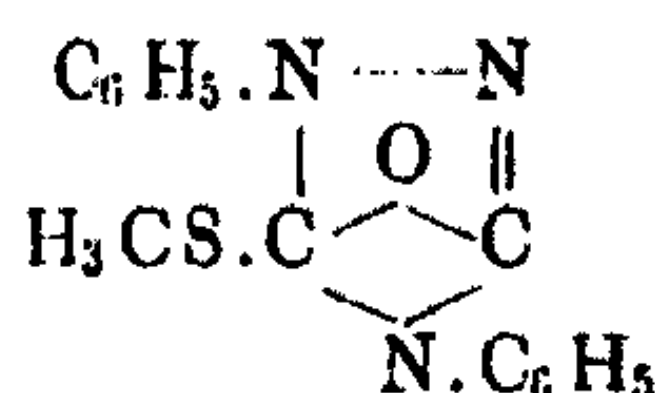
$C_{21}H_{19}N_3S$. Ber. M 345. Gef. 328.
Ber. C 73.04, H 5.51, N 12.17, S 9.28.
Gef. » 72.59, » 5.71, » 12.40, » 9.17.

α -Methyläther und Phosgen.

Aus der ätherischen Lösung des α -Methyläthers wird durch Phosgen (in 20-procentiger Toluollösung angewandt) sofort ein weisser Niederschlag gefällt, der vorzugsweise aus dem Chlorhydrat des Reactionsproductes besteht. daneben aber noch etwas salzsauren Methyläther enthält. Die Flüssigkeit bleibt zur Vollendung der Reaction einige Stunden vor Feuchtigkeit geschützt stehen, alsdann wird das Salz abgesaugt, von anhaftendem Aether befreit und mit wenig Wasser aufgenommen. Die Lösung findet ohne Erwärmung ausserordentlich leicht statt, innerhalb weniger Minuten erfolgt dann aber unter Zerfall des Salzes die Abscheidung der Base in glänzenden, schmalen Blättchen.

Der Körper ist identisch mit der Base, die Marckwald (l. c.) durch Methyliren des aus Phosgen und α -Diphenylthiosemicarbazid resultirenden Mercaptans gewann. Wir fanden den Schmelzpunkt von nach beiden Methoden gewonnenen, aus Wasser umkrystallisirten Proben zwar gleich, aber tiefer als Marckwald angiebt, und zwar unscharf gegen 178° . Wird jedoch die zum Schmelzen gebrachte Substanz aus Benzol, worin sie sich ziemlich schwer löst, umkrystallisirt, so erhält man wasserhelle, glänzende Nadeln, die bei 183° schmelzen, also annähernd den von Marckwald notirten Schmelzpunkt (184°) zeigen. Die Verbindung besitzt im Uebrigen ganz die von dem ersten Darsteller angegebenen Eigenschaften.

Die vorstehende Methode liefert den fraglichen Körper, der nach den früheren Erörterungen vermuthlich die Constitution:

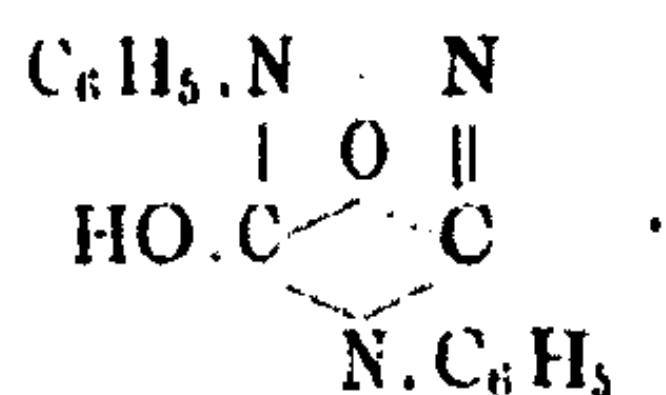


besitzt, bei Ausschluss von Feuchtigkeit und guter Qualität der Phosgenlösung in befriedigender Ausbeute. Dass unserem Präparat die Zusammensetzung $C_{15}H_{13}N_3OS$ gleich dem Marckwald'schen zukommt, wurde schliesslich noch festgestellt durch eine Analyse, sowie die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Landsberger'schen Methode¹⁾ in Aceton als Lösungsmittel.

$C_{15}H_{13}N_3OS$. Ber M 283. Gef. M 285.
» N 14.84. » N 15.17.

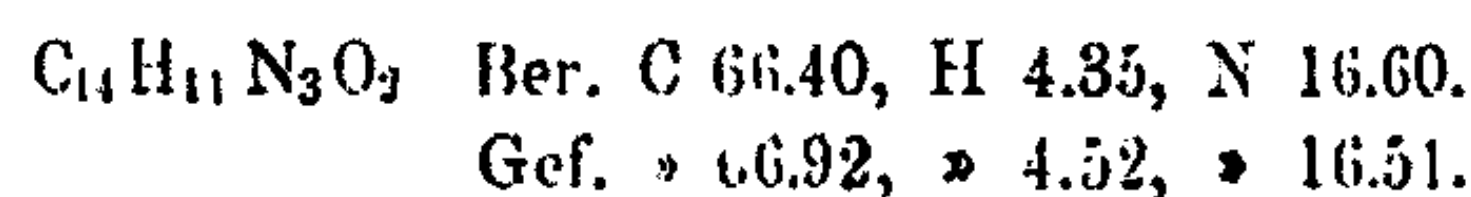
¹⁾ Diese Berichte 31, 458 [1898].

Das vorliegende Triazolderivat giebt bereits bei gelindem Erwärmen mit Kalilauge seinen Schwefel in Form von Methylmercaptan¹⁾ ab, wobei die entsprechende Hydroxylverbindung,



entsteht.

Der Thioäther wurde mit der berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge solange in einer Schale auf dem Wasserbad erwärmt, bis der Mercaptangeruch verschwunden war, und nach dem Erkalten eine geringe, gelbe Ausscheidung abfiltrirt. Das Filtrat enthält jetzt das Kaliumsalz des oben genannten Phenols, welches Letzteres durch Salzsäure in schwach gelblichen, verfilzten Nadeln gefällt wird, die sich gleich schwefelfrei erwiesen. Die neue Verbindung ist eine ausgesprochene Säure, sie wird durch Ammoniak und durch Alkalicarbonat leicht gelöst; umkrystallisirt aus verdünntem Alkohol, bildet sie glänzende, flache Nadeln, die bei 161–162° schmelzen. Basische Eigenschaften sind im Gegensatz zu dem geschwefelten Ausgangsmaterial nicht mehr vorhanden. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Aether, schwer löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser wie in Gasolin.



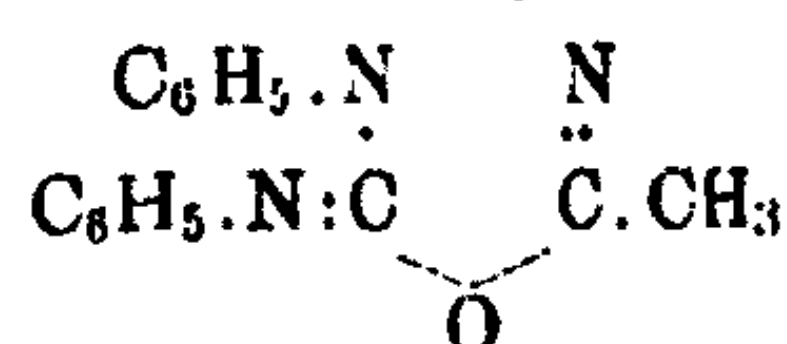
β -Methyläther und Phosgen.

Phosgen wirkt auf den β -Aether in ätherischer Lösung ebenfalls sofort ein; da jedoch durch das bei der Reaction entstehende und sofort ausfallende Chlorhydrat ein grosser Theil der Base der Umsetzung entzogen wird, haben wir zur Bindung der Salzsäure eine entsprechende Menge Pyridin hinzugefügt. Die Reactionsflüssigkeit wurde zur Entfernung des entstandenen Pyridinchlorhydrats mit Wasser durchgeschüttelt und die ätherische Lösung zur Verdunstung gebracht; es blieb ein bald erstarrendes Oel zurück, das sich aus

¹⁾ Der Nachweis der niederen, flüchtigen Mercaptane kann in einfacher Weise durch Bleipapier geführt werden; in Berührung mit den zu untersuchenden Gasen wird dasselbe bei Anwesenheit selbst geringer Mengen Thioalkohol citronengelb (Mercaptid) gefärbt; die Färbung verschwindet an der Luft in kurzer Zeit wieder. Obwohl die geringsten Spuren Mercaptan bekanntlich durch den Geruch sofort wahrzunehmen sind, so kann der vorstehende Nachweis doch erwünscht sein in Fällen, wo sich neben Mercaptan andere intensiv riechende Stoffe bilden, wie bei manchen stickstoffhaltigen Schwefelverbindungen. B.

schüssige Anhydrid durch Aufkochen mit Wasser zerstört war, blieb ein gelbliches Oel in der Flüssigkeit suspendirt, das durch Abkühlen und Schütteln des Gefäßes bald zum Erstarren gebracht werden konnte. Das Product ist schwefelfrei; es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder bei nicht zu concentrirter Lösung in schönen, glasglänzenden, farblosen Säulen und schmilzt bei 75–76°.

Die Verbindung stellt das Phenylmethyloxybiazolon

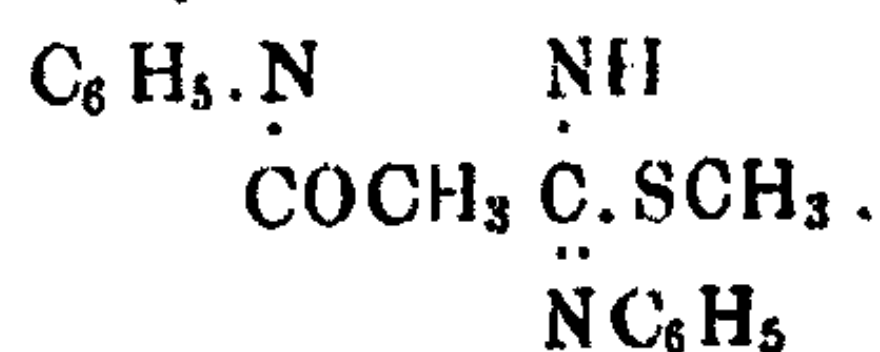


dar.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 71.71, H 5.18, N 16.78.
Gef. 70.99, 5.47, 16.63.

Wie Eingangs erwähnt, ist derselbe Körper bereits früher von M. Freund und Eug. König l. c. auf anderem Wege gefunden worden; ein zum Vergleich nach den Angaben der gen. Forscher aus Acetylphenylhydrazin und Isocyanphenylchlorid bereitetes Präparat lieferte dieselben schönen Krystalle, nachdem das Rohproduct in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gereinigt worden war.

II. Der β -Methyläther reagirt im Gegensatz zu dem Isomeren mit Essigsäureanhydrid ziemlich träge, jedoch findet thatsächlich auch hier eine Einwirkung statt, ohne dass Wärmezufuhr erforderlich ist. Bei etwa halbstündigem Stehen des Gemisches hatte sich die Acetylverbindung des β -Methyläthers,



gebildet; schneller erhält man dieselbe, wenn man einige Minuten zum Sieden erhitzt. Das in bekannter Weise isolirte Acetylderivat wurde behufs Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weiße Nadeln. Schmp. 139–140°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Chloroform, bedeutend schwerer in Benzol und sehr schwer in Aether und Gasolin. Die Verbindung besitzt noch schwach basische Natur; durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Methylmercaptan abgespalten.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$. Ber. C 64.21, H 5.76, N 14.05, S 10.70.
Gef. 64.28, 5.99, 14.03, 10.84.

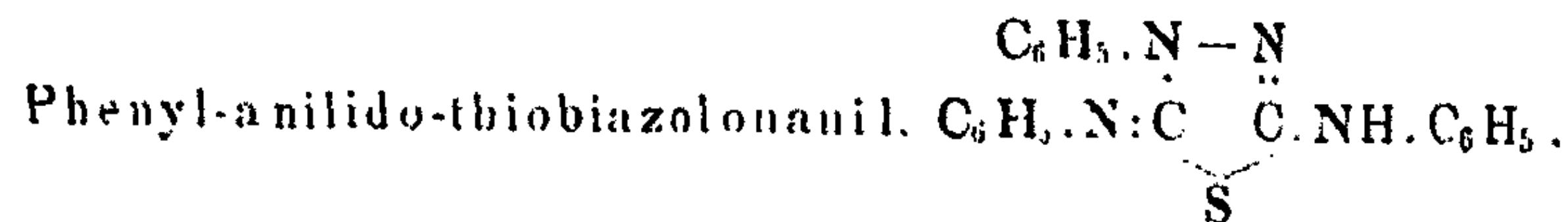
Einwirkung von Phenylsenföl.

I. Der α -Methyläther setzt sich in alkoholischer Lösung bereits bei Zimmertemperatur mit Phenylsenföl um, wobei der Geruch nach Methylmercaptan bemerkbar wird; bringt man den Thioäther mit dem Senföl direct zusammen, so geht die Reaction unter lebhafter

Wärmeentwicklung und Aufsteigen von Gasblasen (Mercaptan) vor sich. Das Reactionsproduct fällt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln aus, die bei 155—156° schmelzen und von den gebräuchlichen organischen Solventien mit Ausnahme von Gasolin leicht aufgenommen werden.

$C_{20}H_{16}N_4S$. Ber. S 9.30. Gef. S 9.46.

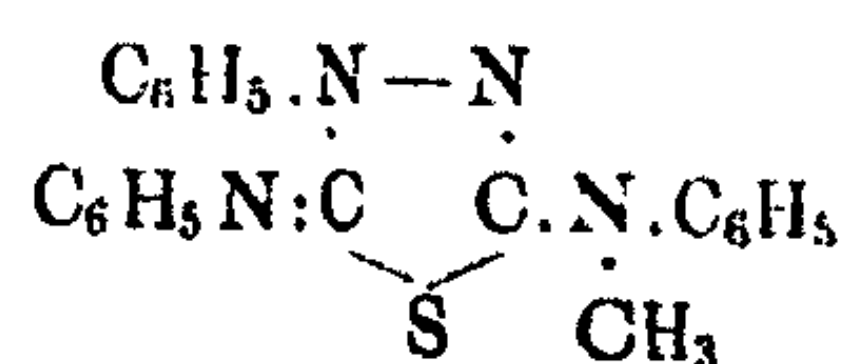
Dem ganzen Verhalten der Verbindung nach liegt das zuerst von Freund und König (l. c.) aus 1.4-Diphenylthiosemicarbazid und Isocyanphenylchlorid erhaltene



vor.

Das auf letztgenanntem Wege dargestellte Product unterschied sich von dem unsrigen nur durch die gelbe Färbung seines Chlorhydrats, die übrigens auf einer geringen Verunreinigung beruhen dürfte; der Schmelzpunkt war in beiden Fällen derselbe, ferner konnte auch das von Freund und König beschriebene Nitrosamin aus unserem Präparat gewonnen werden.

Es verdient noch erwähnt zu werden, dass das in Frage stehende Thiobiazol sich relativ leicht methylieren lässt, weshalb wir anfangs eine Thiolverbindung in ihm vermutheten. Die Methylverbindung, der die Formel

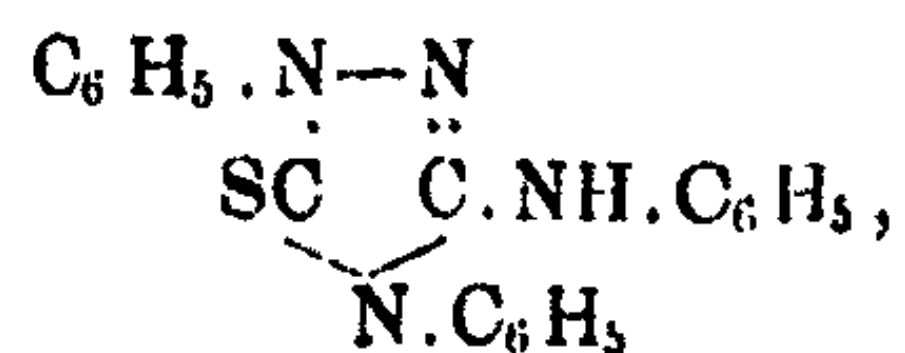


zugeschrieben werden muss, entsteht durch kurzes Erwärmen in alkoholischem Kali mit Jodmethyl; sie besitzt die Basicität des Ausgangsproductes, bildet aber kein Nitrosamin, ein Zeichen, dass der Imidwasserstoff durch Alkyl ersetzt ist. Aus Alkohol krystallisirt das Methylderivat in farblosen, dicken Nadeln oder Säulchen, deren Schmelzpunkt bei 143—144° liegt; von Alkohol wird es in der Kälte ziemlich wenig gelöst, reichlich dagegen in der Wärme; es ist ferner leicht löslich in Aether und Benzol; schwer in Gasolin.

$C_{21}H_{18}N_4S$. Ber. N 15.61. Gef. N 15.61.

II. Um den β -Methyläther mit Phenylsenföl in Reaction zu bringen, ist Wärmezufuhr erforderlich. In siedender alkoholischer Lösung wirken die Componenten ebenfalls unter Abspaltung von Methylmercaptan ein; das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf vorsichtigen Zusatz von Wasser in rosafarbenen Nadeln gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildet der Körper nahezu farblose, weiche, seidenglänzende Nadeln, die bei 179° schmelzen. In Benzol und Alkohol in der

Wärme leicht löslich, sehr leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Aether und sehr schwer in Gasolin. Die Verbindung besitzt dieselbe procentische Zusammensetzung wie das eben beschriebene Biazol-derivat, sie ist also mit letzterem isomer und dürfte deshalb, wie früher angedeutet, ein Thiotriazolonderivat der Form,



sein.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$. Ber. N 16.28. Gef. N 16.30.

Von dem Isomeren unterscheidet sich die vorliegende Verbindung in chemischer Hinsicht durch das Fehlen der Basicität sowie durch ihr Verhalten gegen Quecksilberoxyd; während das Metalloxyd in der siedenden alkoholischen Lösung des Thiobiazolons unverändert bleibt, wird es hier bald geschwärzt, ohne dass es allerdings vorerst gelungen wäre, des entschwefelten Körpers in reiner Form habhaft zu werden. — Durch Behandeln der alkalisch alkoholischen Lösung mit Jodmethyl erhält man ein Methylderivat, das aus Alkohol in glasglänzenden, bei 112–113° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

48. E. Buchner und C. von der Heide:

Eine neue Condensation des Diazoessigsäureesters.

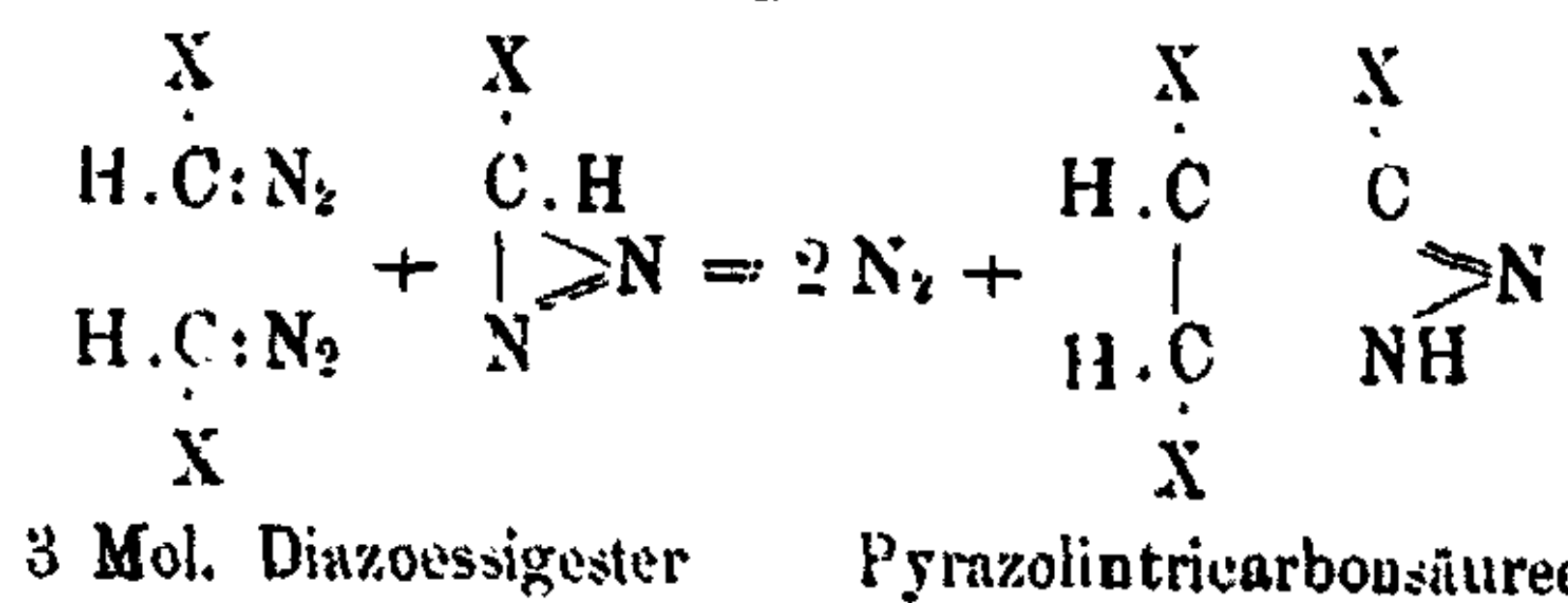
[Aus dem chemischen Laboratorium der Landwirthsch. Hochschule in Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. von der Heide.)

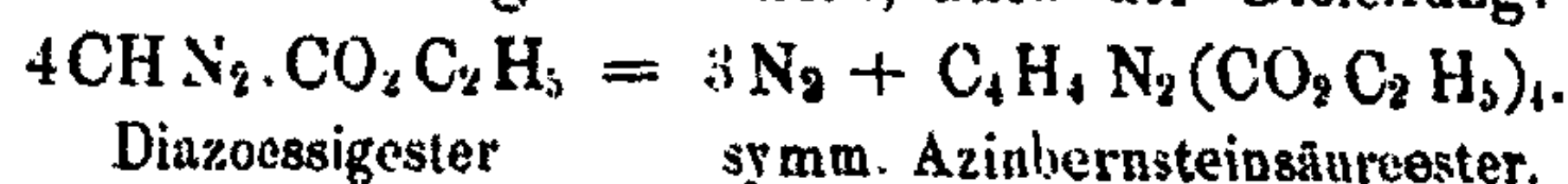
In der Absicht, v. Baeyer's Caronsäure synthetisch mittels Diazoessigester herzustellen, liessen wir letztere Verbindung im kochenden Wasserbad auf β - resp. *gem*-Dimethylacrylsäureäthylester einwirken, um durch Addition in der bekannten Weise zu einem Pyrazolinderivat und hierauf unter Stickstoff-Abspaltung zu einem Trimethylenabkömmling zu gelangen. Wir gewannen auf diese Weise in der That einen krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körper vom Schmp. 98°, erhielten aber merkwürdigerweise schliesslich den Dimethylacrylsäureester unverändert zurück. Das Product erwies sich als identisch mit einer krystallisirten Verbindung, die der eine von uns mit Wilhelm Kurtz¹⁾ und mit Wilhelm Braren in geringster, die genaue Untersuchung ansschliessender Menge entstehend schon früher beobachtet hatte, einerseits bei der Darstellung bezw. bei der Fractionirung von Diazoessigester, andererseits auch bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol.

¹⁾ Kieler Inauguraldissertation, Tübingen (Laupp) 1896, S. 13.

Wir haben deshalb mit Erfolg versucht, den Körper durch Erhitzen von Diazoessigester mit Paraffin vom Siedepunkt des Dimethylacrylsäureesters (149–155°) und schliesslich durch andauerndes Erhitzen von reinem Diazoessigester ohne Zusatz auf dem Wasserbad zu erhalten. Wie durch Ueberführung des Körpers in Pyrazol festgestellt ist, repräsentirt er den noch unbekanntem Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäureäthylester, der durch Zusammentreten von 3 Molekeln Diazoessigester unter Abspaltung von 4 Atomen Stickstoff entstanden ist nach der Gleichung¹⁾:



Nach Angabe von Curtius und Jay²⁾ zerfällt Diazoessigester bei einer Temperatur von 130–135° in der Weise, dass 4 Molekel Ester 6 Atome Stickstoff abspalten und sog. symmetrischer Azinbernsteinsäureester gebildet wird, nach der Gleichung:



Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob der nur als Oel beschriebene Azinbernsteinsäureester vielleicht nichts anderes ist als unreinigter Pyrazolintricarbonsäureester; eine derartige Vermuthung ist aber auszuschliessen, weil der symm. Azinbernsteinsäuremethylester nach Curtius und Jay³⁾ beim Erhitzen auf 150° in Stickstoff und Fumarsäuredimethylester (Schmp. 102°) zerfällt, während der Pyrazolintricarbonsäuremethylester unter Stickstoffabspaltung Trimethyltricarbonsäuremethylester (Schmp. 59°) liefert⁴⁾. Ueberdies erhielt auch der Eine von uns gemeinsam mit W. Kurtz⁵⁾ beim Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester mit Benzol unter gewissen Bedingungen als Nebenproduct regelmässig kleine Mengen von Fumarsäuredimethylester (Schmp. 103–104°), der zur weiteren Identificirung in das zugehörige Fumaramid übergeführt wurde (krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, flachen Prismen, die sich bei 265–270° zersetzen, ohne eigentlich zu schmelzen, und in sodaalkalischer Lösung Permanganat momentan entfärben; der Stickstoffgehalt entsprach der Theorie).

¹⁾ Durch X sei die Carbäthoxylgruppe, CO₂C₂H₅, bezeichnet.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 39, 55 [1889]. ³⁾ ebenda S. 58.

⁴⁾ Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 278, 229 [1893]: 284, 221 [1895].

⁵⁾ S. dessen Inaugural-Dissertation, S. 12.

0.1070 g Subst.: 22.4 ccm N (14°, 766 mm).

$C_4H_6O_2N_2$. Ber. N 24.56. Gef. N 24.82.

Auch hier kann die Bildung des Fumarsäureesters nur auf dem Wege über zuerst entstandenen Azinbernsteinsäureester erfolgt sein.

Es vermag demnach der Diazoessigester sich bei verschiedener Temperatur nach zweierlei Art unter theilweiser Stickstoff-Abspaltung zu condensiren. Dass in dem einem Falle unter Zusammentreten von 2 Radicalen $(CH.CO_2C_2H_5)^{\cdot}$ mit einem unveränderten Diazoessigester ein Pyrazolinderivat entsteht, beweist von Neuem die Neigung zur Bildung von heterocyclischen Fünfringen.

Pyrazolin-3.4.5-tricarbonsäureäthylester.

$C_3H_3N_2(CO_2C_2H_5)_3$.

100 g Diazoessigester werden mit 30 g *gem*-Dimethylacrylsäureester 2 Stunden im kochenden Wasserbad unter Rückflusskühlung erhitzt, hierauf im Vacuum der Dimethylacrylsäureester und unveränderte Diazoverbindung abdestillirt (bis 80° bei 20 mm Druck) und das Destillat noch 2 Mal dem gleichen Verfahren unterworfen. Die vereinigten Rückstände erstarren von selbst oder auf Aussaat. Man saugt von einer geringen Menge braunen Oeles ab und krystallisirt aus kochendem Sprit um. Kleine, farblose Nadeln, schwer löslich in Wasser, leichter in Aether; wird von soda-alkalischer Permanganat-Lösung sofort entfärbt. Schmp. 98—99°.

0.2001 g Subst.: 0.3684 g CO_2 , 0.1144 g H_2O . — 0.1642 g Subst.: 0.3030 g CO_2 , 0.0988 g H_2O . — 0.3865 g Subst.: 32.6 ccm N (15°, 764 mm). — 0.1530 g Subst.: 13.1 ccm N (12°, 766 mm).

$C_{12}H_{13}O_6N_2$. Ber. C 50.30, H 6.35, N 9.81.

I. II. I. II. I. II.

Gef. C) » 50.21, 50.32, » 6.41, 6.74, » 9.98, 10.29.

Die Ausbeute an Pyrazolintricarbonsäureester beträgt nach diesem Verfahren aus 100 g Diazoverbindung 45 g, woraus etwa 10 g Pyrazol zu erhalten sind, sodass die Methode für Darstellung dieser Verbindung in Betracht kommt. Bei einem vorläufigen Versuch wurden ferner durch Erhitzen von 10 g Diazoessigsäureäthylester für sich auf dem Wasserbade mit Rückfluss 3.7 g Pyrazolinester gewonnen.

Pyrazol-3.4.5-tricarbonsäureäthylester.

$C_3HN_2(CO_2C_2H_5)_3 \cdot 2H_2O$.

Der Pyrazolinester wurde nach dem bekannten Verfahren durch Zusatz von 1 Mol. Gew. Brom in Chloroformlösung unter Bromwasserstoff-Entwicklung glatt in den noch unbekanntem Pyrazoltri-

¹ Die Elementaranalyse II wurde von Dr. W. Kurtz ausgeführt, mit beim Erhitzen von Diazoessigester und Benzol erhaltenem Material, die Stickstoffbestimmung II von Dr. W. Braren mit Substanz, die bei der Darstellung von Diazoessigester gewonnen wurde.

carbonsäureäthylester übergeführt. Aus siedendem Wasser erhält man 3—4 cm lange, farblose Prismen, die gegen soda-alkalisches Permanganat beständig sind. Schmp. 71°. Sie verlieren das Krystallwasser schon im Vacuum über Schwefelsäure, wobei sich der Schmelzpunkt auf 91° erhöht.

0.6756 g Sbst. verloren beim Trocknen 0.0750 g.

$C_{12}H_{16}O_6N_2 \cdot 2H_2O$. Ber. H_2O 11.25. Gef. H_2O 11.10.

0.2817 g Sbst.: 0.5215 g CO_2 , 0.1428 g H_2O . — 0.3484 g Sbst.: 30.0 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{12}H_{16}O_6N_2$. Ber. C 50.66, H 5.69, N 9.88.

Gef. » 50.49, » 5.69, » 9.96.

Pyrazol-3.4.5-tricarbonsäure, $C_3HN_2(CO_2H)_3$.

Der Ester wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift, die ausfallende Säure aus Wasser umkrystallisirt und zur Analyse bei 130° getrocknet. Der Zersetzungspunkt lag, wie erwartet, bei 233°.

0.2520 g Sbst.: 0.3315 g CO_2 , 0.0460 g H_2O .

$C_6H_4O_6N_2$. Ber. C 35.98, H 2.02.

Gef. » 35.88, » 2.05.

Pyrazol, $C_3H_4N_2$.

Aus der Tricarbonsäure durch Erhitzen auf 230—240° erhalten und aus Ligroin umkrystallisirt; farblose Prismen, mit dem charakteristischen Geruch nach Pyridin. Schmp. 69°.

0.1455 g Sbst.: 51.4 ccm N (18°, 766 mm).

$C_3H_4N_2$. Ber. N 41.22. Gef. N 41.36

49. M. Henze: Ueber ein Vorkommen freier Asparaginsäure im thierischen Organismus.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Seit der ersten Beobachtung (Troschel's¹⁾ an *Doleum galea* sind eine ganze Reihe von Meeresschnecken bekannt geworden, welche ein sauer reagirendes Secret secerniren. Namentlich haben Pauceri und de Luca²⁾ mehrere Arten als Säure producirend beschrieben, bei denen sie die betreffende Säure allgemein für Schwefelsäure hielten. Bei *Doleum galea* ist dies auch thatsächlich der Fall. Wir wissen, dass dieses Thier ein aus der sogenannten Mitteldarmdrüse stammendes Secret ausspritzt, welches neben etwas Salzsäure ca. 2.18—4.25 pCt. Schwefelsäure enthält. Schönlein³⁾ hat nun in einer

¹⁾ Ann. d. Chem. 93, 614 u. Journ. für prakt. Chem. 63, 170.

²⁾ Compt. R. 65, 577 u. 712. ³⁾ Zeitschr. für Biologie 36, 523.

darauf gerichteten Untersuchung erkannt, dass wir es keineswegs stets mit einer Absonderung von Schwefelsäure zu thun haben. So erkannte er z. B. in der von Tritonium nodosum, dem sogen. Tritonahorn, producirten Säure eine krystallinische organische Verbindung. Er selbst vermuthete bereits in derselben Asparaginsäure und schloss dies aus dem Aussehen eines Kupfersalzes, welches die betreffende Substanz gab. Die angestellten Untersuchungen die z. Th. in Drechsel's Laboratorium ausgeführt wurden, haben jedoch den Beweis nicht erbringen können.

War nun die chemische Identificirung der secernirten Säure an und für sich interessant, so wäre die Auffindung der Asparaginsäure in solchen immerhin beträchtlichen Mengen im thierischen Organismus von doppeltem Interesse gewesen. Obwohl die Asparaginsäure mehrfach als Spaltungsproduct bei der Einwirkung chemischer Agentien aus Eiweisskörper erhalten worden ist, so hat man sie im thierischen Organismus überhaupt noch nicht aufgefunden. Nur bei der künstlichen Pankreasverdauung wurde sie in verschwindend kleiner Menge nachgewiesen.

Diese Gründe veranlassten die folgende erneute Untersuchung, und ich bin insbesondere Hrn. Cavaliere Dr. Lo. Bianco für die Mühe, die er sich gegeben hat mir das nöthige Material zu verschaffen, zu Dank verpflichtet. Die Thiere sind leider im Golf von Neapel selten. Ich hatte im Ganzen 8 Stück zur Verfügung. Gleichzeitig danke ich Hrn. Baron von Uexküll und Hrn. Dr. Cohnheim aufs herzlichste für ihre freundlichen Rathschläge.

Ueber die Gewinnung des Secrets selbst fasse ich mich so kurz wie möglich, indem ich auf die sehr ausführliche Beschreibung Schönlein's verweise. Nur einige orientirende Bemerkungen und nachträgliche Beobachtungen seien mir gestattet.

Das Secret wird von einem Drüsenpaar producirt, von denen ein jedes aus zwei Theilen besteht: einem vorderen alkalisch reagirenden Theil und einem rückwärtsgelegenen, stark sauer reagirenden Theil. Der letztere liefert bei der Reizung das betreffende Secret, während der erstere, wie schon Schönlein erwähnt, selbst bei starker tetanischer Reizung nichts secernirt. Bei fast allen Thieren wurde zunächst versucht, dieselben zum freiwilligen Absondern des Secrets zu veranlassen. Schönlein führte an, dass meist nur wenige Tropfen desselben eben zur Rüsselöffnung herausquellen. Von den acht Thieren zeigten überhaupt nur drei den Rüssel und sonderten in der erwähnten Weise eine kleine Portion saurer Flüssigkeit ab, mit der, wie unten erwähnt, einige Versuche für sich gemacht wurden. Sie betasteten dabei ein untergehaltenes Glasschälchen aufgeregt mit dem Rüssel. Bei einem der Thiere wurde der hervorgesteckte Rüssel mit der Pincette gefasst, indem das Thier gleichzeitig von einem Ge-

helfen am Zurückziehen in das Gehäuse gehindert wurde. In den Rüssel wurde ein Katheter eingebunden, dieses mit einer Blase aus feinem Gummi verschlossen, und das Thier wieder in das Aquarium gesetzt. Bei dieser Manipulation spritzte das Thier eine saure Flüssigkeit wohl $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ m weit weg. Man könnte daraus vielleicht auf einen zur Vertheidigung dienenden Zweck des Secrets schliessen. Nach einigen Tagen fand sich in dem Katheter nur eine sehr geringe Menge saurerer Flüssigkeit.

Nachdem so die Bemühungen fehlgeschlagen waren, die Thiere zur freiwilligen Absonderung grösserer Mengen des Secrets zu bringen, und da ausserdem das zur Verfügung stehende Material kostbar war, wurden die Schnecken durch vorsichtiges Aufbrechen des Gehäuses (vergl. Schönlein) herausgenommen. Wenn es auch bei einiger Vorsicht gelingt, die Thiere ohne vorherige Injection muskellähmender Gifte heraus zu präpariren, erleichtert es doch bei Weitem die Arbeit, wenn man den Tonus beseitigt. Pelletierin-Injectionen erwiesen sich als äusserst wirksam, sodass das zur weiteren Muskeler schlaffung empfohlene Erwärmen des Thieres auf ca. 30° kaum nothwendig erschien. Am Rüssel beginnend, schneidet man das Thier auf und legt somit die Drüsen bloss.

Die beiden sauer reagirenden Drüsenhälften wurden zuerst, wie dies Schönlein gemacht hat, elektrisch gereizt, später aber sofort mit einem Platinspatel behutsam ausgedrückt, da sich das Secret hierbei ebenso rein erhalten liess. Die ablaufende Flüssigkeit beginnt sich fast augenblicklich zu trüben und Krystalle abzuschneiden. Die höchst merkwürdige, gleichzeitig beim Drücken der Drüse auftretende Kohlensäure-Entwicklung¹⁾ habe ich deutlich beobachten können.

Das auf diese Weise von 5 Thieren erhaltene Secret wurde in heissem Wasser gelöst, aufgeköcht, und die abgeschiedenen Flöckchen, z. Th. jedenfalls coagulirtes Eiweiss, z. Th. keine Partikel der Drüse, wurden durch sorgfältiges, wiederholtes Filtriren entfernt. Nach etlichen Vorversuchen wurde die heisse Flüssigkeit mit Kupferacetat versetzt. Sie nimmt eine tiefblaue Farbe an, und nach einigem Stehen beginnt die Abscheidung von hellblauen, undentlichen, krystallinischen Flocken. Nachdem keine Vermehrung derselben mehr eintrat, wurde abgesaugt und das nur schwach grünlich gefärbte Filtrat zur weiteren Untersuchung bei Seite gestellt.

Das Kupfersalz ist äussert schwer löslich in Wasser und lässt sich unter Zusatz von etwas Essigsäure gut umkrystallisiren.

¹⁾ Es sei bemerkt, dass man diese Kohlensäure-Entwicklung früher einer durch die vermeintliche Schwefelsäure hervorgerufenen Zersetzung von kohlensaurem Calcium zuschrieb. Die krystallisirende organische Substanz hielt man für kohlensaures Calcium.

Schon nach einmaliger Krystallisation erhielt ich auf diese Weise sehr schöne blaue Nadelchen, die grosse Aehnlichkeit mit einem Vergleichspräparate von asparaginsaurem Kupfer zeigten. Das Salz wurde in einer grossen Quantität Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Auch ich machte dabei die unangenehme Beobachtung, die Drechsel in Schönlein's Arbeit angiebt, dass sich das Kupfersulfid colloïdal abscheider. Setzt man aber etwas Bleioxyd zu und erwärmt während des Einleitens auf dem Wasserbad, so setzt sich das ausgefällte Kupfersulfid zu Boden, und die überstehende Flüssigkeit lässt sich klar abfiltriren.

Das Filtrat beginnt nach dem Einengen zu krystallisiren. Die erhaltene Krystallmasse wird einige Male aus dem kochenden Wasser umkrystallisirt. So erhält man schliesslich kleine rechteckige Täfelchen. Unter dem Mikroskop schienen sie völlig einheitlich, waren doppelt brechend, unlöslich in Alkohol und verbrannten ohne Rückstand auf dem Platinblech. Im Schmelzpunktröhrchen zersetzten sie sich langsam etwa zwischen 240–300°. Stimmt schon diese Eigenschaften alle auf die Asparaginsäure, so bewies dies engültig die Analyse.

0.1812 g Sbst.: 0.2394 g CO₂, 0.0890 g H₂O. — 0.1788 g Sbst.: 17 cem N (17°, 744 mm).

C₄H₇O₄N. Ber. C 36.1, H 5.2, N 10.5.
Gef. » 36.0, » 5.4, » 10.9.

Zur weiteren Bestätigung wurde auch das Kupfersalz analysirt. Dasselbe wurde zu diesem Zwecke aus der gereinigten Säure durch Kochen mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd dargestellt, damit man sicher sei, nicht etwa saures Salz mit zu bekommen. Da die Angaben über die Temperatur, bei denen man asparaginsaures Kupfer völlig wasserfrei erhält, sehr von einander abweichen¹⁾, so habe ich das Salz bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator gelassen. Die erhaltene Zahl stimmt so sehr gut auf das wasserhaltige Salz mit dem allgemein angenommenen Gehalt von 4½ Mol. Krystallwasser.

0.3365 g Sbst.: 0.1096 g CuO = 0.0875 g Cu.

C₄H₅O₄NCu + 4½ aq. Ber. Cu 22.9. Gef. Cu 23.0.

Eine qualitative Prüfung zeigte ferner, dass die Säure, die zu dem Zwecke in ganz verdünnter Salzsäure gelöst war, optisch activ und zwar linksdrehend war.

War somit die Anwesenheit der Asparaginsäure zweifellos festgestellt, so wandte ich mich nunmehr zur Untersuchung der von der ersten Fällung des Kupfersalzes gebliebenen Mutterlauge. Durch Schwefelwasserstoff wurde zunächst die geringe Menge von Kupfer

¹⁾ Cf. Gaethgens: Zeitschr. für physiolog. Chem. 1, 302, 308. Die daselbst angeführte Originalliteratur stand mir in Neapel leider nicht zu Gebote.

gefällt, worauf sich beim starken Einengen auf dem Wasserbad noch einige Kryställchen von Asparaginsäure abschieden. Als auch bei weiterem Eindampfen keine Abscheidung mehr zu beobachten war, wurde die dickliche Flüssigkeit mit 96 procentigem Alkohol in grossem Ueberschuss versetzt, worauf eine geringe Trübung, die sich als Schmiere zu Boden setzte, eintrat. Sie gab die Biuret-Reaction. Das Filtrat wurde, ohne dass irgend eine Ausscheidung zu beobachten gewesen wäre, bis auf ein kleines Volumen eingeeengt und damit die folgenden Reactionen vorgenommen.

Die Biuretreaction trat sehr intensiv ein. Die Färbung war dabei rein roth. Die Flüssigkeit zeigte weiter die Xanthoproteinreaction und lieferte die Millon'sche Probe. Phosphorwolframsäure und Quecksilberchlorid gaben Fällungen, Salpetersäure oder Ferrocyankalium auch bei Essigsäurezusatz dagegen nicht.

Die Löslichkeit in Alkohol, sowie die angeführten Reactionen deuteten allesamt auf die Anwesenheit eines peptonartigen Körpers. Um die Gegenwart eines solchen sicher zu stellen, behandelte ich nunmehr das Secret von zwei frischen Drüsen wie folgt.

Die klarfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Soda¹⁾ neutralisirt und eben mit Essigsäure angesäuert. Beim Aufkochen schied sich eine verhältnissmässig recht geringe Menge coagulirten Eiweisses ab. Nach erfolgter Sättigung des Filtrats mit Ammoniumsulfat in Substanz gab die abfiltrirte Flüssigkeit, mit viel Natronlauge und etwas Kupfersulfat versetzt, die rein rothe, für Peptone charakteristische Biuretreaction.

Schönlein ist der Meinung, dass die frisch aus der Drüse abgesonderte Flüssigkeit die organische Säure nicht bereits als solche enthalte, sondern dass das Secret erst nachträglich einen Zerfall erleide; mit anderen Worten dürfe auch in der Drüse kein Vorrath an Asparaginsäure aufgespeichert sein. Er folgert dies, wie mir scheint, hauptsächlich daraus, dass er anführt, die Krystallisation der organischen Säure erfolge erst nach ca. 30 Minuten (S. 543). Soweit ich beobachten konnte, trat dieselbe fast augenblicklich ein. Auch die folgenden Versuche dürften gegen Schönlein's Ansicht sprechen.

Eine dem lebenden Thiere entnommene sanere Drüse wurde sofort in siedendes Wasser geworfen, damit eventuelle Enzymwirkung (vergl. unten) ausgeschlossen werde. Nach einiger Zeit wurde die Drüse

¹⁾ Bei genauer Neutralisation trat dabei eine flockige Trübung ein, die beim Ansäuern verschwand. Ammoniak wirkte ebenso. Da ein derartiges Verhalten unter den Eiweisskörpern für Histone charakteristisch ist, so wurde der Niederschlag gesammelt, lieferte aber keine Biuretreaction. Die Vermuthung, dass die Fällung von einem anorganischen Salze des Seewassers herrührte, liegt sehr nahe.

im Wasser ausgepresst und die Lösung untersucht. Sie gab sowohl mit Kupferacetat asparaginsaures Kupfer, als auch nach der Sättigung mit Ammoniumsulfat die Peptonreaction. Eine andere frische Drüse wurde in absoluten Alkohol gegeben und, nachdem sie einige Zeit darin gelegen hatte, unter dem Mikroskop betrachtet. Da Asparaginsäure unlöslich in Alkohol ist, so durfte man erwarten, dass dadurch die Säure innerhalb der Drüse ausgefällt werde. Unter dem Mikroskop zeigten sich denn auch massenhaft krystallinische Körnchen, die auf Zusatz von etwas Sodalösung unter Gasentwicklung verschwanden. Sehr ausschlaggebend scheint mir auch folgende Beobachtung. In einer allerdings kleinen Menge vom Thiere selbst entleerten Secrets liess sich Asparaginsäure deutlich nachweisen, dagegen gab dasselbe keine Spur einer Biuretreaction. Fände nun die Spaltung, sagen wir, in Asparaginsäure und Pepton unter eventuell gleichzeitig verlaufender Kohlensäureentwicklung erst ausserhalb der Drüse statt, wie Schönlein meint, so müsste sich doch auch im selbstthätig abgesonderten Secret Pepton finden lassen.

Allem Anschein nach treten also Asparaginsäure und, was ebenfalls sehr auffällig ist, Pepton in der Drüse nebeneinander auf. Beides sind Spaltungsproducte des Eiweisses. Was liegt also näher als die Vermuthung, dass man es mit dem Zerfall eines Eiweisskörpers zu thun habe, der etwa unter der Wirkung eines Enzyms in der Drüse selbst vor sich geht. So weit die angeführten Versuche hierin entscheidend sein können, hat sich die Gegenwart eines Enzyms bisher nicht nachweisen lassen. Es wurden unter Zusatz von etwas Seewasser fein mit Quarzsand verrieben:

- a) eine frische saure Drüse,
- b) eine mit der saueren Drüse in directer Verbindung stehende alkalische Drüse, die, wie gesagt, zwar kein Secret liefert, aber doch wohl der Träger des Enzyms sein konnte,
- c) eine saure und eine alkalische Drüse zusammen.

Nach einigem Stehen werden die einzelnen Flüssigkeiten centrifugirt, filtrirt und zu jeder Portion eine Flocke Fibrin gegeben. Bei einer zweiten Versuchsreihe bekam jedes Gläschen ausserdem noch von einem Seestern¹⁾ ein paar Saugfüsschen und ein Stück der Rücken- decke, damit eventuell daran eine Verdauungswirkung constatirt werden könnte. In keinem Falle konnte eine solche nachgewiesen werden. Die Proben blieben mehrere Tage unter Chloroformzusatz stehen.

Da sich zufällig noch eine kleine Quantität des vom lebenden Thiere freiwillig abgesonderten Secrets erhalten liess, so wurde auch

¹⁾ Es war beobachtet worden, dass ein im Aquarium gehaltenes Thier auf einen Seestern gekrochen war, der ihm offenbar als Nahrung diente. Er war bereits ganz weich geworden und begann zu zerfallen.

damit ein Verdauungsversuch gemacht. Derselbe fiel ebenso negativ aus. Man hat es also auch scheinbar nicht mit einem Zymogen zu thun, welches mit dem Secret secernirt, etwa erst ausserhalb der Drüse seine enzymatische Wirkung entfaltet.

Eines darf man wohl noch aus den letzten Beobachtungen schliessen: dass nämlich weder die Drüse noch deren Secret zur Verdauung dienen. Wir haben es offenbar nicht mit einer Verdauungsdrüse zu thun. Es ist hier nicht der Ort, über ihren eigentlichen Zweck zu entscheiden; dies bedarf der Arbeit eines Fachmannes. Nur eine Bemerkung möchte ich noch machen. Es ist auffällig, wie viel leichter Asparaginsäure im Meerwasser löslich ist. Ich fand nachträglich eine Notiz von Schiff (B. 17, 2930) der angiebt, dass Asparaginsäure in bedeutend grösseren Mengen von Chlornatrium oder Chlorkalium enthaltendem Wasser gelöst wird. Vielleicht dient die secernirte Asparaginsäure, die unter Meerwasser leichter in Lösung bleibt, wenigstens zum Theil auch mit zur Zersetzung der Kalkschalen anderer Seethiere, wozu gewisse Schnecken wie man sicher weiss, z. B. Schwefelsäure, benutzen.

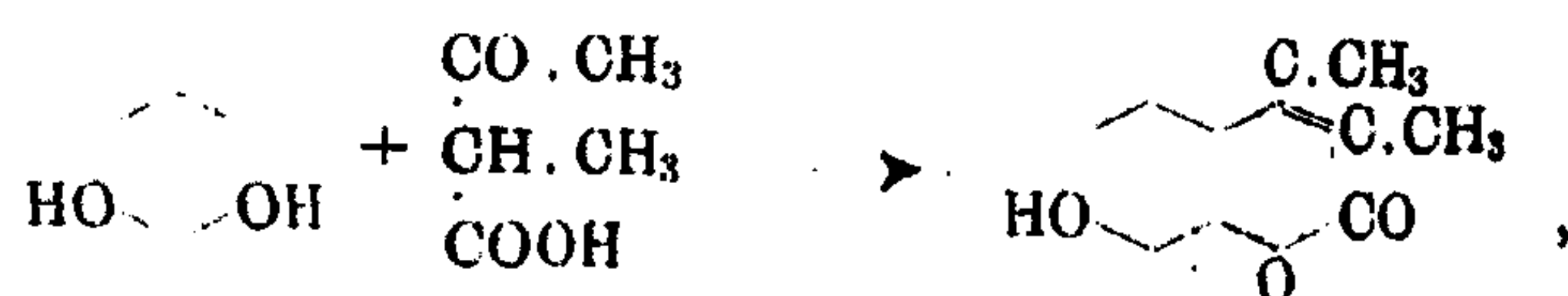
Zoologische Station, Neapel, Januar 1901, und I. Chemisches Universitätslaboratorium, Leipzig.

50. H. v. Pechmann und Erwin Hanke: Ueber Cumarine aus Phenolen und negativ substituirten Acetessigestern. (Studien über Cumarine. V. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

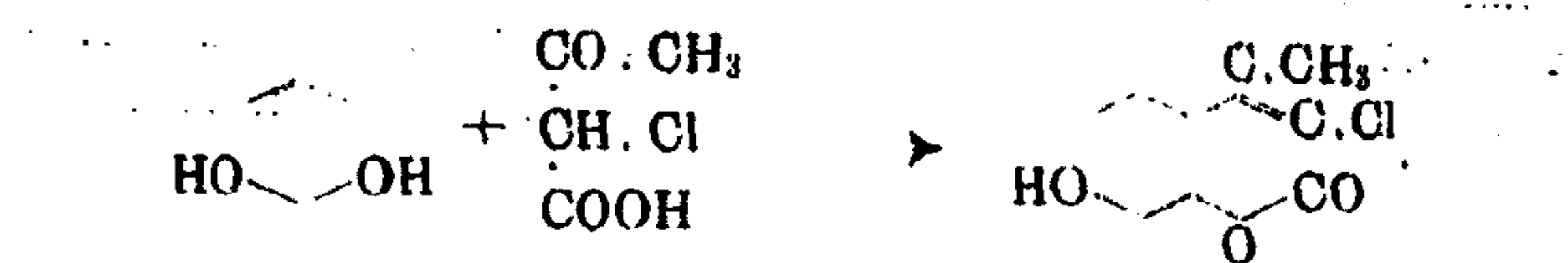
(Eingegangen am 30. Januar.)

Während substituirte Acetessigestere, an deren α -Kohlenstoffatom ein positiver Substituent haftet, z. B. Methylacetessigestere, mit Resorcin und anderen Phenolen glatt zu $\alpha\beta$ -substituirten Oxycumarinen condensirt werden können, z. B.



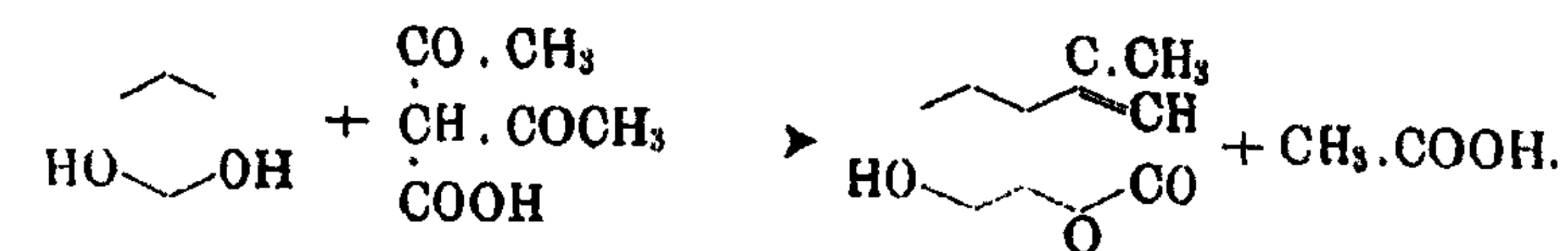
zeigen negativ substituirte Acetessigestere theils ein ähnliches, theils ein abweichendes Verhalten.

Ein ähnliches Verhalten legen die α -Halogenderivate des Acetessigesters an den Tag, indem sie α -Halogen- β -methylcumarine liefern, z. B.



Diese Reaction wurde an den Verbindungen aus α -Chloracetessigester mit Resorcin, Orcin und Pyrogalloll studirt.

Ein abweichendes Verhalten zeigen dagegen substituirte Acetessigester, welche in der α -Stellung ein organisches Acyl enthalten. Diese liefern nicht die entsprechenden α -acylirten Cumarine, sondern unter Abspaltung eines Acyls die nämlichen Cumarine, welche aus dem nicht substituirten Ketoester entstehen, z. B.



Aus Diacetessigester und Resorcin erhält man auf diesem Weg das bekannte β -Methylumbelliferon. Bei Benzoylacetessigester sind zwei Fälle möglich, indem unter Abspaltung von Benzoyl β -Methylumbelliferon, von Acetyl dagegen β -Phenylumbelliferon entstehen muss. Wir haben gefunden, dass ausschliesslich letztere Reaction stattfindet. Acetylmalonsäureester giebt, wie wir im Einverständniss mit Hrn. E. v. Krafft, von dem die Beobachtung herrührt, mittheilen, unter Abspaltung der Carboxylgruppe β -Methylumbelliferon. Hierher gehört auch die Angabe von Held¹⁾, dass Cyanacetessigester und Resorcin unter Austritt der Cyangruppe β -Methylumbelliferon liefern.

Diese Reaction ist insofern beachtenswerth, als die Cyangruppe dabei nicht die Rolle eines Halogens sondern eines organischen Acyls spielt.

Ueber den Mechanismus der Cumarinsynthese aus β -Ketosäureestern und Phenolen, speciell über die Frage, ob der Ester in der Keto- oder Enol-Form reagirt, kann aus den vorliegenden Beobachtungen keine definitive Entscheidung getroffen werden.

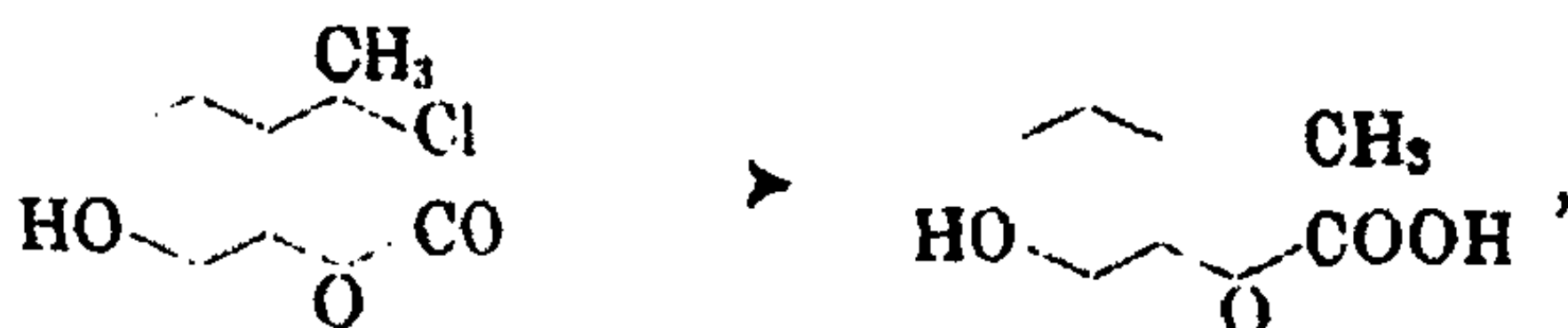
Bringt man Acetessigester und Resorcin mit alkoholischem Natriumalkoholat zusammen (Michael) oder überlässt man die genannten Substanzen in wässriger alkalischer Lösung sich selbst, so entsteht β -Methylumbelliferon. Dies spricht dafür, dass in Gegenwart von Alkali der Acetessigester in der Enolform reagirt.

¹⁾ Diese Berichte 26. R. 314 [1893].

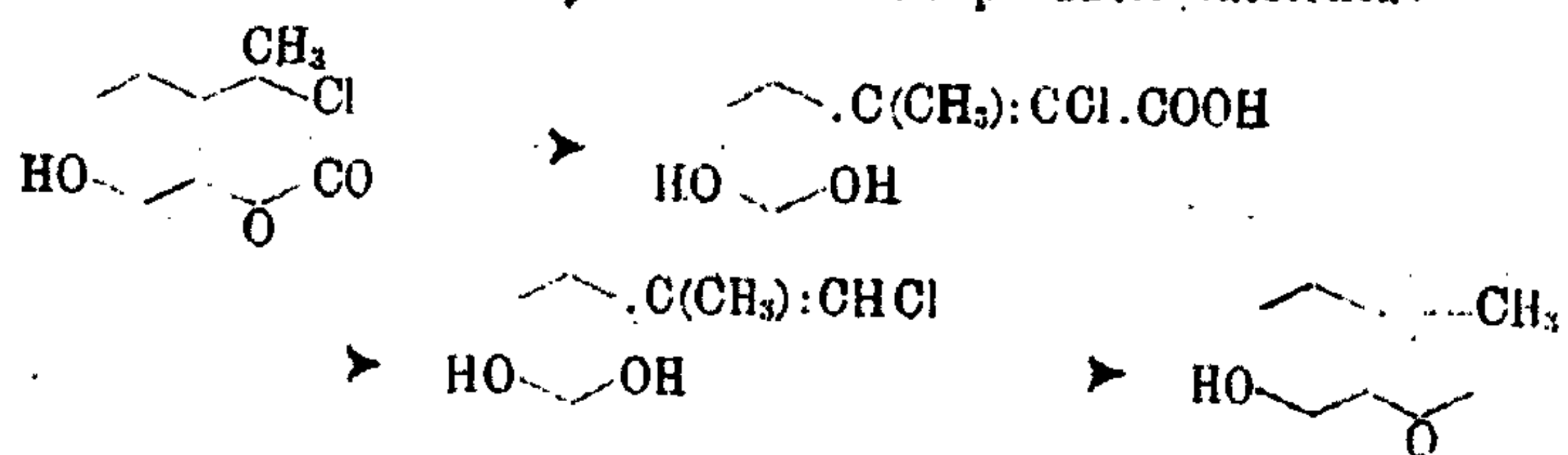
Ueber den Mechanismus der Reaction in Anwesenheit saurer Condensationsmittel liegen, soviel wir wissen, keine positiven Anhaltspunkte vor. Unsere Beobachtung, dass β -Methoxycrotonsäureester, d. i. der *O*-Methyläther des Acetessigesters, mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure glatt β -Methylumbelliferon liefert, beweist nichts für die Frage, weil, wie Hr. E. v. Krafft festgestellt hat, Methylcrotonsäureester durch kalte concentrirte Schwefelsäure augenblicklich zu Acetessigester verseift wird.

Cumaronderivate.

α -Halogenocumarine besitzen bekanntlich die von Fittig und Ebert ermittelte charakteristische Eigenschaft, bei der Einwirkung von Alkalien in Cumarilsäuren überzugehen. Die oben angeführten α -Chlorcumarine zeigen ein ähnliches Verhalten. Bemerkenswerth ist, dass die Reaction dabei mit grösster Leichtigkeit, schon unter der Einwirkung von verdünnter Natronlauge, Sodalösung oder Ammoniak stattfindet. Hinzugefügt sei, dass unter Umständen nur bei einem Ueberschuss von ätzendem Alkali Cumarilsäure entsteht, z. B.:



während in Gegenwart von wenig Alkali, von Alkalicarbonat oder Ammoniak an Stelle jener Säure Kohlendioxyd und das entsprechende Cumaron auftreten. Es ist wahrscheinlich, dass die Kohlendioxyd-
abspaltung der Furanringbildung vorhergeht und eine α -Chlorzimmtsäure und ein ω -Chlorstyrol als Zwischenproducte entstehen:



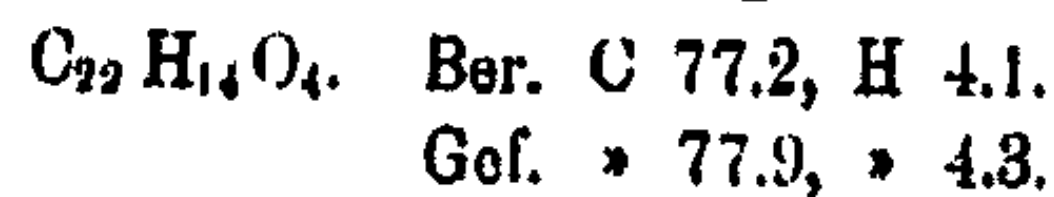
β -Methylumbelliferon aus Diacetylessigester und Resorcin.

Die bei 0° hergestellte Lösung molekularer Quantitäten der beiden Substanzen in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure blieb 10 Stunden stehen und wurde auf Eis gegossen. Der Niederschlag krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 185°, welche alle Eigenschaften des β -Methylumbelliferons besaßen.

β -Phenylumbelliferon aus Benzoylacetestigester und Resorcin.

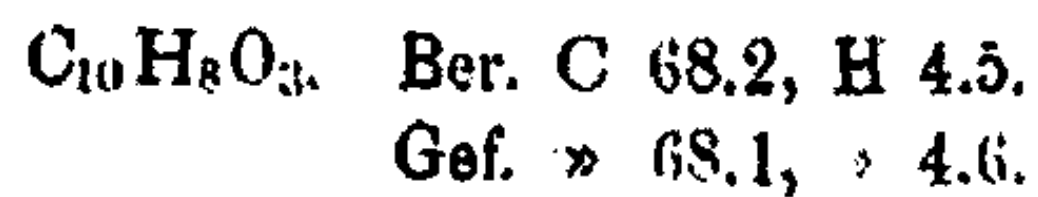
Molekulare Quantitäten beider Substanzen wurden bei 0° in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung

nach 10 Stunden auf Eis gegossen. Der Niederschlag krystallisierte aus heissem Alkohol in viereckigen Täfelchen. Schmp. 243–244°. Die Verbindung besitzt alle Eigenschaften des schon früher beschriebenen β -Phenylumbelliferons¹⁾. Die alkalische Lösung besitzt äusserst schwache gelbgrüne Fluorescenz, was früher nicht angegeben wurde. Essigsäureanhydrid führt es in das von Komarowsky und Kostanecki²⁾ beschriebene Acetat, Schmp. 121–122° über. Das Benzoylderivat krystallisiert aus Alkohol in Nadelchen. Schmp. 136°. Leicht löslich in heissem Eisessig, Chloroform, Benzol.

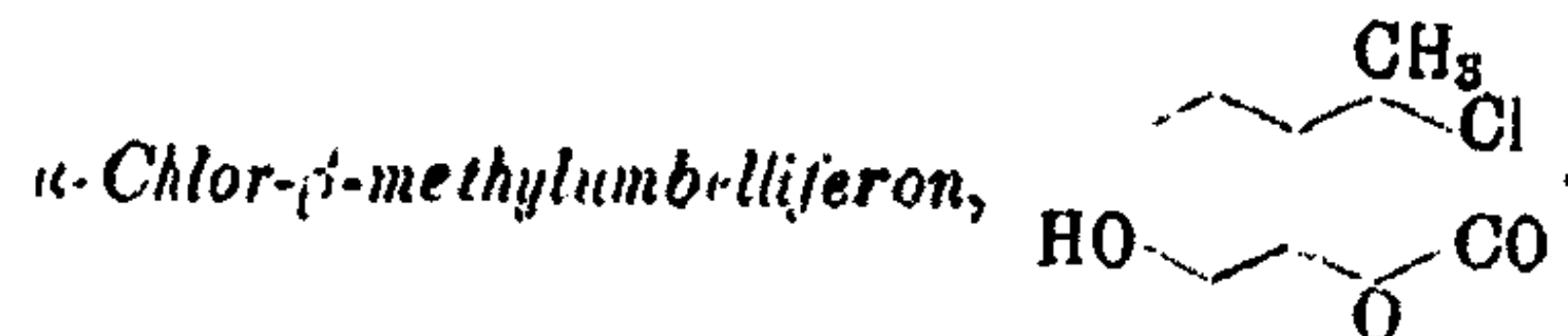


β -Methylumbelliferon aus Acetylmalonsäureester und Resorcin.
[Von E. v. Krafft.]

Erwärmt man die Lösung der genannten Substanzen in concentrirter Schwefelsäure $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf 30–40° und fällt mit Wasser, so erhält man β -Methylumbelliferon vom Schmp. 185° und allen verlangten Eigenschaften.



α -Chlorcumarine aus α -Chloracetessigester.



Entsteht aus Resorcin und α -Chloracetessigester. Von den zwei möglichen, bezüglich der Hydroxylgruppe stellungsisomeren Oxy-cumarinen erhält man nur ein einziges, welches wegen seiner Ueberführbarkeit in die 4-Oxy- β -methylcumarilsäure von Hantzsch³⁾ obige Formel besitzt.

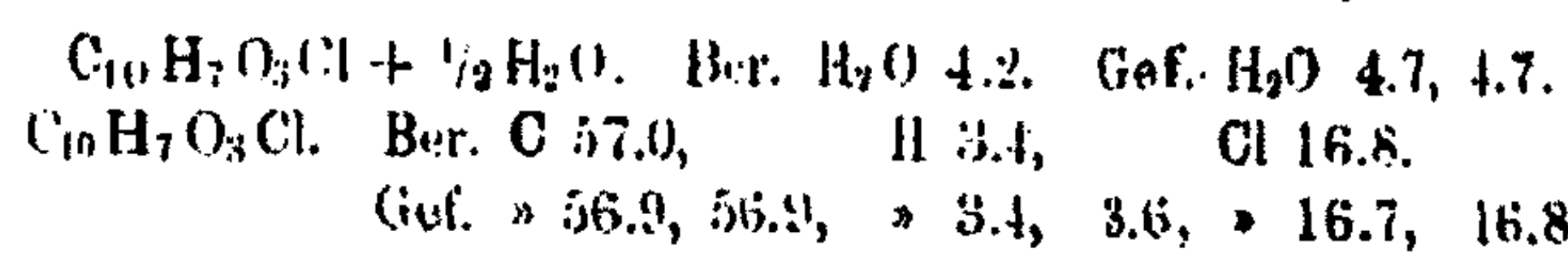
Resorcin und α -Chloracetessigester wirken langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen unter Chlorwasserstoffabspaltung aufeinander ein. Aus dem colophoniumähnlichen Reactionsproduct ist bis jetzt noch kein einheitlicher Körper isolirt worden. Lässt man dagegen beide Substanzen in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure auf einander reagieren, so entsteht obiges Cumarin.

Zu einer Mischung von 22 g Resorcin und 33 g α -Chloracetessigester giesst man bei 0–5° allmählich 160–170 cem concentrirte Schwefelsäure und fällt nach 24 Stunden mit Wasser. Der gelbe Niederschlag wird durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thier-

¹⁾ Diese Berichte 16, 2126 [1883]. ²⁾ Diese Berichte 27, 1999 [1894].

³⁾ Diese Berichte 19, 2929 [1886].

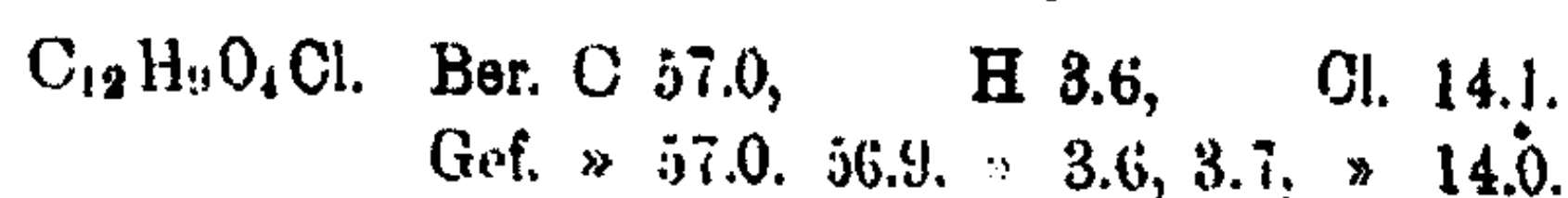
kohle farblos. Glänzende, wetzsteinähnliche Kryställchen, aus verdünntem Alkohol. Bei 105—110° verlieren sie Krystallwasser, bei 236° schmelzen sie.



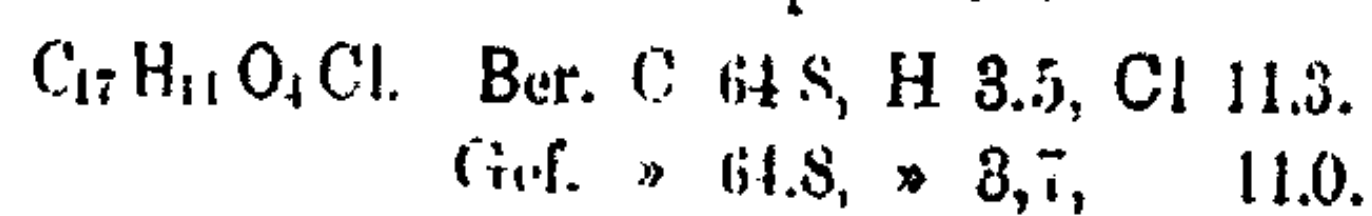
Die Verbindung ist selbst in heissen Solventien nicht leicht löslich. Diese Lösungen, sowie die in concentrirter Schwefelsäure, besitzen bei gehöriger Verdünnung blauviolette Fluorescenz. In Alkalien, Alkalicarbonat und Ammoniak mit gelber Farbe und grünblauer Fluorescenz löslich; durch überschüssige Kohlensäure aus diesen Lösungen gefällt.

Beim Kochen der alkalischen Lösungen entsteht je nach den Bedingungen (s. u.) 4-Oxy- β -methylcumarilsäure oder 4-Oxy- β -methylcumaron. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung schmutzig.

Acetylderivat. Mittels Essigsäureanhydrid und Acetat dargestellt. Glänzende Blättchen, aus Alkohol. Schmp. 161°.

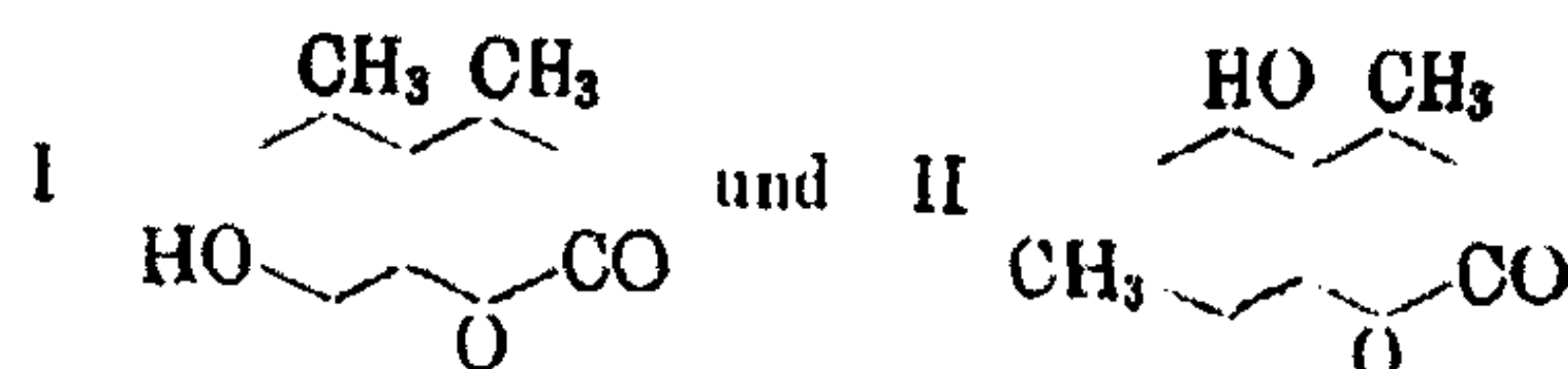


Benzoylderivat. Nach Schotten-Baumann dargestellt. Glänzende Blättchen, aus Alkohol. Schmp. 163°.



α -Chlor- β - γ -dimethyloxycumarin.

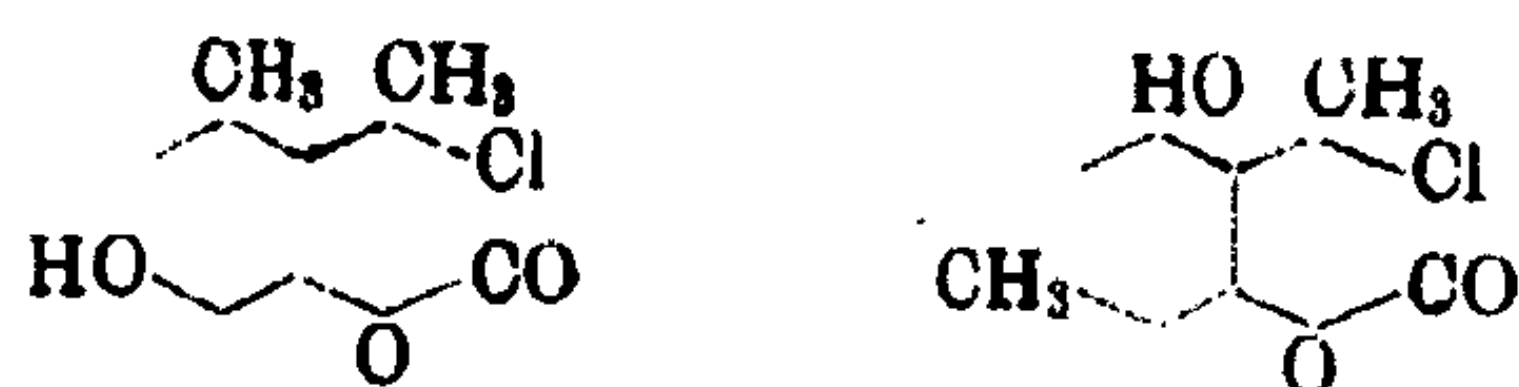
H. v. Pechmann und J. B. Cohen¹⁾ haben aus Orcin und Acetessigester ein Oxycumarin dargestellt, für welches je nach der Stelle, an welcher der Ketonkohlenstoff des Acetessigesters in den Benzolring des Orcins eingreift, zwei Formeln:



möglich sind. Auf Grund der Analogie der Reaction mit der β -Methylumbelliferon-Synthese aus Resorcin und Acetessigester wurde damals angenommen, dass die Verbindung aus Orcin ebenfalls ein Umbelliferon ist und die Formel I besitzt. Dies ist neuerdings zweifelhaft geworden, und wahrscheinlich kommt der Verbindung die Formel II zu. Eine in Angriff genommene Untersuchung soll darüber Aufschluss geben.

¹⁾ Diese Berichte 17. 2188 [1884].

Das eben Gesagte gilt auch für die Constitution des Oxycumarins aus Orcin und α -Chloracetessigester, weshalb es vorläufig unbestimmt ist, welche der beiden Formeln



es besitzt.

12 g Orcin werden in 16 g α -Chloracetessigester gelöst, bei niedriger Temperatur mit 90 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und nach 24 Stunden mit Wasser gefällt. Ausbeute 60 pCt. der Theorie. Farblose, verfilzte Nadeln, aus Alkohol. Schmp. 295°. Die alkalische Lösung ist gelb und besitzt keine Fluorescenz, ebenso wenig die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction. Beim Kochen der alkalischen Lösung entsteht ein Oxydimethylcumaron (s. u.)

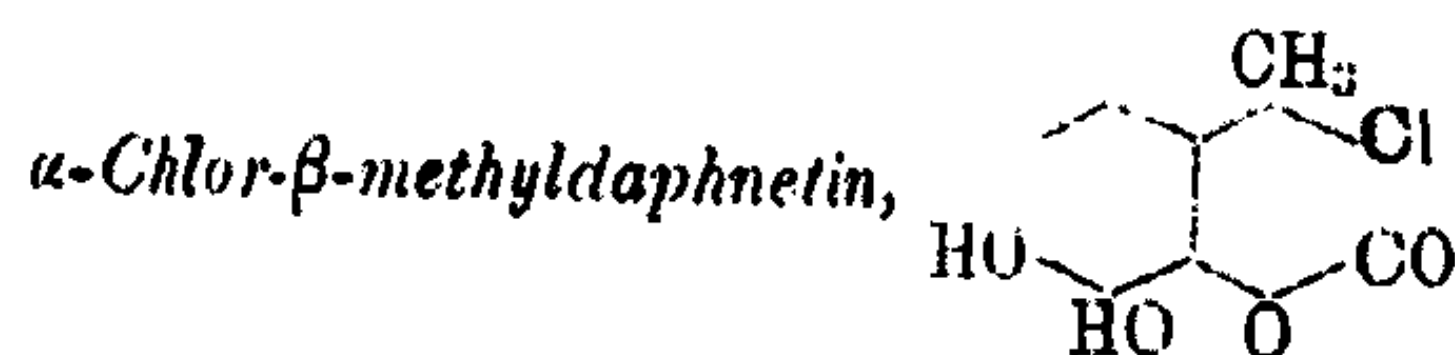
$C_{11}H_9O_3Cl$. Ber. C 58.9, H 4.0, Cl 15.8.
Gef. » 58.9, 58.7, 4.4, 4.4 » 15.7.

Acetylderivat. Glänzend weisse Nadeln, aus Alkohol. Schmp. 160°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton.

$C_{13}H_{11}O_4Cl$. Ber. C 58.6, H 4.1, Cl 13.2.
Gef. » 58.2, » 4.1, » 13.2.

Benzoylderivat. Verfilzte Nadelchen, aus Alkohol. Schm. 196°. Schwer in Alkohol, leichter in Chloroform.

$C_{18}H_{13}O_4Cl$. Ber. C 65.8, H 4.0, Cl 10.8.
Gef. » 65.4, » 4.4, » 10.8.



Aus Pyrogallol und α -Chloracetessigester. Ein Gemisch von 25 g Pyrogallol (d. i. das doppelte der theoretischen Menge) und 17 g α -Chloracetessigester wird durch Zusatz von etwas reinem Aether verflüssigt, bei 0° in 140 ccm concentrirter Schwefelsäure eingerührt und nach 24-stündigem Stehen auf Eis gegossen. Ausbeute 12 g. d. i. 50 pCt. der Theorie. Glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 265° unter Braunfärbung.

$C_{10}H_7O_4Cl$. Ber. C 58.0, H 3.1.
Gef. » 58.0, 52.9, » 3.2, 3.3.

In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Diese Lösungen besitzen wie diejenigen des Daphnetins keine Fluorescenz. Die Lösung in Alkali ist gelb und wird durch mehr Alkali braunroth. An der Luft färben sich diese Lösungen dunkel. Ferrichlorid färbt die alkalische Lösung grün.

Dimethyläther. Dargestellt durch successive Einführung zweier Methylgruppen mittels Jodmethyl und Natriummethylat.

Verteilte, weisse Nadelchen, aus Alkohol. Schmp. 172—173°. In den gewöhnlichen Solventien auch in der Hitze schwer löslich. Geht beim Kochen mit Alkalien in Lösung und liefert 3.4-Dimethoxy- β -methylcumarilsäure.

$C_{12}H_{11}O_4Cl$. Ber. C 56.6, H 4.3, Cl 13.9.
Gef. » 56.7, » 4.3, » 13.8.

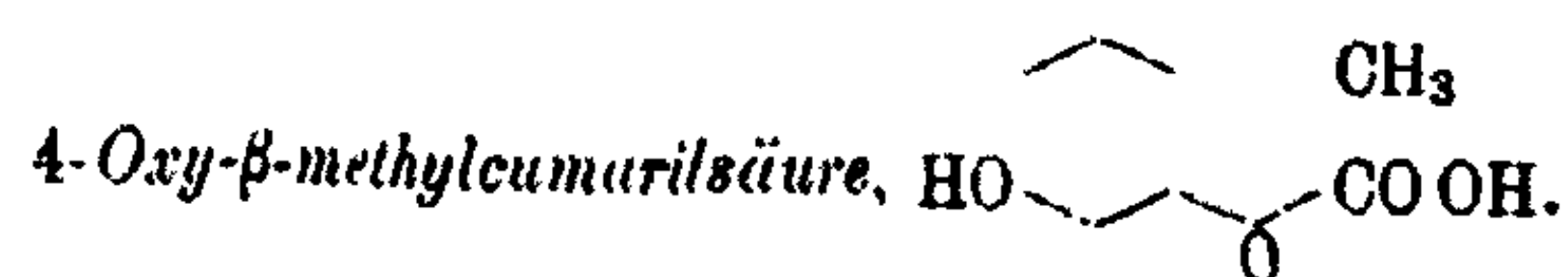
Diacetylderivat. Kleine Säulen, aus Alkohol oder Eisessig. Schmp. 197°.

$C_{14}H_{11}O_6Cl$. Ber. C 54.1, H 3.8, Cl 11.4.
Gef. » 53.9, » 4.0, » 11.2.

Dibenzoylderivat. Nadelchen, aus Alkohol oder Eisessig. Schmilzt bei 166°, wird aber erst bei 181—183° vollkommen durchsichtig.

$C_{24}H_{15}O_6Cl$. Ber. C 66.3, H 3.4, Cl 8.2.
Gef. » 66.3, » 3.4, » 8.0.

Cumarinderivate.

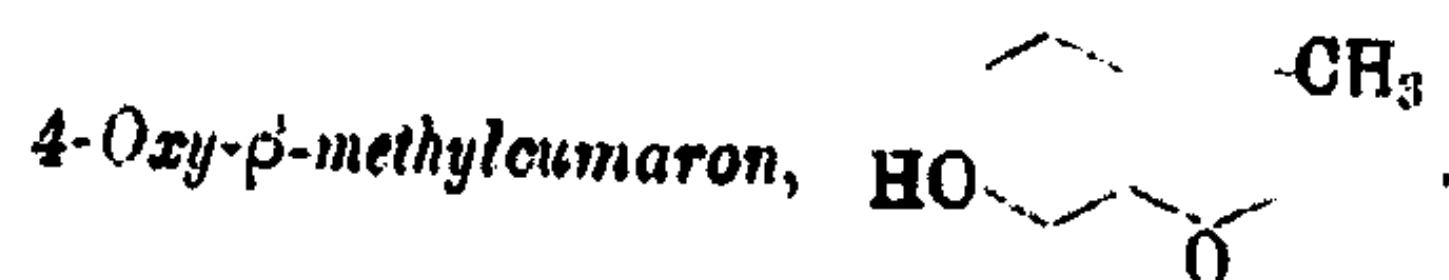


Eine Lösung von α -Chlor- β -methylumbelliferon in etwa der fünffachen Menge zehnpromentiger Natronlauge wird gekocht, bis nach kurzer Zeit die gelbe Farbe der Flüssigkeit in Roth übergegangen ist. Nach dem Erkalten fällt beim Ansäuern die Cumarilsäure in röthlichen Flocken aus, welche zur Reinigung in Soda gelöst und fractionirt gefällt werden. Der Niederschlag wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose Nadeln, welche bei 105—110° $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser abgeben. Schmp. 226°.

$C_{10}H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H₂O 4.5. Gef. H₂O 4.7.
 $C_{10}H_8O_4$. Ber. C 62.5, H 4.2.
Gef. » 62.4, » 4.4.

Die Verbindung ist schon von Hantzsch¹⁾ beschrieben worden. Wir fügen hinzu, dass die alkalische Lösung der Säure himmelblaue Fluorescenz zeigt, die alkoholische Lösung durch Ferrichlorid braunroth wird und die Lösung in concentrirter Schwefelsäure, welche kalt farblos ist, durch Erwärmen violett und hierauf durch wenig Wasser blau gefärbt wird.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1291 [1886].



Diese Verbindung, welche von Hantzsch durch Destillation der vorstehenden Säure erhalten worden ist, entsteht auch — neben Cumarilsäure — beim Kochen von α -Chlor- β -methylumbelliferon mit Soda, Ammoniak oder etwas weniger als 3 Molekulargewichten Natron und scheidet sich dabei als beim Erkalten erstarrendes Oel ab. Aus dem Filtrat fällen Säuren Oxymethylcumarilsäure.

Feine, weisse, glänzende Nadeln aus heissem Wasser. Schmp. 103° . Bleibt an der Luft farblos. Obwohl das Präparat von Hantzsch bei $96-97^{\circ}$ schmolz und sich an der Luft grün färbte, kann an der Identität der beiden Verbindungen nicht gezweifelt werden.

$C_9H_8O_2$. Ber. C 73.0, H 5.4.
Gef. » 72.8, 72.7, » 5.8, 5.8.

Den Angaben von Hantzsch wird hinzugefügt, dass die alkalische Lösung himmelblaue Fluorescenz zeigt und die alkoholische Lösung durch Ferrichlorid braunroth gefärbt wird.

Bz-Oxy-Bz-Methyl- β -methylcumaron.

Wie die Constitution des Cumarins aus Orcin und α -Chloracetessigester ist auch die dieses daraus entstehenden Oxycumarons unbestimmt.

Die Verbindung ist das Hauptproduct beim Kochen des eben genannten Cumarins mit Natronlauge, Soda oder Ammoniak. Man erhält es als Oel, welches beim Erkalten erstarrt und aus heissem Wasser in centimeterlangen, feinen Nadeln vom Schmp. 94° krystallisiert. Es ist mit Wasserdampf flüchtig und riecht methylketolähnlich. Leicht löslich in den üblichen Solventien. Die alkalische Lösung zeigt keine Fluorescenz. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst mit rothgelber Farbe, welche beim Erhitzen in Violett übergeht; Wasser fällt daraus blaue Flocken. Ferrichlorid giebt keine Farbenreaction.

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.1, H 6.2.
Gef. » 73.4, » 6.3.



Diese Säure entsteht durch 10—15 Minuten lauges Kochen des 3,4-Dimethoxy- α -chlor- β -methylcumarins mit überschüssiger Natronlauge, bis eine Probe mit Schwefelsäure eine Fällung giebt, welche sich klar in Soda auflöst. Glänzende Blättchen, aus Alkohol oder

Essigsäure. Schmp. 184°. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die beim Erhitzen durch Grün in Blau übergeht.

$C_{17}H_{12}O_3$. Ber. C 61.0, H 5.1.
Gef. » 61.0, 60.9, 5.2, 5.3.

3,4-Dimethoxy- β -methylcumaron

entsteht bei langsamer Destillation der vorstehenden Säure. Das Destillat wird mit Soda gewaschen und rectificirt. Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches bei -5° nicht erstarrt. Siedet unter 25 mm Druck bei 142°, unter 730 mm bei 273°. Löslich in den üblichen Solventien. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbroth und wird beim Erhitzen blau.

$C_{11}H_{12}O_3$. Ber. C 68.8, H 6.2.
Gef. » 68.6, 68.6, » 6.4, 6.1.

Sitzung vom 11. Februar 1901.

Vorsitzender: Hr. J. H. van't Hoff, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung mit folgender Mittheilung:
»Ich habe Ihnen die überaus traurige Nachricht zu bringen, dass

MAX VON PETTENKOFER

am 10. Februar im Alter von 82 Jahren (geb. 3. December 1818 in Lichtenheim in Bayern) in München verschied. Da wohl ein ausführlicher Bericht über die unvergleichlich vielseitige Thätigkeit des grossen Forschers von berufener Hand zu erwarten ist, hebe ich hier nur die näheren Beziehungen hervor, die unsere Gesellschaft und die chemische Wissenschaft mit dem Verstorbenen verknüpften. Pettenkofer war seit 1887 Ehrenmitglied unserer Gesellschaft. Seine hervorragenden Arbeiten liegen auch auf dem Gebiete der angewandten Chemie, in der Industrie, in der Physiologie, in der Hygiene. So verdanken wir ihm die Darstellung des Aventuringlases und die Holzgasbereitung, die grundlegenden Untersuchungen über Respiration und Stoffwechael, die werthvollen Forschungen über Cholera und Typhus. Aber vor allen Dingen haben wir Chemiker Pettenkofer geschätzt als Vorläufer unter den Begründern des periodischen Systems wegen seiner Abhandlung »Ueber die regelmässigen Abstände der Aequivalentzahlen der sogenannten einfachen Radicale« (1850). Unsere Gesellschaft benutzte das 50-jährige Jubiläum dieser Veröffentlichung, um dem Gelehrten am 17. September 1899 eine Erinnerungsmedaille zu überreichen¹⁾. Persönlich bei diesem Acte anwesend, kann ich der Gesellschaft versichern, dass sie dem hochbejahrten Gelehrten wohl einen der schönsten Tage in der Zeit seines damals vielleicht schon durch schwere körperliche Sorgen getrübtten Alters gebracht hat.«

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst das der Sitzung beiwohnende auswärtige Mitglied, Hrn. Dr. J. Lewkowitsch aus London.

¹⁾ Vgl. diese Berichte 82, 2547 [1899].

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Meissner, K., Oderberg;	Lawrow, Dr. D., St. Petersburg;
Weinschenk, Dr. A., Mainz;	Johnson, T. B., New Haven;
Rózycki, Dr. A., Bern;	Merriam, H., »
Goldstern, D., »	Metcalf, H. F., Holyoke;
Ruijter de Wildt, J., »	Sanders, W. M., New York;
Demuth, Dr. E., Zürich;	Chauvenot, Dr. R., Golden;
Kander, Dr. E., New York;	Cook, Prof. A. N., Sioux City;
Marshall, Prof. Dr. C., Lansing;	Müller, Prof. Dr. G., Dresden;
Olsen, Dr. J. C., Brooklyn;	Hoffmeister, C., Trautenu;
Bywaters, H. W., Würzburg;	Laves, Dr., Hannover;
Maass, E., Hamburg;	Saare, Prof. Dr. O., Berlin;
Geen, Frl. A. van, Amsterdam;	Eckenbrecher, Prof. Dr. C. v., Charlottenburg;
Singer, Dr. M., Orsova;	Lindner, Prof. Dr. P., Charlot- tenburg;
Geisow, H., München;	Schönfeld, Dr. F., Charlottenburg;
Prandtl, W., »	Remy, Dr. Th., Berlin;
Gachot, M., Strassburg;	Hoffmann, Dr. J. F., Pankow;
Arnold, A., »	Lange, Dr. H., Berlin;
Bade, F., »	Pfaehler, A., »
Böttcher, W., »	Ripley, P. F., Andoorr;
Jürst, G., »	Quinan, K. B., Pinole;
Heinemann, E., »	Sommer, A., Dresden;
Brecher, F., »	Titoff, A., Charlottenburg;
Winter, A., »	Farelli, A., Berlin;
Ohl, A., »	Smith, N., »
Peters, W., »	Kalischer, Dr. G., Frankfurt;
Allinger, M., »	Drerup, W., Berlin;
Panayeff, J. v., »	Reiser, O., »
Hildebrand, W., »	Furcht, Frl. M., Wien;
Stadlmeyer, F., »	Vogl, Dr. W., »
Schenke, W., »	Schell, E., Vernou;
Kaas, K., Graz;	Blum, Dr. H., Mülhausen;
Kremann, R., »	Felli, E., »
Menter, F., »	Feder, A., »
Pecsiss, A. v., »	Lipp, A., »
Piccoli, G., »	Wallach, R., »
Pollak, Th., »	Wirth, P., »
Schmulz, F., »	Keppeler, Dr. G., Darmstadt;
Svoboda, J., »	Talanzeff, Dr. Z., Kasau;
Zechini, Prof. Dr. F., Pavia;	Stange, Dr. M., Berlin;
Wack, Dr. A., Pfalzburg;	Retschy, A., Genf;
Grün, Dr. A., Zürich;	Zetter, Dr. G., Prag;
Brady, Dr. F., Basel;	
Stoffel, A., Leiden;	

Roessler, Dr. E., Cassel; Hiller, W., Berlin;
 Baum, E., Berlin; Sloan Mills, W.,
 Cottrell, F. G., Charlottenburg; Büttner, E.,
 Bruni, Dr. G., Wolf, Dr. P.,
 Braumann, M., Berlin; Ditmar, R., Charlottenburg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.

Paul, Ludwig, Hohgantweg 12, Bern (durch
 Diller, Ernst, Chemiegebäude, anorg. } St. v. Kosta-
 Abteilung, necki und
 Theiler, Karl, Chemiegebäude, anorg. } J. Tambor;
 Abteilung,

Ritsema, Ipo C., Freiburg i. B., Zähringerstr. 7 (durch A.
 Edinger und C. Willgerodt);

Behrens, Prof. Dr. I., Director der Kgl. Württ. Weinbau-
 versuchsanstalt, Weinsberg i. W. (durch H. Bante und
 R. Haass);

Appiani, Ing. Giuseppe, Mailand, Via Marsala 10 (durch
 A. Menozzi und G. Carnelutti);

Bosch, Eberhard, München, Gabelsbergerstr. 64 I (durch
 G. Schultz und A. Eibner);

Vogel von Falken, Kurt, Kiel, Koldingstr. 11 (durch L.
 Berend und L. Claisen);

Weil, Dr. Leopold, Basel, St. Johannvorstadt 70 (durch
 H. Weil und J. Weissberg);

Stille, Werner, Marsstr. 9 III, München (durch
 Hallensleben, Richard, Gabelsber- } R. Weinland
 gerstr. 64, } und C. Mai);
 Becker, Michael, Karlstr. 29,

Marchlewski, Dr. L., Krakau, 9 Strzelecka (durch J. F.
 Holtz und R. Daum);

Rudorf, George, B. Sc., Leipzig, Linnéstr. 2—3, phys.-
 chem. Inst. (durch G. Bredig und J. R. Bailey);

Seldis, Dr. Rudolf, Berg- / Heidelberg (durch F. Krafft
 heimerstr. 74, } und H. Trommsdorff);
 Stoecker, Max, Plöck 32II.

Mayrhofer, Dr. Friedrich, Neubabelsberg, Centralstelle,
 (durch C. Harries und F. Kaiser).

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

1049. J. Herzfeld und O. Korn: Chemie der seltenen Erden. Berlin 1901.

Der Vorsitzende:
 J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

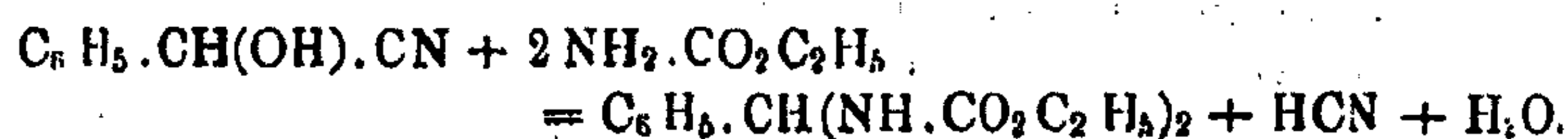
51. Fritz Lehmann: Ueber die Condensation von Benzaldehydcyanhydrin mit Urethan.

[Aus dem I. chemischen Institut der Berliner Universität.]

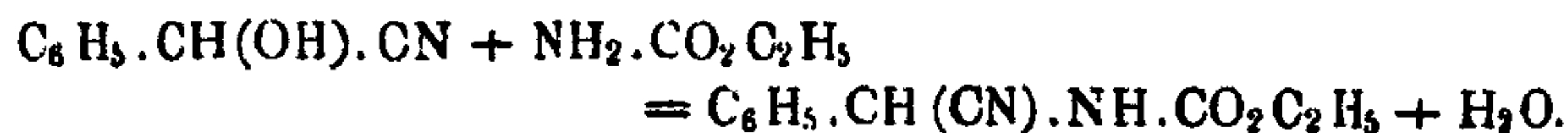
(Eingegangen am 22. Januar; mitgetheilt in der Sitzung am 23. Januar von Hrn. O. Diels.)

Wie Tiemann in einer Reihe von Untersuchungen¹⁾ gezeigt hat, condensiren sich α -Cyanhydrine mit Ammoniak und Aminen leicht unter Wasseraustritt zu Nitrilen von Aminosäuren. Die analoge Reaction vollzieht sich auch zwischen Harnstoff und Benzaldehydcyanhydrin²⁾ ohne Anwendung eines Condensationsmittels, wenn man molekulare Mengen beider Körper längere Zeit auf 100° erhitzt.

Ich habe untersucht, ob das Urethan, welches sich im Gegensatz zum Harnstoff nicht mehr wie eine Base, sondern wie eine schwache Säure³⁾ verhält, ebenso mit Mandelsäurenitril reagirt wie Harnstoff. Das ist nicht der Fall. Erhitzt man nämlich die molekularen Mengen von Urethan und Benzaldehydcyanhydrin längere Zeit auf dem Wasserbade, so entweicht Blausäure. Es entsteht das zuerst von Bischoff⁴⁾ aus Benzaldehyd und Urethan dargestellte Benzylidendiurethan, während die Hälfte des angewandten Nitrils nicht an der Reaction theilnimmt.



Dagegen vollzieht sich die Condensation im obigen Sinne, wenn man dem Reaktionsgemisch die für ein Molekül berechnete Menge wasserfreies Chlorzink beifügt. Es entsteht dann das Nitril der Phenylurethanoessigsäure (oder das Urethanobenzylcyanid) in so glatter Reaction, dass 80 pCt. desselben in reinem Zustand isolirt wurden.



Das Nitril lässt sich durch kalte rauchende Salzsäure glatt in das Amid überführen.

¹⁾ Diese Berichte 14, 1957 [1881].

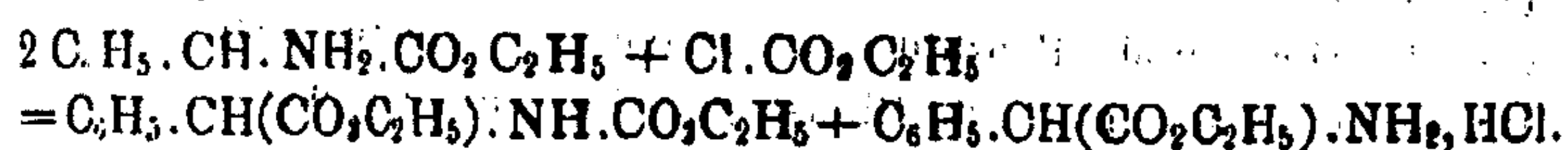
²⁾ Pinner und Lifschütz. Diese Berichte 20, 2351. [1887].

³⁾ Die wässrige Lösung des sehr leicht löslichen Urethans reagirt neutral. Verbindungen desselben mit Säuren existiren nicht, dagegen bildet es, in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium behandelt, unter Wasserstoffentwicklung eine Natriumverbindung.

⁴⁾ Diese Berichte 7, 634 [1874].

Die Versuche, dieses Amid durch Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zur Gewinnung der Säure zu verseifen, führten nicht zum Ziele. Dabei entstanden immer Gemische von mehreren Producten, deren Trennung nicht durchgeführt wurde.

Man kann dagegen das Amid durch Behandeln mit Salzsäure und Alkohol in den Ester der Säure überführen und diesen daraus durch Verseifung gewinnen. Jedoch hat man nicht nöthig, zu diesem Zwecke das Amid erst zu isoliren, und verfährt bequemer so, dass man das in heissem Alkohol, der die zur Verseifung ausreichende Menge Wasser enthält, gelöste Nitril mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt dabei 70 pCt. der theoretischen. Die Verseifung des Esters zur Säure verläuft glatt und quantitativ, wenn man ihn bei Wasserbadtemperatur mit der berechneten Menge Normalkalilauge bis zur Lösung schüttelt. A. Kossel¹⁾ hat den Ester und die Säure ebenfalls synthetisch dargestellt. Während in obiger Reaction das fertige Urethamolekül als Aminorest eingeführt wird, hat er die Urethangruppe synthetisirt. Die von ihm verwandte Reaction vollzieht sich zwischen Phenylaminoessigsäureäthylester und Chlorameisensäureester nach folgender Gleichung:



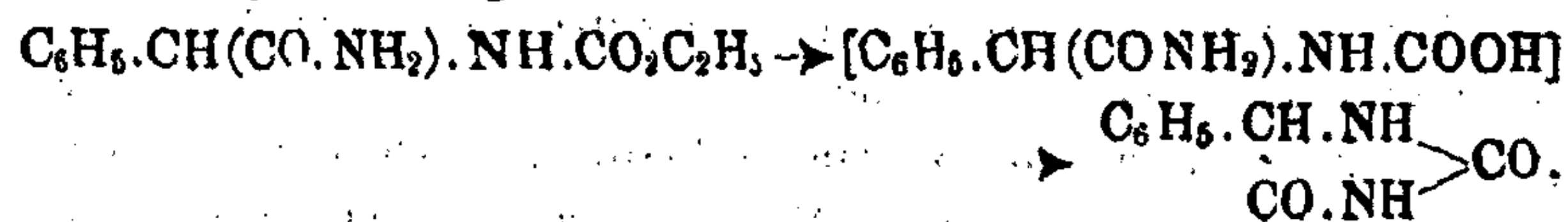
Der auf diesem Wege gewonnene Ester ist mit dem von mir dargestellten zweifellos identisch, beide stimmen im Schmelzpunkt und den Löslichkeiten überein. Dagegen giebt Kossel den Schmelzpunkt der Säure zu 155° an, während ich 118—120° (corr. 119—121°, die Säure schmilzt auch in reinstem Zustand nicht ganz constant) gefunden habe. Ich nehme an, dass die Angabe 155° auf einem Versehen oder vielleicht einem Druckfehler beruht, der aus 115° 155° gemacht hat.

Da die Säure wegen ihres asymmetrischen Kohlenstoffatoms, wie alle die mit ihr verwandten, in dieser Arbeit zu besprechenden Körper, als racemische Verbindung anzusehen ist, so habe ich ihre Spaltung in die optisch activen Componenten versucht. Jedoch scheiterten die Versuche daran, dass die übrigens ziemlich leicht löslichen Salze der Säure mit den Alkaloiden Strychnin, Brucin, Morphin, Chinin, Cinchonin bisher nur als Syrupe vorliegen, die noch keine Anzeichen von Krystallisation aufweisen.

Eine merkwürdige Umwandlung des oben besprochenen Condensationsproductes ist seine Ueberführung in α -Phenylhydantoïn. Wenn man das Amid bei Wasserbadtemperatur mit starker Kalilauge

¹⁾ Diese Berichte 24, 4145 [1881].

(33-proc.) bis zur eben erfolgten Lösung behandelt, so enthält diese Lösung, neben anderen Verseifungsproducten, ziemlich viel α -Phenylhydantoin als Kaliumsalz. Die Entstehung desselben muss man sich entweder durch Verseifung der Urethanestergruppe und darauf folgende Ringschliessung unter Wasseraustritt erklären:



oder, was mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, durch innere Condensation des Amids unter Alkoholaustritt, veranlasst durch den Einfluss des starken Alkalie.

Das so gebildete α -Phenylhydantoin, von dem etwa 25 pCt. der Theorie in reinem Zustande isolirt werden konnten, wurde durch den Schmelzpunkt, die Analyse und die Krystallwasserbestimmung identificirt. Dieser Uebergang ist merkwürdig, erstens weil bei einem so kräftigen Verseifungsangriff der Amidstickstoff nicht abgespalten wird, und zweitens in Rücksicht darauf, dass man mittels der von Pinner¹⁾ ausgeführten Aufspaltung des Phenylhydantoins zur Phenylhydantoin-säure das Stickstoffatom vom einen Ende der Kette an das andere Ende derselben verlegen kann:



In der Absicht, das Urethanobenzylcyanid nach der von Hantzsch²⁾ angegebenen Reaction unter Ersetzung des Alkoholrestes durch den Hydroxylaminrest in ein Derivat des Oxyharnstoffs überzuführen, habe ich in siedender alkoholischer Lösung zwei³⁾ Mol.-Gew. Hydroxylamin darauf einwirken lassen. Es trat aber nur ein Mol.-Gew., und zwar unter Anlagerung, in Reaction. Das Product ist ein schön krystallisirter Körper, der Fehling'sche Lösung weder in der Kälte noch beim Kochen reducirt.

Eine Anlagerung kann nur an der Nitrilgruppe erfolgt sein und sollte nach der von Tiemann⁴⁾ zuerst beschriebenen, später vielfach benutzten Reaction zur Bildung eines Amidoxims mit der Gruppe $\text{C} \begin{array}{l} \text{N.OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ führen.

Die bisher dargestellten Amidoxime⁵⁾ besitzen durchweg sowohl basische wie saure Eigenschaften und bilden dementsprechend mit Säuren und Basen beständige Salze. Auch lassen sie sich leicht

¹⁾ Diese Berichte 21, 2326 [1886]. ²⁾ Diese Berichte 27, 799 [1894].

³⁾ weil eines mit der Nitrilgruppe reagiren konnte.

⁴⁾ Diese Berichte 17, 126 [1884].

⁵⁾ vgl. Tiemann und seine Schüler, diese Berichte 17, 2745 [1884]. 18, 1053, 1063 und 1068 [1885].

alkylieren und liefern dabei Körper, die nur noch basische Eigenschaften besitzen. In Hinblick auf ihre Constitution zeichnen sie sich durch eine auffallende Beständigkeit aus. Tiemann erwähnt vom Benzoylamidoxim¹⁾: »Die Verbindung ist durch ausserordentliche Beständigkeit bei der Einwirkung von Säuren und Basen ausgezeichnet. Man kann Lösungen in concentrirten Säuren und Alkalien eindampfen, ohne dass Zersetzung eintritt.« Auch die von mir, wie oben angegeben dargestellte Verbindung besitzt basische Eigenschaften. Sie löst sich in der berechneten Menge Normalsalzsäure und bildet ein aus Wasser krystallisirbares Hydrochlorat und Hydrobromat. Jedoch fehlen ihr vollständig die sauren Eigenschaften. Sie bildet keine Metallsalze und löst sich nicht in kalten Alkalilösungen und Ammoniak. In heissem verdünntem Ammoniak ist sie nicht leichter löslich als in heissem Wasser und krystallisirt aus der ammoniakalischen Lösung unverändert heraus. Mit diesem Verhalten stimmt auch der Grad ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien überein. Während sie, wie die Amidoxime, mit 20-procentiger Salzsäure stundenlang ohne Zersetzung gekocht werden kann, ist sie — im Gegensatz zu jenen — höchst empfindlich gegen Alkali. Fügt man zu einer kochenden wässrigen Lösung der Base einige Tropfen starke Kalilauge, so lässt sich sehr bald die unter Hydroxylaminabspaltung erfolgende Zersetzung vermittelst Fehling'scher Lösung nach dem Abkühlen nachweisen.

Diese sehr prägnant hervortretenden Thatsachen veranlassen mich zu der Annahme, dass in der aus Urethanocyanbenzyl durch Hydroxylamin entstehenden Verbindung ein Vertreter der den Amidoximen isomeren Oxamidine vorliegt.

Während die Amidoxime, wie Tiemann festgestellt hat, die Gruppe $\text{C} \begin{matrix} \text{N.OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ enthalten, kommt den isomeren Oxamidinen die Gruppe $\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{NH.OH} \end{matrix}$ zu. Diese Constitutionsformel erklärt das Verhalten der von mir dargestellten Verbindung recht gut. Zunächst das Auftreten von freiem Hydroxylamin bei der Zersetzung durch Alkali; ferner das Fehlen der sauren²⁾ und Vorhandensein der stark basischen Eigenschaften, damit im Zusammenhang die Empfindlichkeit gegen Alkali und die Beständigkeit gegen Säuren. Auch die so leicht und glatt verlaufenden Umsetzungen mit Essigsäureanhydrid, ferner mit Cyansäure und Phenylcyanat, welche sehr beständige, schön

¹⁾ Diese Berichte 17, 1686 [1884].

²⁾ Bei den Amidoximen wird der saure Charakter der an dem Stickstoff sitzenden Hydroxylgruppe jedenfalls durch die Nähe der doppelten Bindung entwickelt, während dies bei den Oxamidinen nicht zutrifft.

krystallisierte Verbindungen liefern; finden durch diese Constitutionsannahme ihre natürliche Erklärung. Jedoch können über die Constitution dieser Körper zuverlässige Angaben nicht gemacht werden, da bisher nicht festgestellt ist, welches Wasserstoffatom, und ob in den drei Fällen dasselbe, in Reaction tritt.

Experimentelles.

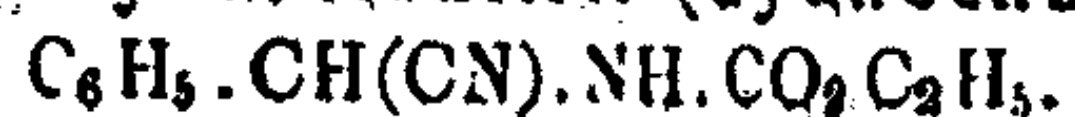
Bildung des Benzylidendiurethans.

5 g Benzaldehydcyanhydrin wurden mit 3,4 g Urethan 3 Stdn. lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es trat intensiver Blausäuregeruch auf. Beim Abkühlen in Eis schied sich dann aus dem dicklichen Syrup langsam ein festes Product in langen weichen Nadeln ab. Die Masse hinterliess, nach einiger Zeit auf porösen Thon gebracht, 2,2 g krystallinisches Product (etwa 50 pCt. der Theorie). Aus verdünntem Alkohol (gleiche Volumina Alkohol und Wasser) zweimal umkrystallisirt, bildete dasselbe Büschel, die aus zarten weichen Nadeln bestanden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des Benzylidendiurethans:

$C_{13}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 58.64, H 6.77, N 10.53.
Gef. » 58.60, 58.64, » 6.83, 7.02, » 10.76.

Die Eigenschaften stimmten mit denen der von Bischoff¹⁾ beschriebenen Verbindung überein.

Urethanophenylacetonitril (Cyanbenzylurethan),



Versetzt man eine Lösung von 21 g Urethan in 30 g Benzaldehydcyanhydrin mit 45 g fein zerriebenem trockenem Chlorzink, so tritt ziemlich heftige Erwärmung ein. Wenn die Masse sich wieder abgekühlt hat, erhitzt man noch 2 Stdn. unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbad. Beim Verreiben des so resultirenden syrupösen Productes mit 200 ccn kaltem Wasser geht es in festen, undeutlich krystallinischen Zustand über. Die Chlorzinklauge wird abgesaugt und der in Wasser suspendirte Rückstand solange mit strömendem Wasserdampf behandelt, bis das Destillat klar abläuft und nicht mehr nach Bittermandelöl riecht. Beim schnellen Abkühlen unter Schütteln erstarrt der Destillationsrückstand in harten Körnern. Zur weiteren Reinigung empfiehlt es sich, dieselben in 100 ccn Chloroform aufzunehmen, die Lösung mit Wasser zu waschen und durch Faltenfilter zu filtriren, bis sie trocken ist. Aus der auf etwa 30 ccn eingegangenen Flüssigkeit fällt beim Zusatz von 250 ccn Petroläther eine

¹⁾ l. c. Eine geringe Differenz besteht im Schmelzpunkt, den ich als 175—176° (corr. 178—179°) festgestellt habe, während Bischoff 171° angiebt.

milchige Trübung aus, die bald in weissen Nadelchen und Krusten erstarrt. Die Ausbeute an diesem schon fast reinen Product beträgt 80 pCt. der Theorie.

Zur Analyse wurde der Körper zweimal aus Petroläther umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

0.2893 g Sbst.: 0.6865 g CO₂, 0.1568 g H₂O. — 0.2278 g Sbst.: 0.5400 g CO₂, 0.1222 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 0.5146 g CO₂, 0.1175 g H₂O. — 0.2072 g Sbst.: 25.3 ccm N (26°, 763 mm).

C₁₁H₁₃N₃O₃. Ber. C 64.70, H 5.38, N 13.72.
Gef. » 64.68, 64.64, 64.49, » 6.02, 5.96, 5.99, » 13.61.

Der Schmelzpunkt liegt bei 83°. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Aether und kaltem Wasser, leicht löslich in Chloroform und warmem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Aus Petroläther, auch aus verdünntem Alkohol, kann sie bequem umkrystallisirt werden. Sie löst sich nicht in verdünnten Säuren und Alkalien; von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird sie unter Amidbildung langsam aufgenommen. Mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid lässt die Substanz unverändert.

Urethanophenylacetamid, C₆H₅.CH(CO.NH₂).NH.CO₂C₂H₅.

5 g des Nitrils werden fein zerrieben mit 125 ccm rauchender Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) übergossen. In der Kälte schon tritt dann bei öfterem Umschütteln nach etwa 1/2 Std. klare Lösung ein. Man lässt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag stehen und verdünnt darauf mit dem dreifachen Volumen Wasser, wonach bald die Abscheidung eines weissen Productes in sandigen harten Körnchen beginnt. Die Krystallisation wird durch längeres Stehen bei 0° vervollständigt. Die Ausbeute beträgt 5 g oder 90 pCt. der Theorie. Durch Lösen in 230 ccm siedendem Alkohol unter Behandlung mit Thierkohle umkrystallisirt, bildet das Amid kleine, irisirende, ziemlich regelmässige, vierseitige Prismen mit dachförmigen Enden, die sich aus der erkalteten Lösung jedoch ziemlich vollständig abscheiden.

Analysirt wurde ein zweimal aus Alkohol umkrystallisirtes und bei 100° getrocknetes Product.

0.1699 g Sbst.: 0.3692 g CO₂, 0.1004 g H₂O. — 0.1848 g Sbst.: 21.0 ccm N (26°, 764 mm).

C₁₁H₁₄N₂O₃. Ber. C 59.46, H 6.30, N 12.60.
Gef. » 59.25, » 6.56, » 12.68.

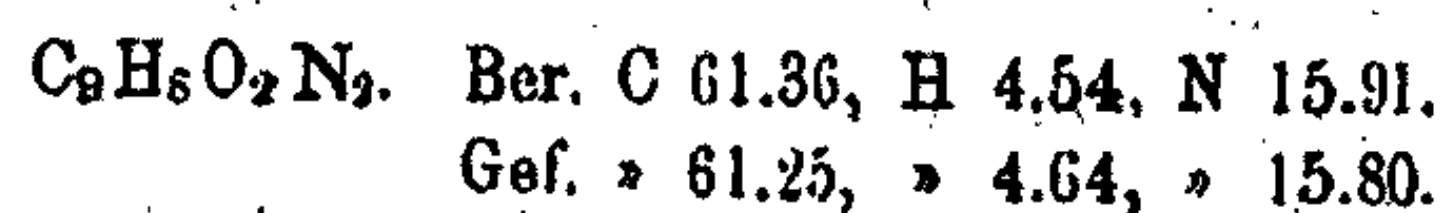
Die Substanz schmilzt bei 202—203° (corr. 206—207°). Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure schon in der Kälte und wird beim Verdünnen daraus unverändert abgeschieden.

Im Uebrigen ist sie in allen Lösungsmitteln schwer oder unlöslich mit Ausnahme von siedendem Alkohol. 1 g löst sich in 45 ccm desselben. Beim Kochen mit Säuren und Alkalien wird sie verändert.

Ueberführung des Phenylurethanacetamids in α -Phenylhydantoin.

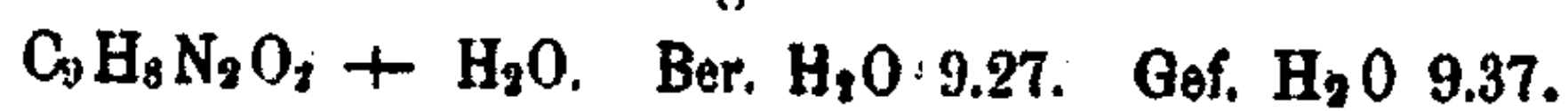
4 g des Amids wurden, fein zerrieben, mit 8 ccm 33-procentiger Kalilauge im Wasserbade unter kräftigem Schütteln auf 90—100° erhitzt, bis eben klare Lösung eingetreten war, was etwa 5 Minuten dauerte. Nach sofortigem Abkühlen schied sich auf Zusatz von 12 ccm 20-procentiger Salzsäure ein krystallinisches Product in undeutlichen Blättchen ab.

Die Menge desselben betrug nach dem Absaugen Waschen mit Wasser und Trocknen bei 110° 2.5 g. Aus 25 ccm verdünntem Alkohol (1 Volumen Alkohol, 2 Volumina Wasser) umkrystallisirt, bildete es glänzende weisse Blättchen, welche die Mutterlauge breitartig erfüllten. Das auskrystallisirte Product wurde noch zweimal aus 15 ccm verdünntem Alkohol von derselben Stärke umkrystallisirt und zur Analyse bei 110° getrocknet. Die Ausbeute an reinem Phenylhydantoin betrug fast 1 g, jedoch ist die bei der Reaction entstehende Menge jedenfalls viel grösser.



Aus Wasser umkrystallisirt und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen, enthielt das Product 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 2-stündigem Erwärmen auf 110° vollständig entwich.

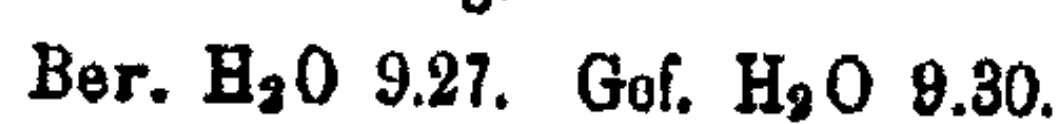
0.6645 g Sbst. verloren 0.0623 g.



Bei dem Trocknen verwandeln sich die glänzenden Blättchen in ein weisses, glanzloses Pulver.

Da Pinner bei dem von ihm dargestellten α -Phenylhydantoin einen Krystallwassergehalt nicht angiebt, so wurde nach seinem Verfahren die Darstellung des Körpers wiederholt. Aus Wasser krystallisirt, enthielten die Blättchen wiederum ein Molekül desselben, das sie beim Trocknen bei 110° unter Zerfall in Pulver verloren.

0.9874 g Sbst. verloren 0.0919 g.



Auch in allen übrigen Eigenschaften verhielten sich die Substanzen genau gleich.

Verwandlung des Phenylurethan-acetonitrils in Phenylurethan-essigsäureester.

50 g Nitril werden in 500 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösung bis zum Siedepunkt des Alkohols erhitzt und dann nach Entfernung der Flamme ein kräftiger Strom gut getrocknetes Salzsäuregas durchgeleitet. Zunächst wird die Salzsäure absorbiert, und ein in die Flüssigkeit ragendes Thermometer zeigt dauernd etwa 70°. Nach ungefähr 20 Minuten aber beginnt eine heftigere Reaction. Das Thermometer steigt auf 78° und die Flüssigkeit geräth ins Sieden; alsbald beginnt die Abscheidung von Salmiak. Dieselbe ist nach 20 Minuten beendet, und die Temperatur fällt langsam. Wenn das Thermometer 70° zeigt, wird unterbrochen, weiteres Einleiten von Salzsäure ist schädlich.

Nun fügt man 1200 ccm kaltes Wasser zu, wobei zunächst der Salmiak in Lösung geht und dann der Ester sich als ölige Masse abscheidet. Die Flüssigkeit übersättigt man schwach mit Ammoniak und stellt sie in Eiswasser. Beim Reiben mit dem Glasstabe wird der Ester allmählich fest und krystallinisch. Die Abscheidung ist nach dem Stehen über Nacht bei 0° beendet und ergiebt 55 g Rohproduct. Dasselbe enthält noch geringe Mengen Salmiak und nebenher entstandenes Amid. Zur Entfernung dieser Nebenproducte wird die Masse durch etwa 1 L siedendes Ligroin erschöpft und der Ester in ziemlich reiner Form durch Einengen des Ligroins und Krystallisirenlassen gewonnen. Die Ausbeute beträgt 43 g oder 70 pCt. der Theorie. Den Rest kann man der wässrig-alkoholischen Mutterlauge durch Ausäthern grösstentheils entziehen.

Zur Analyse wurde 1 g Ester zweimal durch Lösen in 2 ccm absolutem Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Versetzen mit heissem Wasser bis zur Trübung (etwa 10 ccm) umkrystallisirt; man erhält ihn so in glänzenden Nadelchen, die bei 55° schmelzen und die von Kossel angegebenen Eigenschaften besitzen.

$C_{13}H_{17}NO_4$. Ber. C 62.15, H 6.78.
Gef. » 61.83, » 6.94.

Verseifung des Esters. Urethanophenyllessigsäure.

Da von Kossel die Verseifungsmethode nur kurz angedeutet ist, will ich hier die ausführliche Vorschrift mittheilen, zumal dieselbe eine quantitative Ausbeute ergiebt.

10 g Ester erhitzt man mit 45 ccm Normalkalilauge auf dem Wasserbade unter fortwährendem Schütteln, bis klare Lösung eingetreten ist und die Flüssigkeit sich beim Abkühlen nicht mehr trübt. Dann wird die Säure durch Zusatz von 45 ccm Normalsalzsäure ausgefällt. Sie kommt zunächst als Oel heraus, das aber beim Abkühlen auf 0° und Verreiben mit dem Glasstabe nach einiger Zeit

krystallinisch erstarrt, während die Mutterlauge noch längere Zeit feine Nadelchen ausscheidet. Nach dem Stellen über Nacht bei niedriger Temperatur wird filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ, nämlich 8.5 g.

Das so erhaltene Product ist schon ziemlich rein und lässt sich aus Wasser, wie auch aus der von Kossel angegebenen Mischung von Aether und Ligroin, umkrystallisiren.

$C_{11}H_{13}NO_4$. Ber. C 59.19, H 5.88, N 6.27.
Gef. » 58.93, » 6.03, » 6.28.

Auf die Differenz in den Schmelzpunktangaben zwischen Kossel und mir und ihre vermuthliche Erklärung ist oben schon hingewiesen. Ich habe den Schmelzpunkt wiederholt bei 118–120° (corr. 119–121°) festgestellt, die Substanz sintert von 115° an.

Urethanophenylacetoxamidin,

$C_8H_9.CH(NH.CO_2C_2H_5).C(=NH).NH.OH$.

20 g Urethanophenylacetonitril werden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu eine concentrirte, wässrige Lösung von 8.5 g salzsaurem Hydroxylamin ($1\frac{1}{4}$ Mol.) und dann eine Auflösung von 2 g Natrium in absolutem Alkohol gefügt. Ohne vom Kochsalz abzufiltriren, kocht man 2 Stunden lang am Rückflusskühler, dampft die heiss filtrirte Flüssigkeit bis auf etwa 50 ccm ein und setzt 20 ccm heisses Wasser zu. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsproduct in glänzenden Nadelchen ab, die zuletzt einen dicken Brei bilden. Man lässt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 100°.

Die Ausbeute an schon fast reinem Product beträgt 18 g oder fast 80 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde es noch zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildete kleine, schiefe Prismen, die lufttrocken bei 110° nicht mehr an Gewicht verloren.

0.1447 g Sbst.: 0.2356 g CO_2 , 0.0839 g H_2O . — 0.1539 g Sbst.: 24.2 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{11}H_{15}N_3O_3$. Ber. C 55.70, H 6.32, N 17.72.
Gef. » 55.71, » 6.44, » 17.70.

Die Verbindung sintert bei 133° und schmilzt bei 135° (corr. 137°). Sie löst sich leicht in warmem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und heissem Wasser, kochendem Aether und Benzol. Zum Umkrystallisiren eignet sich Wasser am besten.

Sie bildet mit Säuren beständige Salze und löst sich in der für 1 Molekül berechneten Menge Normalsalzsäure. Das Hydrochlorat erhält man krystallisirt, wenn man 2 g Base in 2 ccm 20-procentiger Salzsäure bei schwacher Wärme löst und dann mit Eis kühlt. Es scheidet

sich langsam als dicker, aus Nadelchen bestehender Brei ab und lässt sich aus Alkohol oder sehr wenig Wasser umkrystallisieren. Etwas schwerer löst sich in Wasser das Hydrobromat, das beim Auflösen der Base in der berechneten Menge warmer 50-procentiger Bromwasserstoffsäure nach dem Erkalten der Lösung in Krystallwarzen, die aus Prismen bestehen, auskrystallisirt.

0.2505 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1417 g Ag Br.

$C_{11}H_{15}N_3O_3 \cdot HBr$. Ber. Br 25.15. Gef. Br 24.58.

Gold- und Platinchloriddoppelsalz der Base sind wenig charakteristisch; leicht löslich ist das Oxalat, schwerer löslich das Pikrat, das nur schwer krystallinisch zu erhalten ist.

Erwärmt man das Oxamidin mit verdünnter Salpetersäure, so tritt Zersetzung unter Entwicklung brauner Dämpfe ein.

Mit Fehling'scher Lösung giebt die heisse, wässrige Lösung der Base eine schwärzlich-braune Flüssigkeit. Reduction erfolgt auch beim Kochen nicht.

In kalter, verdünnter Kali- und Natron-Lauge löst sie sich nicht. Beim Erwärmen tritt unter intensiver Gelbfärbung Lösung ein, aus der aber das unveränderte Product sich nicht wieder abscheiden lässt. Dass dabei Zersetzung unter Hydroxylaminabspaltung stattgefunden hat, zeigt die nunmehr auftretende starke Reduction Fehling'scher Lösung, die man in der Wärme oder Kälte zufügt. In kochendem Ammoniak dagegen löst sich die Base ohne Zersetzung und scheidet sich aus der ammoniakalischen Flüssigkeit unverändert aus. Das in schönen Prismen auskrystallisirte Product zeigt den Schmp. 135° (corr. 137°), und, im Vacuum über Natronkalk getrocknet, die Zusammensetzung des Oxamidins.

0.1523 g Sbst.: 23.8 ccm N (21°, 763 mm).

$C_{11}H_{15}N_3O_3$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.86.

Salzbildung hat also auch hier nicht stattgefunden.

Beim einstündigen Erwärmen der Base mit 20-procentiger Salzsäure auf 100°, ebenso beim Kochen am Rückflusskühler wird kein Hydroxylamin abgespalten. 1 g Oxamidin wurde mit 5 ccm 20-procentiger Salzsäure 1 Std. lang im Wasserbade erhitzt. Eine Probe der Flüssigkeit, in der Kälte mit Natronlauge versetzt, reducirte Fehling'sche Lösung nicht. Beim Neutralisiren mit Ammoniak schied sich bald ein krystallinisches Product aus, das, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 135° (corr. 137°), die Krystallform und die Zusammensetzung des unveränderten Körpers zeigte. Die Menge des Rohproductes betrug 0.8 g.

0.1817 g Sbst.: 0.3716 g CO_2 , 0.1069 g H_2O .

$C_{11}H_{15}N_3O_3$. Ber. C 55.70, H 6.32.

Gef. » 55.77, » 6.53.

¹⁾ Ohne dabei sein Aussehen zu ändern.

Von 0.7 g Oxamidin wurden nach einstündigem Kochen mit 3.5 ccm 20-procentiger Salzsäure 0.5 g unverändertes Product isolirt. Auch hierbei war Hydroxylamin nicht abgespalten.

In Eisessig gelöst, entfärbt der Körper zugetropftes Brom. Versuche, die Substanz mit oder ohne Zusatz von Alkali zu alkyliren, waren ergebnisslos.

Acetylirung des Urethanophenylacetoxamidins.

Beim Uebergiessen von 2 g Oxamidin mit 2 ccm Essigsäureanhydrid tritt ziemlich starke Erwärmung auf. Zur Vervollständigung der Reaction erhitzt man vorsichtig über freier Flamme bis zur Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Acetylproduct als Krystallpulver ab. Zur Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids setzt man Alkohol zu und dampft auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird mit Wasser verrieben, filtrirt und bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Analyse wurde der Acetylkörper zweimal aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1423 g Sbst.: 0.2910 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1603 g Sbst.: 20.4 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₃H₁₇N₃O₄. Ber. C 55.91, H 6.09, N 14.84.
Gef. » 55.77, « 6.27, « 15.05.

Der Schmelzpunkt liegt bei 162° (corr. 165°). Der Körper ist unlöslich in heissem Wasser und Petroläther, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

Von kalten Alkalien und Säuren wird er nicht aufgenommen, beim Kochen damit wird er zerstört.

Verbindung des Urethanophenylacetoxamidins mit Cyansäure.

Man löst 5 g Oxamidin in 50 ccm Alkohol, fügt 21.7 ccm Normalsalzsäure und in der Kälte eine Lösung von 1.75 g Kaliumcyanat in 12 ccm Wasser zu. Nach einigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft, bis sich neben der Salzlauge ein dicker Syrup abgeschieden hat. Nach dem Abgiessen der Lauge und Verreiben des Syrups mit Alkohol erstarrt derselbe krystallinisch. Da dem Rohproduct noch wenig unverändertes Oxamidin beigemischt ist, wird es zunächst aus heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure (bei der ausgeführten Darstellung auf 5 g 2 ccm Normalsalzsäure, welche 10 pCt. der unveränderten stärkeren Base in Lösung zu halten vermag) umkrystallisirt.

Zur Analyse wurde darnach noch einmal aus Wasser umgelöst und das Product im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1847 g Sbst.: 0.8468 g CO₂, 0.099 g H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 28.2ccm N (19°, 768 mm).

C₁₂H₁₆N₄O₄. Ber. C 51.43, H 5.71, N 20.00.
Gef. » 51.18, » 5.95, » 19.93.

Die Verbindung schmilzt unter geringer Gasentwicklung bei 160° (corr. 163°). Sie besitzt schwach basische Eigenschaften und löst sich dementsprechend bei schwacher Wärme in verdünnten Mineralsäuren. Aus der nicht zu verdünnten Lösung in Salpetersäure von 25 pCt. scheidet sich beim längeren Stehen ein Nitrat in ziemlich grossen, etwas schiefen Cuben aus; das Hydrochlorat und das Sulfat bilden Nadelchen. In Alkalien ist der Körper nicht löslich. Aus der heissen ammoniakalischen Lösung scheidet er sich unverändert ab, von Kali- und Natron-Lauge wird er in der Wärme unter Gelbfärbung zerstört.

Verbindung des Urethanophenylloxamidins mit Phenylcyanat.

5 g Oxamidin werden in 200 ccm siedendem Xylol gelöst, 3 g Phenylcyanat zugefügt und 1/2 Std. am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Reactionsproduct in hübschen Nadelchen ab, die wahrscheinlich Krystallxylol enthalten, denn beim Trocknen bei 100° verwitern sie unter Zurücklassung eines weissen Pulvers, welches Nadelchen nicht mehr erkennen lässt. Die Ausbeute beträgt 7 g oder 90 pCt. der theoretischen. Zur Analyse wurde der Körper noch zweimal aus Xylol umgelöst und bei 100° getrocknet.

0.1645 g Sbst.: 0.3663 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.1571 g Sbst.: 21.2ccm N (18.5°, 768 mm).

C₁₈H₂₀O₄N₄. Ber. C 60.67, H 5.61, N 15.73.
Gef. » 60.73, » 5.84, » 15.72.

Die Verbindung schmilzt bei 183° unter Gelbfärbung und geringer Gasentwicklung. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in hübschen Nadelchen oder Prismen. Auch aus Essigester lässt sie sich krystallisirt erhalten. Dagegen ist sie fast unlöslich in siedendem Wasser, Aether, Benzol, Petroläther und Chloroform, ziemlich schwer löslich in heissem Xylol. Sie besitzt nicht mehr basischen Charakter und ist in Säuren und Alkalien nicht ohne Veränderung löslich.

52. H. v. Pechmann und Erdmann Graeger: Ueber Oxy-cumarincarbon-säuren.

(Studien über Cumarine, VI. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. Januar.)

Den Hauptgegenstand der folgenden Mittheilung bildet die

Umbelliferon- β -carbonsäure,

welche durch Vereinigung von Resorcin und Oxalessigester erhalten wird.

Aus zahlreichen einschlägigen Beobachtungen kann die Regel abgeleitet werden, dass β -Ketosauren mit Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin u. s. w., kurz mit solchen Phenolen, welche zwei Hydroxylgruppen in der Metastellung enthalten, glatt zu Cumarinen condensirt werden können, während andere Phenole, wie Phenol selbst, Hydrochinon u. a. wenig oder gar kein Cumarin liefern.

Ein abweichendes Verhalten zeigt der Oxalessigester. Dieser kann, wie P. Biginelli¹⁾ schon mitgetheilt hat, mit Hydrochinon, also einem Phenol, welches mit Acetessigester nur schwierig reagirt, mittels concentrirter Schwefelsäure äusserst leicht zu 5-Oxycumarin- β -carbonsäure,

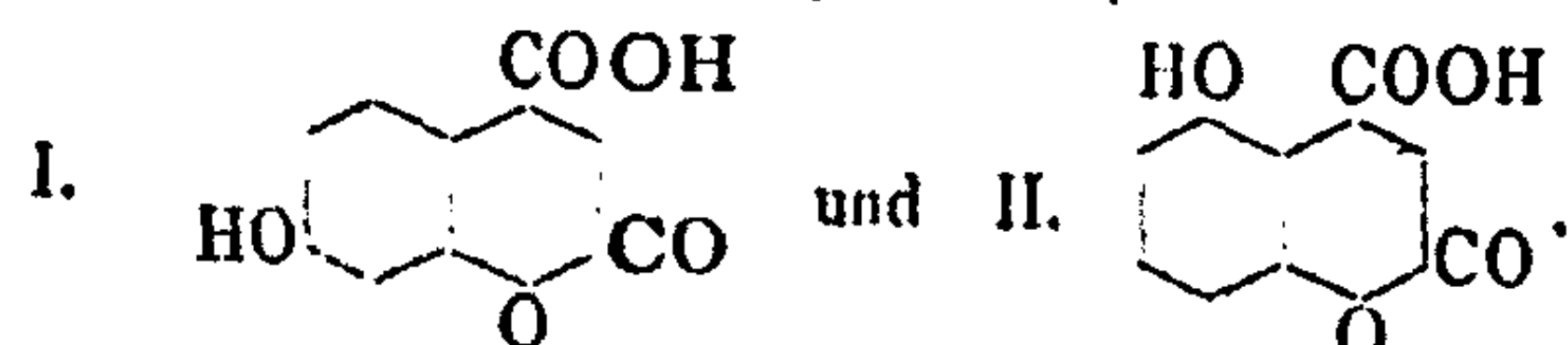
condensirt werden. Nach

unseren Beobachtungen liefert er mit Resorcin Umbelliferon- β -

carbonsäure, jedoch nicht mittels concentrirter

Schwefelsäure, welche das gewöhnliche Condensationsmittel ist, sondern nur, wenn man Natriumalkoholat anwendet.

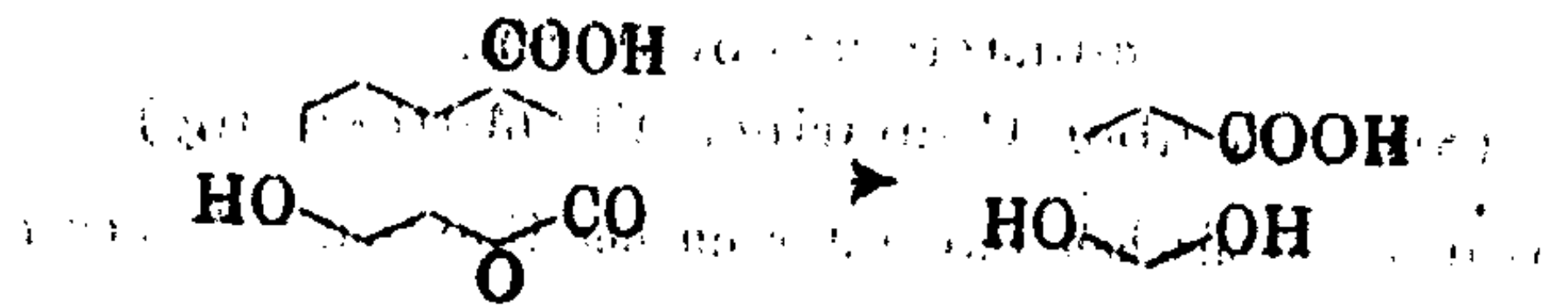
Aus Resorcin und Oxalessigester können zwei bezüglich der Stellung des Hydroxyls isomere Oxycumarin- β -carbonsäuren entstehen:



Die Formel I, nach welcher die Säure als Umbelliferon- β -carbonsäure zu bezeichnen ist und die Condensation in demselben Sinne verläuft wie die Umbelliferonsynthese aus Resorcin und Acetessigester, ist durch Folgendes bewiesen worden.

¹⁾ Diese Berichte 28, R. 155 [1895]. Gazz. chim. 24, II, 491.

1) Die Verbindung liefert in der Natronschmelze die bekannte 1.2.4-Resorcylsäure.



2) Ihr Methyläther geht durch Abspaltung des Carboxyls — die Reaction gelang bei der ursprünglichen Verbindung ebensowenig wie bei der 5-Oxycumarin-β-carbonsäure von Biginelli — in den bekannten Umbelliferonmethyläther über:

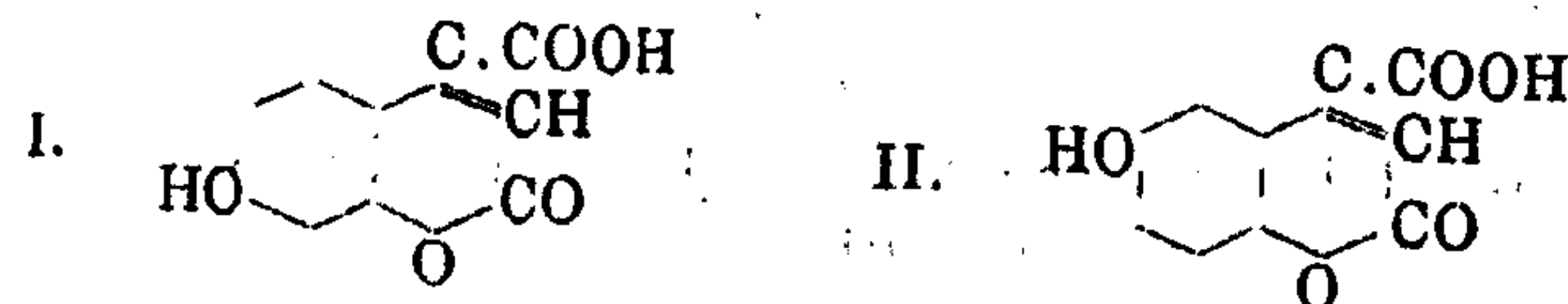


3) Die Acetylverbindung erleidet die nämliche Spaltung unter Bildung von Acetylumbelliferon.

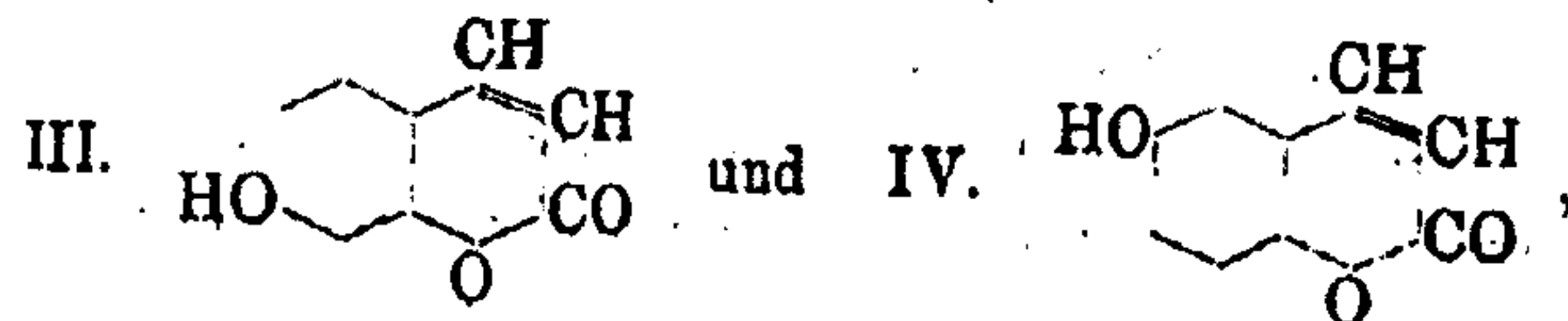
4) Endlich spricht auch die schwach blaue Fluorescenz der alkoholischen und schwefelsauren Lösung dafür, dass ein Umbelliferonderivat vorliegt.

Ueber die Färbung der Oxycumarin-β-carbonsäuren.

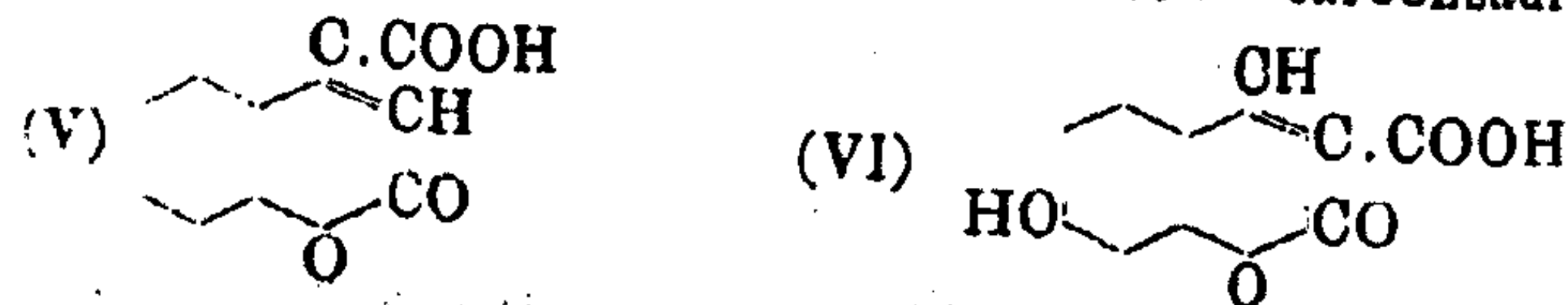
Umbelliferon-β-carbonsäure (I) und die 5-Oxycumarin-β-carbonsäure (II) von Biginelli sind gelb.



Ueber die Ursache dieser Eigenschaft giebt ein Vergleich mit anderen, ungefärbten Cumarinderivaten Aufschluss. Farblos sind u. a. Umbelliferon (III) und 5-Oxycumarin (IV)



Cumarin-β-carbonsäure (5)¹⁾ und Umbelliferon-α-carbonsäure (6)



Man sieht, dass die Formeln (I) und (II) sich von den Formeln (III) bis (VI) dadurch unterscheiden, dass sie ein Hydroxyl und den

¹⁾ Vgl. die VII. Mittheilung über Cumarine auf S. 421 dieses Heftes.

Atomcomplex .CO.CH:CH.CO. gleichzeitig enthalten. Letzterer spielt die Rolle des Chromophors, vermag aber bei diesen einfachen Cumarinen die Färbung nur in Gegenwart der Hydroxylgruppe hervorzurufen.

Es fragt sich nun, ob die Erzeugung einer gefärbten Verbindung, ausser von der Anwesenheit des Hydroxyls und der Gruppe .CO.CH:CH.CO. , auch mit dem Cumarincomplex in Zusammenhang steht. Dagegen spricht, dass man aus Umbelliferon- β -carbonsäure durch Sprengung des Lactonringes beim Kochen mit Alkali eine Dioxyzimmtsäure erhält, welche ebenfalls gelb gefärbt ist; dafür spricht, dass z. B. die meisten Oxyphthalsäuren farblos sind.

Die genannte Dioxyzimmtcarbonsäure wird beim Freimachen aus ihren Salzen nicht in Umbelliferoncarbonsäure zurückverwandelt. Daraus folgt, dass sie nicht als »Cumarinsäure«,



sondern als daraus durch Umlagerung entstandene »Cumarsäure«:



zu betrachten ist und als 1.2.4-Resorcylmaleinsäure bezeichnet werden kann. Für diese Auffassung spricht auch, dass Essigsäureanhydrid nicht Umbelliferoncarbonsäure regeneriert, sondern Diacetylresercinmaleinsäureanhydrid,



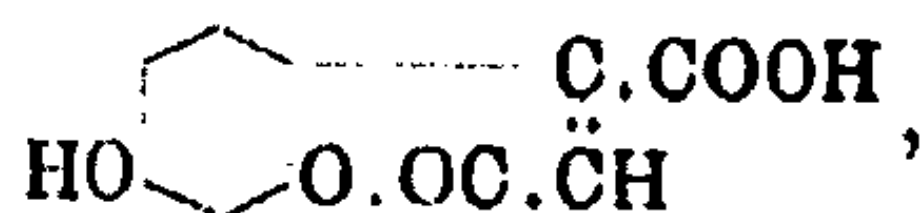
erzeugt.

Die Verschiedenheit der α - und β -Carbonsäure des Umbelliferons äussert sich ausser in der Farbe auch im Verhalten beim Erhitzen. Während die α -Säure dabei in Kohlendioxyd und Umbelliferon zerfällt, ist die β -Säure fast unzersetzt destillierbar. Diese Erscheinung kehrt auch bei den α - und β -Carbonsäuren anderer Cumarine wieder; sie wird in der auf S. 421 dieses Heftes abgedruckten VII. Mittheilung über Cumarine discutirt.

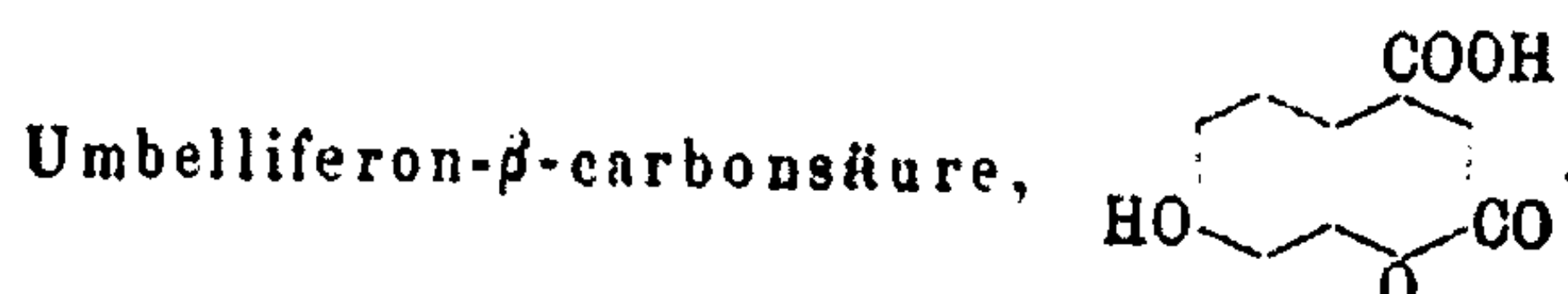
Verhalten gegen Brom.

Während Cumarine in der Regel glatt Brom addiren, nimmt Umbelliferon- β -carbonsäure unter der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom ein Halogenatom als Substituenten in den Benzolkern auf, was daraus hervorgeht, dass das Halogen durch kochendes Alkali nicht eliminirt wird. Dieses Verhalten erinnert daran, dass auch die Fumar-

säure in der Kälte Brom nur langsam aufnimmt, mit welcher die Umbelliferoncarbonsäure die *cis-trans*-Stellung der Carboxyle,



gemeinsam hat. Erst bei der Einwirkung von überschüssigem Brom scheint dieses auch addirt zu werden.



Die unten beschriebenen Ester der Säure lösen sich in überschüssiger Natronlauge mit dunkelorange gelber Farbe auf, welche selbst bei gewöhnlicher Temperatur schnell in Gelb umschlägt. Säuert man dann an, so erstarrt die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Brei feiner Nadeln der freien Säure. Diese krystallisirt aus kochendem Wasser theils in feinen Nadeln, theils in kleinen Warzen. Bei 110° verlieren die Nadeln 1½ Mol. Wasser, die Warzen 2 Mol. Wasser.

$C_{10}H_6O_5$, 1½ H_2O .	Ber. H_2O 11.6.	Gef. H_2O 11.3.
$C_{10}H_6O_5$, 2 H_2O .	» » 14.9.	» » 14.7.
$C_{10}H_6O_5$.	Ber. C 58.2, H 2.9.	
	Gef. » 58.1, » 3.1.	

Beide Formen schmelzen bei 247—248°. Sie können in einander verwandelt werden, indem aus lauwarmem Wasser mehr Nadeln, aus kochendem Wasser mehr Warzen anschliessen. Die isomere 5-Oxycumarin- β -carbonsäure ist von Biginelli¹⁾ ebenfalls in zwei Formen erhalten worden, welche er als stereoisomer auffasst, weil ihre Schmelzpunkte um 4° differiren; es ist aber nicht deutlich ersichtlich gemacht, wie bei der genannten Säure Stereoisomerie stattfinden soll.

Die Umbelliferon- β -carbonsäure ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Die alkoholische Lösung besitzt schwach grünliche Fluorescenz, nicht die schwefelsaure Lösung. Die alkalischen Lösungen sind gelb und nehmen erst beim Stehen grüne Fluorescenz an, was an das ähnliche Verhalten des Cumarins selbst erinnert.

Die directe Abspaltung des Carboxyls gelingt ebensowenig wie bei der isomeren Säure von Biginelli.

Aethylster.

Die Lösung von Oxalessigester (30 ccm), Alkohol (20 ccm) und überschüssigem Resorcin (25 g) wird unter Abkühlung mit einer Lösung von Natrium (3.6 g) in Alkohol (50 ccm) versetzt. Dann

¹⁾ Diese Berichte 28, R. 115 [1895].

wird 40 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich die Natriumverbindung des Umbelliferoncarbonsäureesters als rother Brei abscheidet. Nach dem Abkühlen säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Ausbeute 20—25 g.

Gelbe Prismen mit grünlichem Reflex, aus Alkohol. Gelbe, grünstichige Nadeln, aus viel heissem Wasser. Die alkoholische Lösung besitzt gelbgrüne Fluorescenz. Schmp. 153—154°.

In Alkali und Alkalicarbonat mit orangegelber Farbe löslich, die nach kurzer Zeit — schneller mit Alkali — in Gelb umschlägt. Diese Lösungen nehmen beim Stehen grüne Fluorescenz an.

$C_{12}H_{10}O_5$. Ber. C 61.5, H 4.3.
Gef. » 60.7, 60.9, » 4.6, 4.7.

Die rothe Farbe des Rohesters wird durch ein in äusserst geringer Menge auftretendes Nebenproduct hervorgerufen, dessen Entstehungsbedingungen nicht präcisirt wurden. Es bildet rothe Nadeln, welche wie Jodquecksilber gegen 300° gelb werden und bei 300° sublimiren, ohne zu schmelzen. In Natronlauge mit rother, rasch gelb werdender Farbe und moosgrüner Fluorescenz löslich.

Methylester.

Entsteht, wenn man nach vorstehendem Recept in methylalkoholischer Lösung arbeitet, auch bei der Anwendung von Oxallessigsäureäthylester. Unterscheidet sich vom Aethylester nur durch geringere Löslichkeit. Grüngelbe Prismen aus verdünntem Alkohol vom Schmp. 178°.

$C_{11}H_8O_5$. Ber. C 60.0, H 3.6.
Gef. » 59.8, 59.8, » 3.8, 4.0.

Umbelliferonmethylester- β -carbonsäuremethylester.

Aus vorstehendem Methylester durch Methyliren mit Jodmethyl und Natriumalkoholat. Schwefelgelbes Krystallpulver aus Holzgeist. Schmp. 115°. Die alkoholische Lösung fluorescirt gelbgrün, die acetonische oder benzolische Lösung blau.

$C_{12}H_{10}O_5$. Ber. C 61.5, H 4.3.
Gef. » 61.1, 6.14, » 4.4, 4.7.

Umbelliferonmethylester- β -carbonsäure.

Aus vorstehendem Ester durch Verseifen mit der berechneten Menge alkoholischem Kali. Beim Ansäuern fallen gelbe Flocken aus, welche aus viel heissem Wasser in feinen, gelben Nadeln, aus Alkohol in aus gekräuselten Nadelchen bestehenden Flocken krystalli-

siren. Schmp. 219°. Die alkalische Lösung ist fast farblos und nimmt erst nach einiger Zeit grüne Fluorescenz an.

$C_{11}H_8O_5$. Ber. C 60.0, H 3.6.

Gef. » 59.7, 59.8, » 4.1, 3.9.

Umbelliferonmethylether entsteht bei der trocknen Destillation des Silbersalzes vorstehender Säure. Krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, Schmp. 117—118°, und zeigt alle Eigenschaften der von Tiemann und Reimer¹⁾ entdeckten und auch von Barth und Herzig²⁾ beschriebenen Verbindung.

Acetylu mbelliferon-β-carbonsäure.

Durch Kochen von 5 g Umbelliferoncarbonsäure mit 15 g Essigsäureanhydrid und 3 g Natriumacetat erhält man das Natriumsalz obiger Acetylverbindung. Zersetzt man das Product mit 100 ccm Wasser und säuert mit Schwefelsäure an, so fällt die Säure als gelblicher Niederschlag aus, der aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Verfilzte, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 193°.

$C_{12}H_8O_6$. Ber. C 58.1, H 3.2.

Gef. » 57.6, 57.8, » 3.5, 3.4.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Verbindung beim Erhitzen. Dabei zerfällt sie nicht in Kohlendioxyd und Acetylu mbelliferon, sondern spaltet bei 250° Essigsäure ab und hinterlässt einen unerschmelzbaren, unlöslichen Kuchen, welcher durch warme Sodalösung in umbelliferoncarbonsaures Salz verwandelt wird. Vielleicht ist die Verbindung ein esterartiges, doppelmolekulares Anhydrid, welches zur Umbelliferoncarbonsäure in ähnlichen Beziehungen steht, wie die künstliche Digallussäure zur Gallussäure.

Acetylu mbelliferon entsteht bei der trocknen Destillation des acetylu mbelliferoncarbonsauren Silbers. Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 140°. Besitzt alle Eigenschaften obiger Verbindung.

Acetylu mbelliferon-β-carbonsäureäthylester.

Durch Acetyliren des Umbelliferoncarbonsäureesters. Weisse, verfilzte Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 118—119°. Die Lösung in Eisessig fluorescirt blau, die alkoholische Lösung nicht.

$C_{14}H_{12}O_6$. Ber. C 60.9, H 4.3.

Gef. » 60.6, 60.8, » 4.6, 4.6.

Benzoylu mbelliferon-β-carbonsäureäthylester.

Aus dem Ester durch Benzoylchlorid in Chloroformlösung in Gegenwart von Pottasche. Weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 118°.

$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.4, H 4.1.

Gef. » 67.3, » 4.5.

¹⁾ Diese Berichte 12, 996 [1879].

²⁾ Monatshefte 10, 162 [1889].

p-Brombenzoylumbelliferon- β -carbonsäuremethylester.

Mittels *p*-Brombenzoylchlorid nach Schotten-Baumann. Weisse Nadelchen aus verdünntem Alkohol. Schmp. 98°.

$C_{18}H_{11}O_6Br$. Ber. C 53.6, H 2.7, Br 19.9.
Gef. » 53.7, » 2.9, » 20.0.

Benzolsulfoumbelliferon- β -carbonsäuremethylester.

Nach Schotten-Baumann. Weisse Prismen aus Benzol. Schmp. 171.5°.

$C_{17}H_{12}O_7S$. Ber. C 56.7, H 3.3.
Gef. » 56.5, » 3.7.

Diese und die vorstehende Verbindung sind von Hrn. Dr. A. Jacobi dargestellt und analysirt worden.

1.2.4-Resorcylmaleinsäure, $C_6H_3(OH)_2.C.COOH$
 $HC.COOH$

5 g Umbelliferon- β -carbonsäure wurden in 100 com heissem Wasser gelöst, mit 4 g Baryumhydroxyd versetzt, zum Sieden erhitzt und nochmals 4 g Baryumhydroxyd zugefügt. Es fiel das gelbe, unlösliche Baryumsalz obiger Säure aus, welches nach längerem Kochen heiss abgesaugt und auf Thon gebracht wurde. Das mit Wasser zu einem Brei angerührte Salz wurde dann mit concentrirter Salzsäure versetzt und vom abgeschiedenen Chlorbaryum sofort abgesaugt, worauf aus dem Filtrat nach einiger Zeit goldgelbe Blättchen der Säure auskrystallisirten. Zur Reinigung wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbad lag der Schmelzpunkt bei 187–188° (unter Zersetzung). Ausbeute gegen 2 g.

Die Säure ist in warmem Wasser leicht löslich, krystallisirt aber nicht wieder aus; die Lösung trocknet auf dem Uhrglas zu einem Firniss ein. Die Lösung in Alkalien ist im ersten Augenblick roth und schlägt dann in gelb um; beim Stehen tritt grüne Fluorescenz auf. Die alkoholische Lösung giebt mit Ferrichlorid nicht die Resorcinreaction, sondern wird gelbroth.

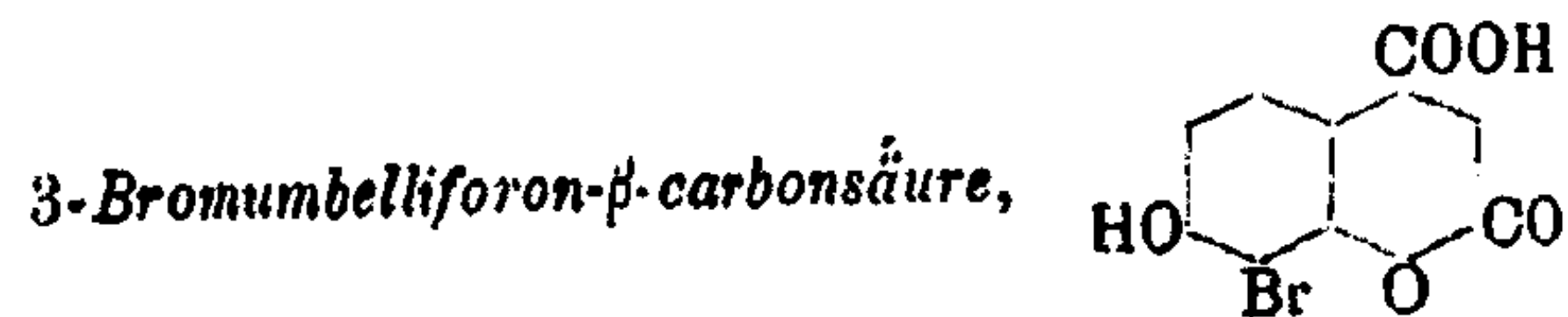
$C_{10}H_8O_6$. Ber. C 53.6, H 3.6.
Gef. » 53.1, 53.6, » 3.8, 4.1.

Diacetyl-resorcylmaleinsäureanhydrid.

Durch Lösen der Säure in warmem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Natriumacetat. Wasser fällt grünliche Klümpchen, die nach dem Trocknen auf Thon in wenig warmem Benzol aufgenommen werden. Ligroïn fällt daraus weisse Nadeln vom Schmp. 121–122°.

$C_{14}H_{10}O_7$. Ber. C 57.9, H 3.4.
Gef. » 57.5, » 3.8.

Leicht löslich in warmem Alkohol; aus dieser Lösung krystallisiert das Anhydrid wieder aus, wenn man nicht zu lange kocht. Wasser löst langsam auf; die Lösung trocknet zu einem Firniss ein. Von Soda sehr langsam aufgenommen, nach einiger Zeit tritt grüne Fluorescenz auf. Resorcylnaleinsäure ist nicht regenerirt worden.



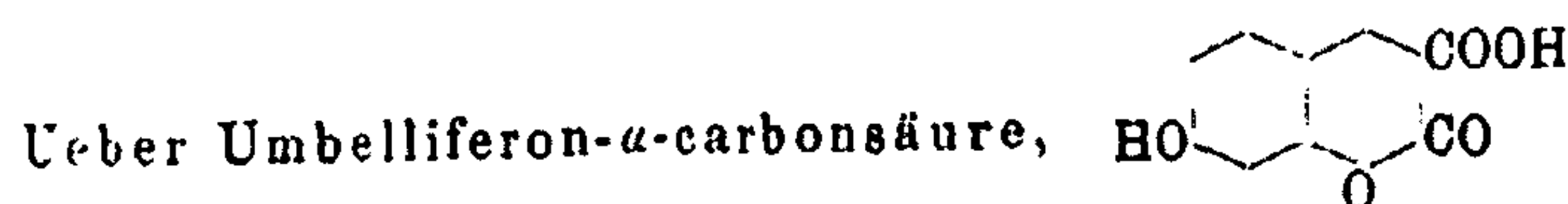
Aethylester. 4.6 g Umbelliferoncarbonsäureester in 46 g Chloroform wurden mit 3.2 g Brom versetzt, welches unter Bromwasserstoffentwicklung verschwand. Nach halbstündigem Stehen war das Product zu einem gelben Brei erstarrt. Goldgelbe, verfilzte Nadeln aus heissem Alkohol oder Aceton. Schmp. 203°.

$C_{12}H_9O_5Br$. Ber. Br 25.6. Gef. Br 25.5.

Von den Lösungen des Esters besitzt nur die in Eisessig Fluorescenz. Die alkalische Lösung ist rothbraun und wird schnell gelb. Nach dem Kochen der alkalischen Lösung ist in der Flüssigkeit durch Silbernitrat kein Bromwasserstoff nachzuweisen, weshalb das Bromatom im Benzolkern haften muss. Die 3-Stellung des Halogens ist wahrscheinlich, weil durch Nitriren des Umbelliferons ein 3-Nitroderivat entsteht, wie Hr. Dr. J. Obermiller nachgewiesen hat.

Säure. Durch Verseifung des Esters mit der berechneten Menge Alkali. Spröde, hellgelbe Nadeln, aus verdünntem Alkohol. Schmp. 260°. Die alkalische Lösung ist gelb. Die eisessigsäure Lösung fluorescirt nicht.

$C_{10}H_7O_5Br$. Ber. C 42.1, H 1.8.
Gef. » 41.9, » 2.1.



Diese Verbindung ist behufs Vergleich mit Umbelliferon- β -carbonsäure nach der eleganten Methode von Knoevenagel dargestellt worden.

Umbelliferon- α -carbonsäureäthylester.

Aus Resorcinaldehyd, Malonsäure und Piperidin¹⁾. Das Reactionsgemisch erstarrte nach 1–2 Tagen zu einem festen Kuchen, der auf Thon gestrichen, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Weisse, glänzende Nadeln oder Blättchen, welche bei 100° Wasser verlieren, bei ca.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2593 [1898].

165° anfangen zu schmelzen und bei 170° vollends geschmolzen sind dabei tritt Gelbfärbung ein.

$C_{12}H_{10}O_5$. Ber. C 61.5, H 4.3.
Gef. » 61.3, » 4.5.

Löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Benzol. Die verdünnten Lösungen, auch in concentrirter Schwefelsäure, fluoresciren intensiv blau. Die alkalischen Lösungen sind citronengelb und fluoresciren ebenfalls blau. Bemerkenswerth ist, dass die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders in alkoholischer Lösung, stark cumarinartig riecht, was bei anderen Oxycumarinen in der Regel erst beim Erhitzen der Fall ist. Der β -Carbonsäureester ist dagegen geruchlos.

Umbelliferon- α -carbonsäure.

Durch kurzes Erwärmen des Esters mit der zwei Molekulargewichten Alkali entsprechenden Menge Natronlauge. Säuren fällen aus der Lösung ein farbloses Pulver, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Farbloses Krystallpulver, welches bei 105° Wasser verliert und bei 262° unter Gasentwicklung schmilzt.

$C_{10}H_6O_6$. Ber. C 58.2, H 2.9.
Gef. » 58.0, » 3.2.

Die verdünnten Lösungen der Säure in Alkohol, Eisessig, Schwefelsäure, Alkalien fluoresciren mit blauer Farbe.

Umbelliferon. Während die β -Carbonsäure beim Erhitzen beständig ist, zerfällt die α -Carbonsäure oberhalb ihres Schmelzpunktes glatt in Kohlendioxyd und Umbelliferon. Feine Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmp. 228°. Besitzen alle Eigenschaften des Umbelliferons.

Bei den Versuchen über Umbelliferon- α -carbonsäure hatten wir uns der prompten Mithilfe des Hrn. E. v. Krafft zu erfreuen.

53. **Adolf Jolles: Zur Kenntniss des Asparagins und der Asparaginsäure.**

[Aus dem chem.-mikroskop. Laborat. von Dr. M. u. Dr. Ad. Jolles in Wien.]

(Eingegangen am 30. Januar.)

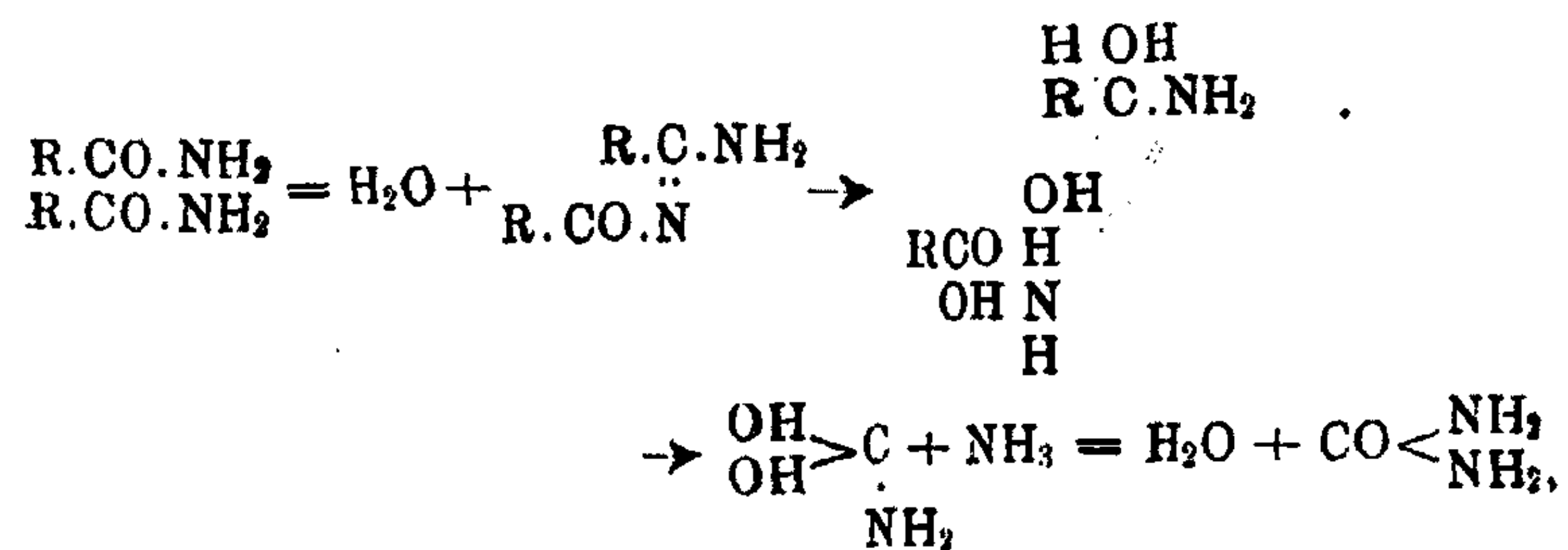
Bei der Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff¹⁾ war, abgesehen von der physiologischen Seite dieser Thatsache, besonders der Umstand zu weiteren Versuchen einladend, dass Harnstoff aus einem Körper gebildet werden kann, der den Stickstoff nicht in der dem Harnstoff eigenthümlichen Configuration an den Kohlenstoff gebunden

¹⁾ Diese Berichte 33. 2884 [1900].

hatte. Wie man sich auch den Reaktionsverlauf darstellen mag, immer ist man zu der Annahme gezwungen, dass in einem Stadium der Reaction ein Stickstoff-Atom mit einem Kohlenstoff-Atom zu Harnstoff zusammentritt, mit dem es früher nicht verbunden war. Um eventuell analoge Fälle beobachten zu können, wurden Oxydationsversuche mit verschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen angestellt; in der vorliegenden Abhandlung soll über die diesbezüglichen Versuche, soweit sie abgeschlossen sind, berichtet werden.

Zunächst habe ich im Anschlusse an Glykocoll und Hippursäure das Kreatin, Kreatinin, eine Reihe von Säureamiden und Amidosäuren der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung unter den bereits an anderer Stelle ausführlich beschriebenen Bedingungen unterzogen. Hierbei ergab sich bei Säureamiden, wie Formamid, Acetamid, Benzamid, der wenig überraschende glatte Zerfall in Säure und Ammoniak. Von Amidosäuren wurde im Anschlusse an das Glykocoll die Asparaginsäure in der angegebenen Richtung behandelt. Hierbei konnte nach erfolgter Oxydation in einem aliquoten Theile der Probe der gesammte Stickstoff durch Bromlauge im Azotometer frei gemacht werden. Nachdem aber die Fällung mit ätherischer Oxalsäurelösung ein absolut negatives Resultat ergab, so ist hierdurch eine quantitative Abspaltung von Ammoniak erwiesen, und es erscheint somit höchst unwahrscheinlich, dass die Gruppe CH.NH_2 in vorliegendem Complexe durch die Oxydation in Harnstoff übergeführt werden kann. Um so überraschender war der Verlauf des Oxydationsprocesses beim Asparagin, bei welchem, wie nachstehende analytische Befunde zeigen, die Hälfte seines Stickstoffes in Harnstoff umgewandelt wird, während die andere Hälfte als Ammoniak auftritt. Nachdem nach der Oxydation der Asparaginsäure es sehr unwahrscheinlich ist, dass der Harnstoff der CH.NH_2 -Gruppe entstammt, wird man zur Annahme gezwungen, dass die Bildung des Harnstoffes aus der CO.NH_2 -Gruppe erfolgt.

Man kann sich den Oxydationsprocess durch folgendes Bild veranschaulichen, ohne dass damit vorläufig etwa eine bestimmte Ansicht über den Reaktionsmechanismus der Moleküle ausgesprochen werden soll.



d. h. dass der Wasserstoff einer Amidogruppe mit dem Sauerstoff einer CO-Gruppe unter Wasseraustritt reagiert, und dass dadurch eine Bindung zwischen einem Stickstoff- und einem Kohlenstoff-Atom eintritt. Wenn mit diesem Kohlenstoff-Atom schon ein Stickstoff-Atom verbunden war, so entsteht die Gruppierung $\text{N}(\text{CN})$., aus der durch Aboxydation oder hydrolytischer Abspaltung der daran hängenden Reste die Entstehung von Harnstoff möglich erscheint.

Die Oxydation des Asparagins lässt sich auch in Parallele mit jener des Oxamids stellen, indem hier wie dort aus CO.NH_2 -Gruppen Harnstoff gebildet wird. Mit Hinblick darauf, dass bei den untersuchten Säureamiden, welche ja diese Gruppe ebenfalls enthalten, kein Harnstoff bei der Oxydation entsteht, lässt sich derzeit nur das Eine bestimmt aussagen, dass die Möglichkeit der Bildung von Harnstoff von dem Complexe des Moleküls abhängig ist, innerhalb dessen die CO.NH_2 -Gruppe steht. Welcher Art diese Abhängigkeit ist, lässt sich vor der Hand nur vermuthungsweise behaupten. Es scheint unter Anderem dadurch beeinflusst zu sein, ob der mit der CO.NH_2 -Gruppe verbundene Rest oxydabel ist oder nicht. Dieses Kriterium ist an und für sich jedenfalls noch nicht entscheidend. Hoffentlich werden sich durch weitere Versuche die Bedingungen der Harnstoffbildung noch besser präcisiren lassen.

Experimenteller Theil.

Beschreibung des Verfahrens.

Abgewogene Mengen (ca. 0.5 g) von Asparagin resp. Asparaginsäure wurden in etwa 400 ccm destillirtem Wasser in einem Becherglase gelöst, 10 ccm concentrirte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.84 hinzugesetzt, auf dem Drahtnetze erwärmt und Permanganatlösung (circa 8 g pro Liter) allmählich hinzugesetzt. Zu Beginn des Erwärmens kann der Zusatz der Permanganatlösung cubikcentimeterweise erfolgen; sobald sich die Lösung langsam zu entfärben beginnt, setzt man das Permanganat nur tropfenweise so lange hinzu, bis der letzte Permanganatzusatz nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen nicht verschwunden ist. Es ist darauf zu achten, dass während der Oxydation die Concentration der Lösung durch zeitweiliges Nachfüllen mit destillirtem Wasser annähernd gleich erhalten bleibe; es empfiehlt sich, während der Oxydation das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt zu halten. Sobald nach dem $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen die Färbung der Permanganatlösung nicht verschwunden ist, entfärbt man den Ueberschuss mit einigen Tropfen sehr verdünnter Oxalsäure. Hierauf füllt man den Inhalt des Becherglases in einen $\frac{1}{2}$ -Literkolben, spült nochmals mit destillirtem Wasser nach und kühlt den Inhalt des Kolbens ab.

Nunmehr setzt man allmählich Lauge hinzu, wobei nach jedesmaligem Zusatze der Lauge umgeschüttelt und gekühlt wird. Sobald das Mangan auszufallen beginnt, unterbricht man den Zusatz der Lauge und füllt den Inhalt des Kolbens mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf.

Analytischer Theil.

A. Asparaginsäure.

Zur Oxydation verwendete Menge 0.5756 g.

1. Volumetrische Stickstoff-Bestimmung.

a) 100 ccm der Lösung = 0.11512 g Sbst.: 10.42 ccm N (24°, 748 mm) = 11.472 mg N = 9.96 pCt. N.

b) 100 ccm der Lösung = 0.11512 g Sbst.: 10.28 ccm N (24°, 748 mm) = 11.32 mg N = 9.83 pCt. N.

2. Stickstoff-Bestimmung im oxalsauren Harnstoff nach Kjeldahl¹⁾.

0.23024 g Sbst.: 0.000106 g N = 0.04 pCt. N.

B. Asparagin.

Zur Oxydation verwendete Menge 0.5785 g.

1. Volumetrische Stickstoff-Bestimmung.

a) 100 ccm der Lösung = 0.1157 g Sbst.: 19.8 ccm N (24.5°, 747 mm) = 21.265 mg N = 18.3 pCt. N.

b) 100 ccm der Lösung = 0.1157 g Sbst.: 19.9 ccm N (24.5°, 747 mm) = 21.372 mg N = 18.4 pCt. N.

2. Stickstoffbestimmung im oxalsauren Harnstoff nach Kjeldahl²⁾.

200 ccm der Lösung = 0.2314 g Sbst.: 0.02155 g N = 9.31 pCt. N.

3. Zur genauen Identificirung des Harnstoffes wurden wiederholt geringe Mengen von chemisch reinem Asparagin nach obigem Verfahren oxydirt, die Niederschläge von oxalsaurem Harnstoff gesammelt und bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Die Analyse des Oxalates ergab folgende Werthe:

a) 0.2086 g Sbst.: 0.1738 g CO₂, 0.0939 g H₂O.

(CON₂H₄)₂C₂O₄H₂. Ber. C 22.86, H 4.76.

Gef. » 23.18, » 5.06.

b) Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl.

0.2163 g Sbst.: 0.0583 g N.

Ber. N 26.66. Gef. N 26.95.

¹⁾ In 200 ccm der Lösung wurde der Harnstoff als oxalsaurer Harnstoff nach dem von mir bereits genau beschriebenen Verfahren (diese Berichte 33, 2834 [1900]) abgeschieden und der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

c) Volumetrische Stickstoffbestimmung.

0.0842 g Sbst.: 20.1 ccm N (24°, 756 mm) = 22.29 mg N.

Ber. N 26.66. Gef. N 26.47.

d) In 0.1183 g Sbst. wurde die Oxalsäure mit Permanganatlösung titirt.
(1 ccm KMnO_4 = 0.002257 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.)

Verbraucht wurden 22.64 ccm KMnO_4 -Lösung = 0.0511 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Ber. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. 42.86. Gef. 43.29.

54. W. Eidmann und L. Moeser: Ueber die Bildung von Magnesiumnitrid durch Erhitzen von Magnesium an der Luft.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Naumann zu Giessen.]

(Eingegangen am 22. Januar.)

Die Bildung von Magnesiumnitrid bei der unvollständigen Verbrennung des Magnesiums an der Luft wurde zuerst beobachtet und untersucht von Mallet¹⁾. Derselbe verbrannte zum Zwecke eines Vorlesungsversuches Magnesiumband an der Luft, wobei geschmolzenes Metall brennend in einen untergestellten Tiegel tropfte. Beim Auspülen des Letzteren mit Wasser bemerkte er einen deutlichen Ammoniakgeruch, der auf die Bildung von Stickstoffmagnesium schliessen liess. Bei näherer Untersuchung dieser Erscheinung erkannte er bald, dass der ungenügende Luftzutritt die Ursache dieser Nitridbildung war. Um möglichst viel Magnesium in Nitrid überzuführen, erhitze er das pulverförmige Metall im offenen Tiegel bis zur Entzündung und bewirkte durch zeitweiliges Umrühren, dass auch die unteren Theile der Masse in Reaction traten. Auf diese Weise gelang es ihm, bis zu 27.5 pCt. des angewandten Magnesiums in die Stickstoffverbindung überzuführen. Merz²⁾ bestätigte die Richtigkeit der Mallet'schen Ergebnisse und empfiehlt als Vorlesungsversuch, um die Ueberführung des Luftstickstoffs in Ammoniak durch Magnesiummetall zu zeigen, dieses in einem mit durchlochtem Deckel versehenen Tiegel zu erhitzen. Cl. Winkler³⁾ zeigte, dass beim Verbrennen von Magnesiumband an der Luft sowohl das abfallende Oxyd als auch der Oxydrauch frei von Magnesiumnitrid ist. Dagegen beobachtete er beim Erhitzen eines Gemisches von Magnesium und Magnesiumoxyd im einseitig geschlossenen Rohr — also bei ungenügendem Luftzutritt — eine wenn auch nur geringe Nitridbildung.

Bei allen diesen Versuchen, das Magnesiumnitrid durch Erhitzen des Magnesiums an der Luft zu erhalten, wurden jedoch nur

¹⁾ Chem. News, 38, 39 [1878]. ²⁾ Diese Berichte 24, 3942 [1891].

³⁾ Diese Berichte 23, 121 und 122 [1890].

verhältnissmässig geringe Nitridmengen gebildet; ein grosser Theil des Magnesiums blieb entweder unverändert oder verbrannte zu Oxyd.

Bedeutendere Nitridmengen erhielten 1896 Rossel und Franck¹⁾ bei dem Erhitzen von Magnesium und Calciumcarbid, wobei das Magnesium der Hauptsache nach in Magnesiumnitrid übergeht, während das Calciumcarbid oxydirt wird.

An Stelle des Calciumcarbids lassen sich, wie wir gefunden haben, auch viele andere Körper mit Erfolg anwenden. Theils sind dies Oxyde, auf welche das Magnesium reducirend einwirkt, theils sind es schwer flüchtige Metalle und gewisse andere Stoffe, die keine oder eine nur unwesentliche Veränderung bei der Reaction erleiden.

Von der ersten Gruppe sind zu nennen: Calcium-, Strontium-, Baryum-, Chrom-, Eisen-, Kupfer-Oxyd, Mangan-, Nickel-, Kobalt-Oxydul. Das Mischungsverhältniss dieser Oxyde mit Magnesium ist so zu wählen, dass ein Verdampfen und Umherschleudern der Masse nicht mehr eintritt, jedoch die für die Nitridbildung erforderliche helle Gluth entsteht. So nimmt man z. B. bei Chromoxyd am besten auf 1 Gewichtstheil Oxyd 3 Gewichtstheile Magnesium (1 + 3), bei Calciumoxyd 1 + 1, bei Kupferoxyd 1 + 4. Bei Ausführung der Versuche genügt es, die Masse im unbedeckten Eisentiegel bis zum Erglühen der Oberfläche zu erhitzen, da die Reactionswärme alsdann hinreicht, den Versuch zu Ende zu führen.

Zur zweiten Gruppe gehören Eisen, Kupfer, Silber, Blei, Magnesiumoxyd, Siliciumcarbid. Man verfährt am besten nach folgender Vorschrift. Gleiche Gewichtstheile Magnesium und Eisen (oder eines anderen der genannten Stoffe) werden in Pulverform gemischt und in einem unbedeckten Eisentiegel mit starker Flamme erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt die Reaction ein, indem die Masse von oben nach unten vorschreitend in helle Gluth gerät. Zum Gelingen des Versuchs ist es in diesen Fällen wesentlich, während der Dauer der Reaction (5—10 Minuten) die Flamme nicht zu entfernen.

Alle diese Reactionsproducte zeigen mehr oder weniger die gelbe Farbe des Magnesiumnitrids und geben mit Wasser übergossen unter sofortiger heftiger Erhitzung eine starke Ammoniakentwicklung. Bei Anwendung von Eisen, Kupfer, Silber, Blei ergiebt die Untersuchung der erhaltenen Reactionsproducte, dass die beigemengten Metalle der Hauptsache nach unverändert geblieben und die direct oxydirbaren (Eisen, Kupfer, Blei) nur in den oberen Schichten der Masse theilweise oxydirt worden sind. Als Beispiel für die gebildete Nitridmenge sei angeführt, dass die Analyse einer Durchschnittsprobe des aus gleichen Theilen Eisen und Magnesium erhaltenen Gesamtproductes einen Gehalt von 36 pCt. Nitrid ergab.

¹⁾ Chem. Ztg. 20, 38 [1896].

Da nicht nur Metalle, wie Eisen und Kupfer, die leicht Sauerstoff aufnehmen, beim Erhitzen mit Magnesium an der Luft dessen Nitridbildung begünstigen, sondern auch Edelmetalle, wie Silber, oder indifferente Stoffe, wie Magnesiumoxyd, so geht daraus hervor, dass diese Stoffe nicht oder doch nur in unbedeutendem Maasse durch Sauerstoffentziehung die Bildung des Magnesiumnitrids begünstigen. Vielmehr scheint es uns, dass das Magnesium durch diese Stoffe aufgelockert wird und so der Luft mehr Angriffspunkte bietet, wobei durch vermehrte Oxydation das Magnesium auf die zur raschen Stickstoffabsorption erforderliche helle Gluth gebracht wird.

Um die Bedingungen festzustellen, unter welchen das bei Luftzutritt erhitze Magnesium zur möglichst ausgiebigen Stickstoffbindung veranlasst wird, wiederholten wir die Versuche von Mallet und Merz und fanden, dass die Temperatur sowohl wie die Art des Luftzutritts von grösster Wichtigkeit für die Nitridbildung sind. Wir erhitzen zunächst Magnesiumpulver in einem eisernen Tiegel, dessen Deckel mit einem erbsengrossen Loch versehen war, mittels Teclu-Brenner eine halbe Stunde lang zum mehr oder weniger starken Glühen. In allen Fällen bestand das Reactionsproduct aus drei Schichten, einer oberen, weissen von Magnesiumoxyd, einer mittleren, grauschwarzen von der Hauptsache nach unverändertem Magnesium und einer unteren, grünlich-gelben Schicht von Magnesiumnitrid. Die relativen Mengen dieser drei Schichten waren sehr wechselnde, und zwar fanden wir, dass die unterste Schicht sich auf Kosten der mittleren um so mehr vergrössert, dass also um so grössere Nitridmengen entstehen, je stärker der Tiegel namentlich am Boden erhitzt wird. Die besten Resultate erhielten wir bei Anwendung des Gebläses, in welchem Falle fast kein Magnesium unverändert bleibt. Auch beim Erhitzen von Magnesiumpulver im offenen Tiegel bilden sich unter dieser Bedingung erhebliche Nitridmengen. Während Mallet bei seinen Versuchen nur bis 27.5 pCt. des angewandten Magnesiums im Stickstoffmagnesium überführen konnte, gelang es uns leicht, im offenen Tiegel bis zu 60 pCt. des angewandten Magnesiums in die Stickstoffverbindung umzuwandeln, durch anfangs vorsichtiges, später starkes, viertelstündiges Erhitzen vor dem Gebläse. Ein längeres Glühen ist zu vermeiden, weil dann kein Stickstoff mehr absorbiert, wohl aber das entstandene Nitrid durch Zutritt von Luftsauerstoff nach und nach in Oxyd übergeführt wird. Setzt man das Erhitzen sehr lange fort, so hat man schliesslich nur noch Oxyd.

Ausser der Temperatur ist in zweiter Linie auch die Grösse der Deckelöffnung von wesentlichem Einfluss auf die Menge des gebildeten Nitrids. Wir fanden, dass die Oxydschicht geringer wurde, wenn wir die Deckelöffnung kleiner wählten. Am geeignetesten erwies sich eine stecknadelgrosse Oeffnung, bei deren Anwendung eine

zur eine millimeterdicke, weisse Oxydschicht entsteht. Zur vollständigen Umwandlung des Magnesiums genügt unter diesen Umständen ein 15–20 Minuten dauerndes Erhitzen vor dem Gebläse.

Zur Ausführung des Versuchs verfährt man am besten folgendermassen: Einen kleinen Eisentiegel füllt man zu zwei Drittel mit Magnesiumpulver und bedeckt ihn mit einem durchlochtem Eisendeckel. Um die Oeffnung in der nöthigen Feinheit herzustellen, klebt man auf das erbsengrosse Loch des Deckels angefeuchtetes Asbestpapier und durchsticht dieses mit einer Stecknadel. Zur Herstellung eines luftdichten Verschlusses verkittet man den Raum zwischen Deckelrand und Tiegel mit angefeuchteter Asbestmasse und vertreibt dann die Feuchtigkeit durch vorsichtiges Erhitzen des oberen Theils des Tiegels. Hierauf erhitzt man mit der schräg gestellten Flamme des Gebläses den Tiegel 15–20 Minuten lang auf helle Rothgluth. Das erkaltete Reactionsproduct stellt eine gelbgrüne Masse dar, bedeckt mit einer dünnen, weissen Schicht. Die gelbgrüne Masse besteht aus nahezu reinem Magnesiumnitrid (gefunden 96–98 pCt. Mg_3N_2), während die obere weisse Schicht Magnesiumoxyd ist. Bei unzureichender Erhitzung finden sich dunkle Stellen von unvollständig umgesetztem Magnesium.

Das Gesamtproduct enthält bei richtig durchgeführter Operation 78–80 pCt. Magnesiumnitrid und 20–22 pCt. Magnesiumoxyd. Vergleichen wir dieses Ergebniss mit dem theoretischen Procentgehalt an Magnesiumnitrid für den Fall vollständiger gleichzeitiger Absorption des Luft-Stickstoffs und -Sauerstoffs, so sieht man, dass die erhaltene Menge Magnesiumnitrid (78–80 pCt.) der berechneten (82.3 pCt.) sehr nahe kommt.

55. Clemens Winkler: Anorganische Chemie und physikalische Chemie.

(Eingegangen am 5. Februar.)

Vor einiger Zeit habe ich¹⁾ darauf hingewiesen, dass die Pflege der anorganischen Chemie neuerdings vielfach die Gründlichkeit vermissen lasse, die ihr früher eigen gewesen ist, schon weil die Kunst des Analysirens, die ja der anorganische Chemiker unbedingt beherrschen muss, sich sichtlich im Rückgange befinde. Auch hatte ich Gelegenheit genommen, der mehr und mehr Platz greifenden Ansicht, dass physikalische Chemie und anorganische Chemie sich deckende Begriffe seien, mit kurzen Worten entgegenzutreten, damit es nicht

¹⁾ Clemens Winkler, diese Berichte, 33, 1693 [1900].

den Anschein gewinne, als läge die anorganische Chemie in den letzten Zügen und bedürfe eines rettenden Helfers, auf dass er ihr neuen Lebensodem einblase.

Wie die in grosser Zahl mir zugegangenen Zustimmungserklärungen beweisen, stehe ich mit solcher Meinung durchaus nicht vereinzelt da. Um so leichter kann ich die Abfertigung verschmerzen zu welcher F. W. Küster¹⁾ sich mir gegenüber veranlasst gesehen hat. Aber ich möchte mir zu dem damals nur flüchtig berührten Gegenstande doch noch einmal das Wort erbitten, nicht um Andersdenkende zu verletzen oder um Conflicte heraufzubeschwören, sondern einzig, um einer mehr und mehr hervortretenden irrthümlichen Vorstellung von dem Wesen der anorganischen Chemie in ihrer bisherigen Gestaltung zu begegnen, der zu Folge sie ihrer Selbstständigkeit entkleidet, ja als eine »Wissenschaft niedrigeren Ranges« hingestellt werden soll. Ich fühle mich hierzu berufen, weil diese selbe anorganische Chemie mir ein Menschenalter hindurch eine theure, beglückende Heimstätte gewesen ist, und weil die Erinnerung mich pietätvoll mit den der Mehrzahl nach dahingeschiedenen Meistern verbindet, die ihr dereinst in heiliger Begeisterung gedient haben.

Es ist ja richtig, dass der anorganischen Chemie während der letztvergangenen Jahrzehnte die pflegenden Hände gefehlt haben, ebenso wie ihr der frühere reiche Säftezufluss aus dem Nährboden der Forschung mangelte, weil die mächtig aufstrebende organische Chemie ihn vorwiegend für sich in Anspruch nahm. Aber [ein hundertjähriger Baum stirbt deshalb nicht, er treibt seine Wurzeln weiter und wird dabei nur fester und reckenhafter. So suchte sich auch die anorganische Chemie neue Nahrung und fand diese? auf physikalischem Gebiete, auf dem zur gleichen Zeit der Quell der Elektrizität kraftvoll zu sprudeln begann. Wer sollte sich der Früchte einer neuen Erkenntniss, die hieraus erwachsen, nicht freuen, welcher Chemiker sie nicht dankbar brechen? Nur soll man nicht sagen, dass der Baum selbst dadurch ein anderer geworden wäre; er ist geblieben, was er war, er trägt auch keinen anderen Namen und, wie er aus sich selbst heraus emporgewachsen ist, so wird er sich aus sich selbst weiter zu entwickeln wissen.

In gleichem Sinne äussert sich J. H. van't Hoff²⁾ in seinem mit Recht viel genannten Vortrage: »Ueber die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie« insofern wenigstens, als er das Fortbestehen der anorganischen Chemie in ihrer bisherigen Selbstständigkeit nicht antastet, wohl aber hervorhebt, welche Förderung ihr aus

¹⁾ F. W. Küster, Zeitschr. für anorg. Chem., 25, 205 (1900).

²⁾ J. H. van't Hoff, Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte. 1898, Erster Theil, S. 111.

der Heranziehung physikalischer Grundsätze und Methoden erwachsen ist und welche fernerhin für sie davon zu erwarten steht. Der innere Zusammenhang zwischen Chemie und Physik wird dadurch aufs Neue bewiesen, aber ihrem Wesen nach bleiben beide Wissenschaften verschieden, wie das auch von J. H. van't Hoff an anderer Stelle¹⁾ klar und zutreffend zum Ausdruck gebracht worden ist durch die Definition:

»Die Physik ist die Lehre von den Verwandlungen der Kraft oder besser der entsprechenden Arbeitsform, die Chemie diejenige von den Verwandlungen der Materie.«

Schon der Umstand, dass jede Verwandlung der Materie eine Energieänderung in sich schliesst, bedingt die Beziehung der Chemie zur Physik, ja man könnte sagen, ihre Abhängigkeit von dieser. Deshalb liegt auch in dem am gleichen Orte angeführten Ausspruch Bunsen's: »Ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist gar Nichts« eine tiefe Wahrheit. Immerhin ist dieser Ausspruch, der selbstverständlich ebensowohl für den organischen wie für den anorganischen Chemiker Geltung hat, mit einer gewissen Einschränkung zu nehmen, und anders ist er auch nicht gemeint. Denn die Gebiete der chemischen und der physikalischen Wissenschaft sind viel zu umfangliche, als dass der Einzelne Beide gleichzeitig voll zu beherrschen vermöchte. So sehr auch der Chemiker bestrebt sein soll, die Errungenschaften der Physik zu verstehen und zu verwerthen, so wird doch seine Forschungsarbeit, weil den Verwandlungen der Materie geltend, stets ihre bestimmte Eigenart haben, sie wird eben auf Grund chemischen Wissens und chemischer Erfahrung, mit einem Worte im chemischen Geiste, erfolgen müssen. Die Befähigung hierzu bringt aber Niemand mit auf die Welt, sie wird auch auf keinem anderen Wissensgebiete grossgezogen, sondern sie ist die Frucht langer, mühevoller Uebung. Deshalb muss auch die sichtlich an Ausbreitung gewinnende Meinung, dass die Beherrschung der Physik die Befähigung zu chemischer Forschungsthätigkeit gewissermaassen ganz von selbst in sich schliesse, als eine durchaus irrige und unstatthafte bezeichnet werden.

Auf dem Grenzgebiete von Physik und Chemie hat sich ein neuer Wissenszweig entwickelt, die physikalische Chemie. Derselbe treibt als üppigen, vielverheissenden Schössling die Elektrochemie, deren Entfaltung die Welt mit ungetheilter Bewunderung verfolgt und in welcher auch der Chemiker ein wahres Himmelsgeschenk zu erblicken hat. Denn während derselbe von Anbeginn seiner Thätigkeit vor-

¹⁾ J. H. van't Hoff, »Ueber die Entwicklung der exacten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert.« Hamburg u. Leipzig 1900, S. 7.

wiegend auf die Kraftform der Wärme angewiesen war, erschliesst sich ihm jetzt in der Elektrizität eine Energiequelle von früher kaum geahnter Bedeutung, und ganz besonders ist es die anorganische Chemie, die daraus unabsehbaren Nutzen zieht.

Aber so erfreulich diese Thatsache an sich ist, so giebt sie doch Niemandem das Recht, die physikalische Chemie als gleichbedeutend mit anorganischer Chemie hinzustellen. Denn die Heranziehung eines neuen oder doch vervollkommneten Hilfsmittels zur Herbeiführung chemischer Umsetzungen schliesst noch keinen chemischen Erfolg, keine eigentliche Mehrung der chemischen Thatsachen in sich. Die elektrische Schmelzung vollzieht sich bei Temperaturen, die sich auf dem Wege der Verbrennung nicht erreichen lassen, und sie erleichtert dementsprechend die Abscheidung des Aluminiums aus seinen Verbindungen oder die Darstellung von Metallcarbiden; aber schon lange vor ihrer Einführung hat man es verstanden, auf anderem, wenn auch schwieriger und theurer zum Ziele führendem Wege Aluminium und Carbide, beispielsweise Calciumcarbid, darzustellen, ja aus Letzterem das inzwischen technisch wichtig gewordene Acetylen zu entwickeln. Und ebenso ist die fabrikmässige Gewinnung von Natrium, Magnesium, Phosphor, Chlor auf chemischem Wege derjenigen auf elektrischem Wege vorausgegangen. Auch muss daran erinnert werden, dass zu wiederholten Malen gerade Chemiker es gewesen sind, welche sich zuerst des elektrischen Stromes für ihre Zwecke bedient haben. Die elektrolytische Bestimmung der Metalle z. B. rührt von C. Luckow in Deutz her und ist die Folge einer 1867 von der Mansfeldischen gewerkschaftlichen Ober-Berg- und Hütten-Direction in Eisleben erlassenen Preisausschreibung; die experimentelle Darlegung des Volumengesetzes unter Mitwirkung elektrolytischer Zersetzungen ist den denkwürdigen Arbeiten A. W. Hofmann's zu verdanken. Mag man diesen Arbeiten neuerdings auch den Vorwurf gemacht haben, dass bei ihrer Durchführung »grosse Schnitzer bezüglich der elektrischen Verhältnisse« untergelaufen seien, ihr Werth als solcher und ihre Bedeutung als die Leistung eines Chemikers bleiben deshalb unverändert fortbestehen. Bis jetzt ist durch sie der chemischen Wissenschaft mehr genützt worden als durch die Jontheorie, die vielleicht noch an Bedeutung gewinnen wird, zur Zeit aber keineswegs zur Klarlegung und Veranschaulichung aller für den Chemiker in Betracht kommenden Verhältnisse ausreicht.

Dass es dem Physiker gelungen ist, durch eine Fülle von Errungenschaften auf seinem, insbesondere auf elektrischem Gebiete staunenswerthe Triumphe zu feiern und damit auch der Weiterentwicklung der anorganischen Chemie einen neuen Anstoss zu geben, unterliegt keinem Zweifel. Aber diese Thatsache ist an sich schon so ruhm-

voll für ihn, dass er sich dabei bescheiden könnte. Wenn er, um an das obige Beispiel anzuknüpfen, dem Chemiker in Gestalt der elektrischen Schmelzung ein neues Machtmittel darbot und ihn in die Lage versetzte, mit dessen Hilfe Carbide von hochliegender Bildungstemperatur darzustellen, so ist das eine Leistung, die nur mit grösster Dankbarkeit hingenommen werden kann. Aber mit ihr ist seine, des Physikers, Aufgabe streng genommen auch erfüllt; von hier ab hat der Chemiker einzutreten, ihm kommt es zu, jene Carbide in das Spiel der chemischen Reactionen einzuführen, mit ihrer Hilfe vielleicht eine Brücke von der anorganischen zur organischen Chemie zu schlagen.

Der Physiker, auch der physikalische Chemiker, verkennt seinen Standpunkt gänzlich, wenn er vermeint, auf anorganischem Gebiete die Führerschaft übernehmen zu können, wenn er sogar, wie Richard Lorenz¹⁾ dies kürzlich gethan hat, die Behauptung aufstellt, dass es an den deutschen Hochschulen nicht an Lehrkräften für anorganische Chemie mangle, und dass die Unterrichtsbehörden nur deshalb der gegentheiligen Ansicht seien, weil sie bei ihren Erkundigungen nicht aus den richtigen Quellen geschöpft hätten.

Allerdings spricht Hr. Lorenz hierbei von anorganischer Chemie in modernem Sinne, d. h. im Sinne des Elektrikers. Er spricht sogar von einem »Wiedererwachen« der anorganischen Chemie, ja er vermeint, dass Deutschland im Begriffe stehe, die anorganische Industrie bei sich »einzubürgern« und das »Wagniss« zu unternehmen, der alten englischen und französischen Industrie auf diesem Gebiete Concurrrenz zu machen.

Was soll man hierzu sagen? Am besten ist es, zu schweigen hierzu sowohl, wie zu vielen anderen Ausführungen der offenbar auf Contrastwirkung zu Gunsten der Elektrochemie berechneten Lorenz'schen Schrift. Sind dieselben doch auch nicht immer verständlich; ich wenigstens kann beispielsweise nicht begreifen, wie sich Jemand »technisch-chemisch« zum Anorganiker ausbilden, oder wie die anorganische Chemie an den technischen Hochschulen ihre Pflege in den Vorlesungen über chemische Technologie finden soll. Die chemische Technologie ist die Lehre von der Nutzanwendung, der Verwerthung der durch wissenschaftliche chemische Forschung festgestellten Thatsachen; ihr Studium setzt demnach deren Kenntniss schon voraus, kann aber unmöglich dazu dienen, sich umgekehrt dieselbe erst anzueignen.

¹⁾ Richard Lorenz, Ueber die Ausbildung des Elektrochemikers. Zeitschrift für Elektrochemie 7, 201 [1900]. (Im Sonderabdruck erschienen und durch Anmerkungen und einen Anhang erweitert, Halle a/S. 1901.)

Wohl bedarf die Pflege der anorganischen Chemie dringend der Aufhülfe, wohl müssen Männer erstehen, welche die Fähigkeit besitzen, sie thatkräftig in die Hand zu nehmen und ihr lehrend zu dienen. Aber zum Lehrer der anorganischen Chemie kann sich nur Derjenige aufwerfen, der sich in erfolgreicher Weise forschend auf ihrem Gebiete bethätigt und so den Beweis dafür geliefert hat, dass er wirklich Chemiker, und zwar ein sie beherrschender, leistungsfähiger Chemiker, ist. Die Mehrzahl derer, die das waren, ruht im Grabe, der Nachwuchs hat sich Jahrzehnte hindurch vorwiegend der organischen Chemie zugewendet, und so fehlt es denn gegenwärtig thatsächlich an Lehrkräften für die anorganische und für die untrennbar mit ihr verbundene analytische Chemie. Aber der Ersatz wird nicht lange auf sich warten lassen, wenn man nur erst einmal begonnen hat, in den bei Universitäten und technischen Hochschulen bestehenden chemischen Laboratorien der Pflege der anorganischen Chemie die frühere Sorgfalt zuzuwenden. Und nur die genannten, nicht die physikalischen Institute, können als geeignete Erziehungsstätten für den anorganischen Chemiker der Zukunft angesehen werden, denn sie allein sind es, in denen chemischer Geist, chemisches Empfinden grossgezogen wird. Die Errichtung neuer, grosser Lehrinstitute für anorganische Chemie erscheint verfrüht, so lange nicht ein vom Wesen und den Aufgaben der anorganisch-chemischen Forschung durchdrungener Nachwuchs erstanden ist, und zwar ein Nachwuchs, der durch bahnbrechende Experimentalarbeiten seine Leistungsfähigkeit bewiesen hat. Inzwischen können die Talente sich mit den vorhandenen Hilfsmitteln, sie können sich in der Stille bilden. Denn durch das Institut allein wird noch kein anorganischer Chemiker geschaffen, keiner, wie die vorwärtsdrängende Wissenschaft, keiner auch, wie die chemische Industrie ihn braucht. Und diese Letztere hat ein sehr gewichtiges Wort mitzusprechen. Theoretische Speculationen allein, mögen sie noch so geistvoll sein, können ihr nicht genügen, sie bedarf neuer Thatsachen und geeignet geschulter Kräfte, mit denen sie die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung in Capital, in Nationalwohlstand umsetzen kann. Bleiben die hierauf gerichteten Forderungen ihrer Vertreter unerfüllt, so wird die Zeit kommen, wo die Klage ertönt: «Wir brauchen Brot und man giebt uns Steine!»

Ich würde es bedauern, wenn die vorstehenden Ausführungen Anlass zum Widerspruch gäben, doch glaube ich nicht, dass ich mich in solchem Falle zu einer Gegenäusserung herbeilassen würde. Stehe ich doch nahe vor dem Abschluss meiner chemischen Laufbahn, und nur der Wunsch, die anorganische Chemie, die ich noch in ihrer Blüthezeit gekannt habe, sich wieder auf eigener Bahn und aus eigener Kraft entwickeln zu sehen, hat mich zu einer Aeusserung über Zustände veranlasst, die nach meiner Ueberzeugung des refor-

mißlichen Eingriffes bedürfen. So fern es mir liegt, den eminent fördernden Einfluss der physikalischen Chemie auf die chemische Gesamtwissenschaft zu verkennen, so wenig kann ich mich der Ansicht anschließen, dass sie oder, enger gefasst, die Elektrochemie an die Stelle der anorganischen Chemie zu treten vermöchte. Die Chemie gliedert sich eben nicht mehr wie früher in zwei, sondern in drei Hauptzweige, die physikalische, die anorganische und die organische Chemie. Jeder derselben umfasst ein so grosses Gebiet, dass er besondere und auch besonders geschulte Vertreter braucht; solche für die anorganische Chemie heranzuziehen, muss eine der nächsten Aufgaben sein, dann aber wird dieselbe auch wieder erstarken und in die Lage kommen, erfolgreich in den Wettbewerb um Leistung und Verdienst einzutreten.

Freiberg i. S., den 3. Februar 1901.

58. Alfred Stock und Otto Poppenberg: Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid.

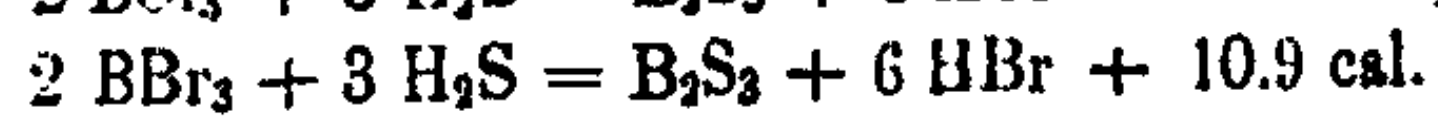
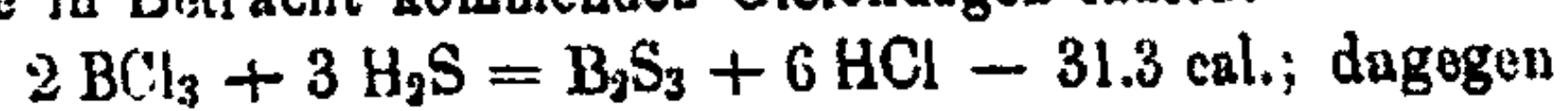
[I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Februar.)

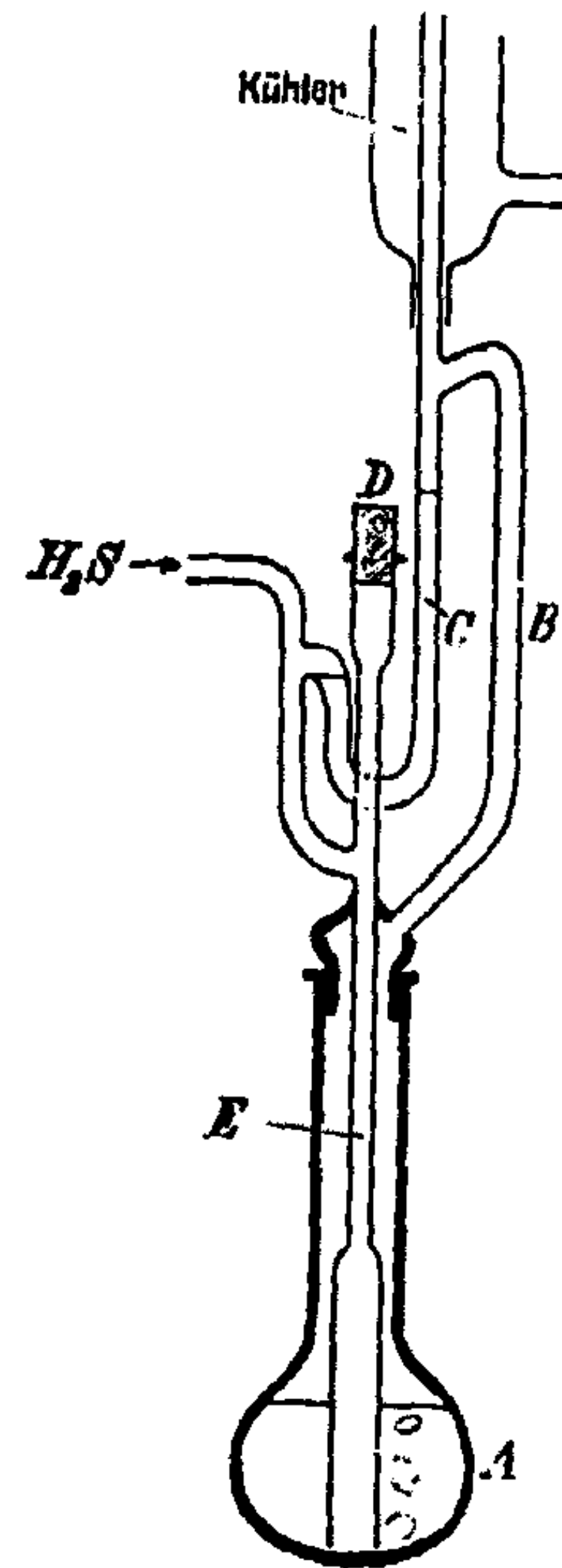
Leitet man Schwefelwasserstoffgas in Borchlorid ein, so verflüchtigt sich Letzteres, ohne dass die beiden Körper mit einander in Reaction treten. Auch Erwärmen des Gemenges beider Gase bis auf 250° veranlasst noch nicht ihre Verbindung. Erst beim Durchleiten durch ein dunkelrothglühendes Rohr findet eine theilweise Vereinigung statt, und es bildet sich, stets durch wechselnde Mengen Chlorid verunreinigtes, Bortrisulfid.

Ganz anders verhält sich das Borbromid. Es reagirt, wie sich übrigens aus den thermochemischen Daten voraussehen liess¹⁾, bereits in der Kälte glatt mit Schwefelwasserstoff. Bromwasserstoff geht fort, und es bilden sich schön krystallisirte weisse Körper. Leider gelang es uns noch nicht, auf diesem Wege einheitliche Verbindungen zu fassen, da der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes durch die Krystallisation der ganzen Masse ein Ziel gesetzt wird und daher die entstehenden Producte stets Gemenge verschiedener Verbindungen sind.

¹⁾ Die in Betracht kommenden Gleichungen lauten:



Bessere Resultate erzielten wir, als wir den Schwefelwasserstoff auf Lösungen des Borbromids wirken liessen. Wir verwendeten Benzol und Schwefelkohlenstoff mit gleich gutem Erfolge als Lösungsmittel. Anfangs machte es uns grosse Schwierigkeiten, dass das Einleitungsrohr, durch welches der Schwefelwasserstoff zugeführt wurde, sich gegen Ende der Einwirkungszeit durch die gebildeten Krystalle regelmässig in wenigen Minuten verstopfte. Später vermieden wir diesen Uebelstand mit Hilfe des beistehend abgebildeten Apparates, der uns



vorzügliche Dienste leistete und in vielen ähnlichen Fällen zur Anwendung gelangen kann. Wir arbeiteten bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels; bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff befand sich der Kolben A in einem auf 50° gehaltenen Bade von concentrirter Schwefelsäure. Die Einrichtung des Apparates selbst geht aus der Zeichnung hervor. Der durch das Rohr E in die Flüssigkeit geleitete Schwefelwasserstoff gelangt mit den Schwefelkohlenstoffdämpfen durch B in den Kühler. Hier condensirt sich der Schwefelkohlenstoff und sammelt sich, zurückfliessend, in dem U-förmigen Verbindungsstück C an. Zunächst steigt er, dem inneren Drucke im Apparat das Gleichgewicht haltend, im rechten Schenkel empor, bis dann der Ueberschuss aus dem linken Schenkel in das Einleitungsrohr E stetig hinabfliesst und jede Krystallbildung in demselben verhindert. Natürlich muss man, um das Rohr C zu verschliessen, bei Beginn des Versuches etwas Schwefelkohlenstoff durch das

obere Ende des Kühlers eingiessen. Auf demselben Wege ersetzt man den verdampfenden Schwefelkohlenstoff¹⁾. Die Verlängerung des Einleitungsrohres E bleibt durch den Kork D verschlossen und dient nur dazu, um bei einer doch etwa eintretenden Verstopfung des Rohres E mit Hilfe eines Drahtes das Hinderniss beseitigen zu können. Als Dichtungsmittel für den Glasschliff diente syrupöse Phosphorsäure.

Wir verarbeiteten in einer Portion etwa 50 g Borbromid. Dieselben wurden mit dem gleichen Gewicht Schwefelkohlenstoff gemischt und der gut getrocknete Schwefelwasserstoff langsam hindurchgeleitet.

¹⁾ Will man die Verdampfung des Schwefelkohlenstoffes im Apparat vermeiden, so lässt man den zur Verwendung gelangenden Schwefelwasserstoff zuvor eine Waschflasche mit Schwefelkohlenstoff passiren.

Zu Beginn verlassen Ströme Bromwasserstoffgases den Apparat durch das obere mit einem Chlorcalciumrohr verbundene Kühlerende. Nach 48-stündigem Einleiten bildete das entweichende Gas kaum noch Nebel. Trotzdem muss man aber mit dem Durchleiten längere Zeit fortfahren, um das Brom vollständig auszutreiben; nach 6 Mal 24-stündiger Einwirkung hörten wir mit dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes auf und verdampften die Lösung im Vacuum. Es hinterbleibt in theoretischer Ausbeute ein hübsch krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $B_2S_3 \cdot H_2S$, der für die meisten Zwecke bereits hinlänglich rein ist und höchstens ein Procent des ursprünglichen Bromides noch enthält. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff erhält man die Krystalle gänzlich frei von jeder Verunreinigung.

Der neue Körper ist, wie die unten mitgetheilten Analysen zeigen, die der Metaborsäure entsprechende Sulfoverbindung $B_2S_3 \cdot H_2S$.

Er krystallisirt in langen weissen Nadeln, die stark nach Schwefelwasserstoff riechen. Durch Wasser wird er unter Bildung von Borsäure und Schwefelwasserstoff äusserst heftig zersetzt. Er löst sich unverändert in Benzol und Schwefelkohlenstoff und lässt sich daraus umkrystallisiren. Ein Theil erfordert etwa 5 Theile warmen Benzols zu seiner Lösung; die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist ungefähr die gleiche, wird aber beim Abkühlen auf -20° sehr gering. Gegen die Feuchtigkeit der Luft sind die Krystalle äusserst empfindlich; so kommt es, dass sie beim Wiederauflösen stets einen unbedeutenden, sehr leichten, flockigen Rückstand von Borsäure hinterlassen. Der Körper gleicht dem Bortrisulfid¹⁾ darin, dass er mit vielen organischen Verbindungen reagirt. Auf Alkohol wirkt er unter starker Erwärmung und Schwefelwasserstoffentwicklung ein, auch mit Aether scheint er sich, wenigstens theilweise, zu verbinden. Wir hoffen, über diese Reactionen später Näheres mittheilen zu können.

Wie die Metaborsäure leicht das Wasser, so giebt unsere Sulfoverbindung leicht ihren Schwefelwasserstoff ab. Langsam erfolgt das beim Aufbewahren unter gewöhnlichem Druck und Temperatur, schneller im Vacuum über Schwefelsäure, am raschesten beim Erhitzen.

Wir erwärmten eine grössere Menge des Körpers im Schwefelsäurebade. Bei 100° begann die Schwefelwasserstoffentwicklung kräftig zu werden. Erhöht man die Temperatur nur allmählich, so findet dieser Schwefelwasserstoffverlust statt, ohne dass die Krystalle ihre äussere Form ändern; sie büssen nur ihren Glanz ein und färben sich gelblich. Der gesammte Schwefelwasserstoff entweicht auf diese Weise unterhalb 150° ; steigert man die Erhitzung bis 300° , so

¹⁾ Vergl. Moissau, Compt. rend. 115, 207

hinterbleibt reines Bortrisulfid, in Wasser völlig klar löslich (s. u. die Analyse). In etwas anderer Form vollzieht sich der Uebergang in das Trisulfid, sobald man die Krystalle rasch erhitzt. Sie schmelzen dann, der Schwefelwasserstoff entweicht in Blasen, und es bleibt schliesslich Trisulfid als blasige, geschmolzene Masse zurück. Das Trisulfid ist im Gegensatze zu dem Sulfhydrat in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Es sei hier bemerkt, dass auch schon beim Eindampfen der Benzollösung bei 60° ein Theil der Substanz ihren Schwefelwasserstoff abgibt und in das unlösliche Trisulfid übergeht. Ebenso bildet sich bei der Darstellung, sobald man Benzol als Lösungsmittel für das Borbromid anwendet, allmählich ein Niederschlag des Trisulfids; wir empfehlen daher die Anwendung des Schwefelkohlenstoffes, bei dem die Lösung völlig klar bleibt.

Im geschlossenen Rohr erhitzt, beginnen die Krystalle bei 120° zu schmelzen und bilden bei 135–140° eine klare, wasserhelle Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Eine Sublimation findet bis 250° im geschlossenen Rohr nicht statt. Beim Erhitzen in offenen Gefässen verflüchtigt sich stets eine minimale Menge Trisulfid mit den Schwefelwasserstoffdämpfen und setzt sich an kälteren Stellen in Form haarfeiner Nadelchen an.

Zur Analyse wurde eine entsprechende Menge Substanz in einem langen, engen Wägeröhrchen abgewogen. Dasselbe wurde dann nach Entfernung des Stopfens in einen 500 ccm Messkolben, in welchem sich etwas Kalilauge befand, an einem Platindraht hinabgelassen. Durch vorsichtiges Neigen des gut verschlossenen Kolbens mit dem Röhrchen liess man langsam Tröpfchen der Kalilauge zur Substanz treten und bewirkte so eine allmähliche Zersetzung derselben. Sobald alles gelöst war, wurde bis zur Marke (unter Berücksichtigung des Volums des angewandten Wägeröhrchens) aufgefüllt und in einzelnen Portionen die Borsäure und der Schwefelwasserstoff bestimmt. Erstere wurde mit Barytlösung unter Mannitzzusatz¹⁾ titirt, Letzterer mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt, das gebildete Schwefelsilber im Wasserstoffstrom reducirt und als metallisches Silber zur Wägung gebracht. Diese Methode gab uns bessere Resultate als die Oxydation der alkalischen Lösung mit Bromwasser und die Fällung als Baryumsulfat, welche wir zuerst anwandten. Es schied sich dabei öfters Schwefel ab, der durch kein Mittel mehr zu oxydiren war.

Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes wurde eine gewogene Probe der Krystalle im Schwefelsäurebade bis 300° erhitzt, der entwickelte Schwefelwasserstoff durch einen Wasserstoffstrom verdrängt

¹⁾ Vergl. Jones, Amer. Journ. of Science 7, 147 und Stock, Compt. rend. 130, 516. Wir halten uns vorher überzeugt, dass die Gegenwart von Schwefelwasserstoff die Bortitration garnicht beeinflusst.

und in einer ammoniakalischen Silberlösung absorbiert. Aus den Zahlen für Schwefelwasserstoff sind die unten mit aufgeführten Werthe für den Gehalt an Wasserstoff berechnet. Das Material für Analyse I war in Schwefelkohlenstofflösung, das für Analyse II in Benzollösung dargestellt worden.

	Gefunden:		Berechnet für B_2S_3, H_2S :
	I.	II.	
S	84.27	88.95	84.21 pCt.
B	14.64	14.64	14.47 »
H	1.26	1.31	1.32 »
	100.17	99.90	100.00 pCt.
H_2S	21.48	22.39	22.36 »

Eine Analyse des beim Erhitzen auf 300° zurückbleibenden Bortrisulfids ergab:

	Gefunden:	Berechnet für B_2S_3 :
	S	81.11
B	18.75	18.64 »
	99.86	100.00 pCt.

Die Löslichkeit des Sulhydrates in Benzol ermöglichte es uns, eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode vorzunehmen. Wir stellten, da die Substanz, wie oben erwähnt, beim Wiederauflösen einen kleinen Rückstand von Bortrioxyd gab, eine grössere Menge filtrirter Lösung in Benzol her. Während ein Theil zur Bestimmung des Gefrierpunktes Verwendung fand, bestimmten wir den Gehalt an Sulfoverbindung in einem anderen, der mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdampfen des Benzols auf dem Wasserbade wurde die Borzäure titrimetrisch bestimmt.

Eine Lösung, welche 1.505 g Substanz in 100 g des Lösungsmittels enthielt, ergab eine Depression von 0.518° . Es berechnet sich daraus das Molekulargewicht 145; der Formel B_2S_3, H_2S kommt das Molekulargewicht 152 zu.

Ueber einige weitere Eigenschaften und Reactionen des neuen Körpers werden wir später berichten.

57. O. Kühling: Ueber das Verhalten der arsenigen Säure gegen Permanganat.

(Eingegangen am 11. Februar.)

Im Anschluss an meine vor einiger Zeit ausgearbeitete Methode zur Bestimmung der phosphorigen Säure (diese Berichte 33, 2914 [1900]) habe ich das Verhalten der arsenigen Säure einer Untersuchung unterzogen und gefunden, dass auch diese mit Permanganat bestimmt werden kann.

Löst man arsenige Säure in wenig Alkali, versetzt die Lösung mit einer ausreichenden Menge Zinksulfat und giebt Permanganat hinzu, so findet schon in der Kälte Entfärbung statt. Nachdem etwa 70–80 pCt. der angewendeten Säure oxydirt sind, tritt bleibende Rothfärbung ein, der Rest des Arsens wird erst in der Hitze oxydirt. Aber auch bei erhöhter Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende der Operation stark ab, und man darf deshalb die Umsetzung erst dann als beendet ansehen, wenn die die Endreaction bezeichnende Rothfärbung, welche übrigens leicht zu erkennen ist, noch nach $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ -ständigem Erhitzen auf dem Wasserbade bestehen bleibt. Die Permanganatlösung kann man, so lange die Entfärbung in der Kälte stattfindet, rasch hinzugeben; später lässt man zweckmässig jedesmal nur kleine Mengen (nicht mehr als 0.2 ccm) zufließen, die man durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfärbt, ehe man von Neuem mit Permanganat versetzt. Verfährt man nicht in dieser Weise, sondern giebt, etwa veranlasst durch den bereits annähernd bekannten Verbrauch an Maassflüssigkeit, grössere Mengen (0.5–1 ccm) hinzu, so tritt zuweilen vor Beendigung der Oxydation eine auffallend starke Verzögerung der Umsetzung ein, bei welcher die Rothfärbung auch bei $\frac{1}{2}$ -ständigem Erwärmen noch bestehen bleiben kann.

Die Lösung, welche längere Zeit mit Permanganat erwärmt wird, muss selbstverständlich frei von oxydablen Stoffen sein. Zum Lösen verwendet man deshalb, da das gewöhnliche Aetzalkali, ebenso wie Soda und Bicarbonat selten gegen Permanganat indifferent sind, aus Alkohol krystallisirtes Kali, welches durch wiederholtes Eindampfen seiner wässrigen Lösung von Alkohol befreit wird. — Vermeidet man einen Ueberschuss von Alkali, so genügt zunächst ein Zusatz von 20 ccm 10-procentiger Zinksulfatlösung; zweckmässig versetzt man aber die Lösung von Neuem mit etwas Zinksulfat, wenn auch in der Hitze das Tempo, in welchem Entfärbung eintritt, sich zu verzögern beginnt.

Da diese Methode ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt, so habe ich versucht, sie in ähnlicher Weise zu modificiren, wie ich es bei der phosphorigen Säure beschrieben habe, d. h. die Lösung zunächst mit einem Ueberschuss von Permanganat zu erwärmen und

nun entweder das abgeschiedene Mangansuperoxyd oder das unverbrauchte Permanganat jodometrisch zu bestimmen. Beide Methoden führten aber hier nicht zum Ziel, weil, wenn man in üblicher Weise das durch die Superoxyde aus Jodkaliumlösung ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert, kurz nach eingetretener Entfärbung von Neuem Jodabscheidung eintritt, ein Process, der sich auch nach erneuter Entfärbung durch Thiosulfat noch mehrere Male wiederholt und jedenfalls durch die Anwesenheit der Arsensäure bedingt ist, die im Niederschlag an Zink gebunden sein dürfte.

Dagegen gelingt es, die Oxydation in anderer Weise zu beschleunigen. Arsenige Säure wird nämlich auch in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat glatt oxydiert (ohne Anwendung von Zinksulfat), wenn man die Operation in ziemlich stark saurer Lösung und annähernd bei Siedehitze vornimmt. Man verwendet zweckmässig Lösungen, welche etwa 10—20 Procent Schwefelsäure enthalten. Da unter diesen Umständen das Permanganat sehr energisch wirkt, so muss man noch sorgfältiger als vorher darauf achten, dass die zum Lösen verwendeten Reagentien frei von oxydablen Stoffen sind, oder man muss die Lösungsmittel in abgemessenen Mengen verwenden und im aliquoten Theil die unter den Verhältnissen der Analyse von ihnen selbst verbrauchte Permanganatmenge bestimmen. Man vermeidet diesen umständlichen Weg am besten dadurch, dass man die arsenige Säure zunächst mit einer etwa 30—40-procentigen Schwefelsäure erwärmt, wobei nach kurzer Zeit fast vollständige Lösung eintritt. Bleiben einige Flocken zurück, so ist das unerheblich, da der Rest im Laufe der Operation sich doch allmählich auflöst. — Das Gefäss, in welchem man die Operation vornimmt, wird zweckmässig mit Permanganat und Schwefelsäure gereinigt. — Die Analyse selbst führt man in der Weise aus, dass man die auf etwa 100 ccm verdünnte Lösung im Erlenmeyer bis fast zum Sieden erbitzt und dann anfangs rasch, später langsamer Permanganat zugiebt, wobei man von Zeit zu Zeit von Neuem erhitzen muss. — Die Entfärbung geht zunächst ziemlich rasch vor sich; sind nur noch geringe Mengen unoxydierter arseniger Säure vorhanden, so erfolgt sie langsamer; man erbitzt dann nach dem jedesmaligen Permanganatzusatz 1—2 Minuten lang bis fast zum Sieden und betrachtet die Oxydation als beendet, wenn nach dieser Operation die Rothfärbung nicht mehr verschwindet. Zu empfehlen ist es, in einer Vorprobe den ungefähren Permanganatverbrauch durch jedesmaligen Zusatz von ca. 0.5 ccm zu ermitteln um dann in einem zweiten Versuch von vornherein soviel Maassflüssigkeit zuzugeben, als vorhin eben noch entfärbt wurde, und dann durch tropfenweisen Zusatz die Analyse zu Ende zu führen.

Die Versuche wurden mit glasiger arseniger Säure ausgeführt, welche durch wiederholte Sublimation auf das Sorgfältigste gereinigt

wurde. — Die Permanganatlösungen wurden auf Tetraoxalat eingestellt. Bezüglich der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass beim Titrieren unter Anwendung von Zinksulfat 2 Mol. Kaliumpermanganat 3 Sauerstoffatome, in schwefelsaurer Lösung aber deren 5 abgeben. Auf Tetraoxalat bezogen, würde das durch folgende Verhältnisse ausgedrückt werden: $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (254 Gewichtstheile) = $\frac{4}{5}$ Kaliumpermanganat:

I. Analysen mit Zinksulfat:

$$2 MnO_4K = 30 = \frac{3}{2} As_2O_3; \text{ mithin}$$

$$254 \text{ Tetraoxalat} = \frac{3 \cdot 4 \cdot 198}{2 \cdot 2 \cdot 5} = \frac{198 \cdot 3}{5} As_2O_3.$$

II. Analysen in schwefelsaurer Lösung:

$$2 MnO_4K = 50 = \frac{5}{2} As_2O_3; \text{ mithin}$$

$$254 \text{ Tetraoxalat} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 198}{2 \cdot 2 \cdot 5} = 198 As_2O_3.$$

Angewendet wurden die folgenden Permanganatlösungen:

A: 0.2880 g Tetraoxalat	= 31.50 ccm
B: 0.2967 »	= 36.55 »
C: 0.2976 »	= 36.05 »
D: 0.2964 »	= 42.55 »

I. Analysen bei Gegenwart von Zinksulfat:

1. 0.2158 g Substanz	verbrauchten	30.45 ccm Lösung A	= 0.2171 g As_2O_3 .
2. 0.2171 »	»	30.55 »	= 0.2177 »
3. 0.2175 »	»	30.65 »	= 0.2185 »
4. 0.2178 »	»	30.75 »	= 0.2192 »
5. 0.1540 »	»	40.15 »	C = 0.1550 »
6. 0.1540 »	»	40.20 »	= 0.1553 »
7. 0.1535 »	»	39.45 »	= 0.1523 »
8. 0.1536 »	»	40.00 »	= 0.1546 »
9. 0.1557 »	»	53.65 »	D = 0.1562 »
10. 0.1541 »	»	53.20 »	= 0.1548 »

II. Analysen in schwefelsaurer Lösung:

1. 0.2173 g Substanz	verbrauchen	34.4 ccm Lösung B	= 0.2177 g As_2O_3 .
2. 0.2178 »	»	34.50 »	= 0.2183 »
3. 0.2163 »	»	34.25 »	= 0.2167 »
4. 0.2160 »	»	34.10 »	= 0.2153 »
5. 0.2175 »	»	34.45 »	= 0.2178 »
6. 0.2169 »	»	34.30 »	= 0.2172 »

Anorganisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

58. K. A. Hofmann, A. Korn und E. Strauss:
 Ueber die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf radioactive
 Substanzen.

(Eingeg. am 5. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Unsere Versuche wurden in der Absicht unternommen, inactiven Substanzen durch Kathodenstrahlen die Fähigkeit zu ertheilen, unsichtbare Becquerel-Strahlen auszusenden. Zwar sind wir noch lange nicht zu einem Abschluss gelangt, doch müssen wir einen Theil unserer Resultate schon jetzt veröffentlichen, da sie eine wichtige Ergänzung zu unserer Mittheilung über das radioactive Blei¹⁾ bilden. In diesem haben wir durch gewichtsanalytische und durch qualitative Versuche die Anwesenheit eines Stoffes nachgewiesen, der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar ist, also kein Radium oder Actinium enthält. Die Unlöslichkeit des Sulfats in verdünnter Schwefelsäure und die Löslichkeit des Chlorides in Wasser gestatten uns die Trennung von Wismuth resp. Polonium. Dass Radium aus unseren Präparaten vollständig entfernt wurde²⁾, folgt daraus, dass deren Activität nach einigen Monaten verschwand. Die Wiederactivirbarkeit durch Kathodenstrahlen³⁾ beweist, dass die Wirksamkeit nicht von Polonium (Wismuth) herrührt, da die von uns aus denselben Mineralien abgeschiedenen Wismuthfällungen, nach dem freiwillig erfolgten Verluste ihrer Strahlungsfähigkeit, sich durch Kathodenstrahlen nicht mehr wirksam machen liessen. Gewöhnliches Bleisulfat, Quecksilbersulfat, Thallosulfat zeigten gleichfalls nicht diese Eigentümlichkeit unserer aus Pechblende, Bröggerit, Samarskit, Uranglimmer abgeschiedenen Bleipräparate. Für deren Gewinnung heben wir besonders hervor, dass wir sie nur aus den Mineralien selber mit den erwähnten Eigenschaften erhielten, nicht aber aus den uns von der Technik gelieferten Sodaanzugsrückständen der Pechblende, trotzdem in diesen Blei vorhanden war. Daraus folgt die Bestätigung unserer früheren Angaben: in den activen Bleipräparaten ist ein diesem Elemente analytisch sehr nahestehender, neuer Stoff vorhanden.

Im Folgenden werden wir kurz unsere mit Kathodenstrahlen angestellten Versuche beschreiben.

Zur Erzeugung der Kathodenstrahlen benutzten wir Hertz'sche Schwingungen, welche durch die Funken einer grossen Toepler'schen Influenzmaschine hervorgebracht wurden, indem wir einen Pol der Maschine mit einer in die evacuirte Röhre eingeschmolzenen Elektrode verbanden, der die Substanz in einem Abstände von ca. 8 cm gegen-

¹⁾ Diese Berichte 34, 8 [1901].

²⁾ Giesel, diese Berichte 33, 3569 [1900].

³⁾ Diese Berichte 34, 9 [1901].

überstand. Im Allgemeinen arbeiteten wir mit Röhren, in denen sich zwei Kathoden befanden, die beide mit demselben Pol der Influenzmaschine in Verbindung standen; bei grösserer Unsymmetrie der Zuleitungen gehen von der einen Kathode auch bei nicht sehr niedrigen Drucken (ca. 0.2 — 0.5 mm) intensive Kathodenstrahlen aus, und die Anordnung hat den Vortheil, dass man eben deshalb, weil man nicht zu sehr tiefen Drucken herabzugehen braucht, sehr viel Zeit erspart. Durch Versuche mit gewöhnlichen Kathodenstrahlen bei sehr tiefen Drucken überzeugten wir uns, dass in den Wirkungen derselben kein Unterschied besteht.

Quecksilbersulfat, Thallosulfat, Zirkonsulfat, gewöhnliches Bleisulfat, Thorsulfat und besonders Thoroxyd fluorescirten, aber keine der genannten Substanzen erlangte die Fähigkeit, im Dunkeln auf die photographische Platte zu wirken. Baryumsulfat, Baryum-Niobat, -Titanat und -Wolframat, Gadoliniumoxyd und die aus Samarskit abgeschiedenen¹⁾ seltenen Erden liessen sich nicht activiren. Wismuthhydroxyd²⁾ wurde vorübergehend schwach dunkel gefärbt, blieb aber inactiv. Dasselbe gilt von den aus Uranpecherz abgeschiedenen Wismuthpräparaten (Polonium), die nach längerem Aufbewahren ihre Activität verloren hatten.

Dagegen erhielt das Blei (als Sulfat) aus Uranpecherz, Bröggerit, Cleveit, Samarskit, Uranglimmer und Euxenit unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen — wobei dunkelblaue Fluorescenz zu beobachten war — die im Laufe der letzten Monate verlorene Fähigkeit, im Dunkeln auf die Platte wirkende Strahlen auszusenden, wieder. Am stärksten zeigte sich die Wirkung bei den Sulfaten, die wir aus den leichter löslichen Chloridfraktionen³⁾ darstellten.

Die Strahlung geht durch ein Aluminiumblech von 1 mm Dicke hindurch, ohne merklich geschwächt zu werden, und durchdringt auch Glas, nicht aber Gelatine. Daher sind die Platten nur an der der Substanz zunächst liegenden Seite stark geschwärzt. Die durch Kathodenstrahlen inducirte Wirksamkeit dauert wochenlang fort.

Das Bleisulfat aus Euxenit war direct nach seiner Abscheidung aus dem Mineral inactiv zum Unterschiede von den aus Uranpecherz, Bröggerit, Samarskit und Uranglimmer stammenden Präparaten, aber wie erwähnt, konnten wir dieses ebenso wie die letzt-

¹⁾ Die Samarskiterden waren nach ihrer Abscheidung zunächst stark activ, aber sie verloren diese Activität allmählich. Vergl. diese Berichte 33, 3126 ff. [1900].

²⁾ Wiedemann und Schmidt, Wied. Ann. 56, 201 und W. Arnold, Wied. Ann. 61, 313.

³⁾ Vergl. unsere Mittheilung, diese Berichte 34, 8.

genannten Substanzen durch Kathodenstrahlen activiren. Gewöhnliches Bleisulfat fluorescirte zwar unter den Strahlen, zeigte sich aber, wie bereits erwähnt, darnach wirkungslos.

Damit ist in Uebereinstimmung mit unseren früher¹⁾ mitgetheilten Resultaten bewiesen, dass aus den aufgezählten Mineralien durch die geläufigen analytischen Methoden ein Blei erhalten wird, dem noch eine fremde Substanz beigemischt ist; zugleich folgt aus unseren Versuchen, dass die Strahlung unserer Bleipräparate genetisch zusammenhängt mit den Kathodenstrahlen und damit den Röntgenstrahlen verwandt ist.

59. W. Feuerstein und A. Musculus: Ueber das 2-Oxybenzylacetophenon.

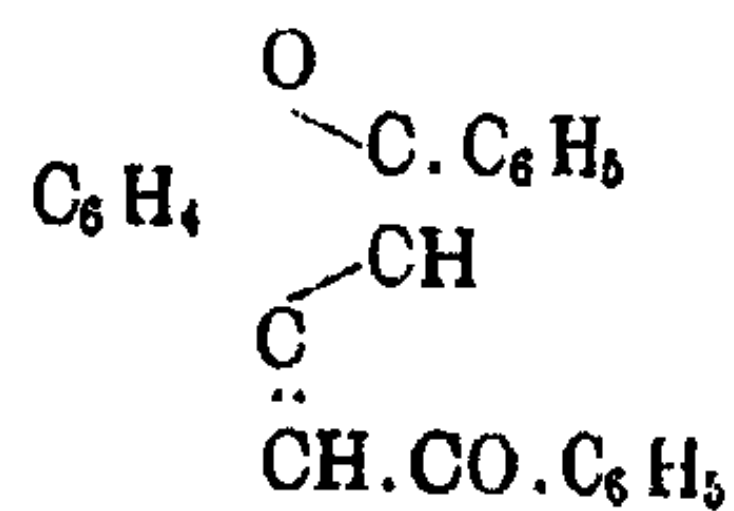
(Eingegangen am 4. Februar: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

v. Kostanecki und der Eine von uns haben vor einiger Zeit²⁾ gezeigt, dass das von Cornelson und v. Kostanecki beschriebene³⁾ 2-Oxybenzaldiacetophenon, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, sowie eine Anzahl von Homologen und Substitutionsproducten desselben, unter Einwirkung verdünnter Mineralsäuren eine merkwürdige Zersetzung erleidet, indem es nach der Gleichung:



in Acetophenon und zwei neue Verbindungen — $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$ und $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2$ — zerfällt.

Für die Verbindung $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$ wurde (l. c.) die Constitutionsformel des Phenacylidenflavens,



bewiesen.

Der Körper $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (weisse Täfelchen, Schmp. 91—92°) wurde als das orthohydroxylierte Benzylacetophenon von der Formel $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ "angesprochen. Diese Auffassung⁴⁾ wurde schon damals durch die Entstehung einer Monoacetylverbindung bestätigt.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Feuerstein und v. Kostanecki, diese Berichte 31, 710 [1898].

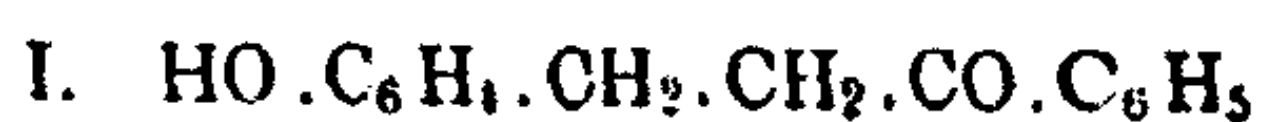
³⁾ Cornelson und v. Kostanecki, diese Berichte 29, 240 [1896].

⁴⁾ Feuerstein und v. Kostanecki, diese Berichte 31, 718 [1898].

Da wir nun das Studium der Spaltungsreaction des 2-Oxybenzaldiacetophenons seit einiger Zeit von Neuem aufgenommen haben, so war es vor Allem wichtig, die Constitution der Verbindung $C_{15}H_{14}O_2$ einer genauen Prüfung zu unterwerfen.

Durch Reduction sind wir zu einer Dihydroverbindung — $C_{15}H_{16}O_2$ — gelangt, und diese hat sich mit dem von C. Harries und G. Busse¹⁾ erhaltenen Dihydrocumaralkohol, $HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_5$, als identisch erwiesen.

Daraus folgt nun, dass der um 2 Wasserstoffatome ärmeren Verbindung $C_{15}H_{14}O_2$ nur die zwei Formeln:



und



zukommen können.

Indessen ist die Formel (II) durch die Entstehung eines Monoacetylderivates ausgeschlossen, und somit ist die Constitutionsformel (I) bewiesen.

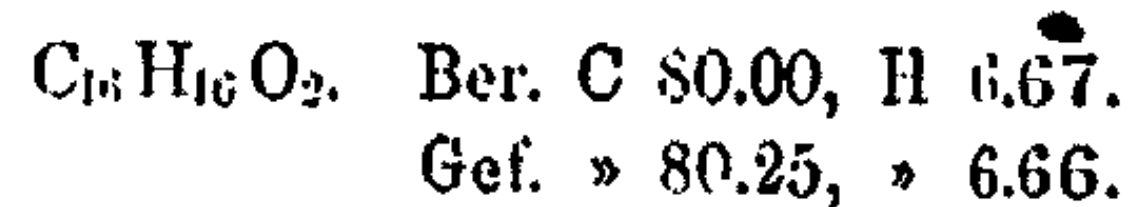
In vollkommenem Einklang mit dieser Auffassung ist die Entstehung einer Monomethylverbindung, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, sowie des Nitrophenylhydrazons der letzteren, $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.C(:N.NH.C_6H_4.NO_2).C_6H_5$.

Somit haben wir die von v. Kostanecki und dem Einem von uns ausgesprochene Ansicht über die Natur der in Rede stehenden Verbindung $C_{15}H_{14}O_2$ vollkommen bestätigt gefunden.

Experimenteller Theil.

2-Methoxy-benzylacetophenon, $(CH_3O)^2C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$,

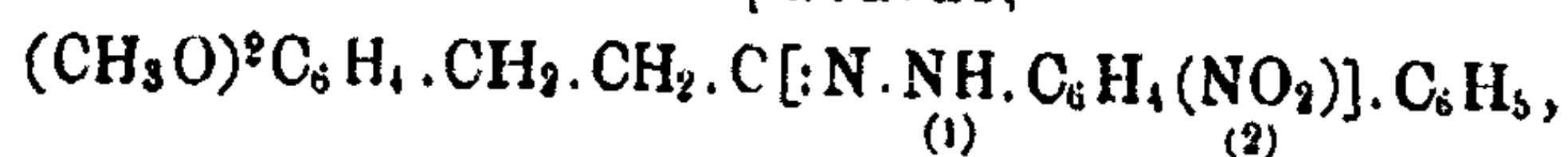
wurde dargestellt durch 12-stündiges Erhitzen von 5.6 g 2-Oxybenzylacetophenon, 1.4 g Kalihydrat, 7 g Jodmethyl und 30 ccm Methylalkohol. Nach dem Abdestilliren des Methylalkohols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen; die ätherische Lösung hinterliess, nachdem sie mit Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet war, ein dickflüssiges Oel, welches bei einem Druck von 20 mm bei 223° überging und auch bei 0° nicht erstarrte.



Beim Aufbewahren über concentrirter Schwefelsäure färbt sich diese Verbindung allmählich grün.

¹⁾ C. Harries und G. Busse, diese Berichte 29, 379 [1896].

2-Nitrophenylhydrazon des 2-Methoxy-benzyl-
acetophenons,



wurde dargestellt durch 10-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade einer concentrirten alkoholischen Lösung von 1.5 g 2-Methoxybenzylacetophenon und 1 g Orthonitrophenylhydrazin. Nach Eingiessen in Wasser und Waschen mit verdünnter Salzsäure wurde die Substanz aus Alkohol, in welchem sie nicht besonders leicht löslich ist, umkrystallisirt. So erhielten wir orangerothe Nadelchen, die bei 120–121° schmolzen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 70.40, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 70.41, » 5.64, » 11.12.

Reduction des 2-Oxybenzalacetophenons zu Phenyl-
dihydrocumaralkohol.

10 g 2-Oxybenzalacetophenon — fein pulverisirt — wurden mit 200 ccm Wasser übergossen und unter häufigem Umschütteln allmählich mit einem Ueberschuss von 2-procentigem Natriumamalgam versetzt. Nach 12-stündiger Einwirkung wurde die klare Lösung abgehoben, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand, welcher alsbald erstarrte, wurde wiederholt aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt. Wir erhielten so weisse, glänzende, in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser und Ligroin, leicht lösliche Nadeln, die bei 96–98° schmolzen und die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ besaßen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 78.94, H 7.02.
Gef. » 78.70, » 6.65.

Wie betont wurde, ist der so erhaltene Körper mit dem Phenyl-dihydrocumaralkohol von C. Harries und G. Busse identisch. Dieselben geben den Schmelzpunkt bei 97–98° an. Die von ihnen beobachtete Rothfärbung mit concentrirter Schwefelsäure können wir indessen nicht bestätigen. Unsere Verbindung löste sich in der Säure vollkommen farblos auf, und auch ein genügend gereinigtes Präparat, welches wir zum Vergleich nach Angaben von C. Harries und G. Busse dargestellt haben, färbte die Schwefelsäure nicht im Mindesten, während ein unreines Präparat eine intensive rothe Färbung zeigte.

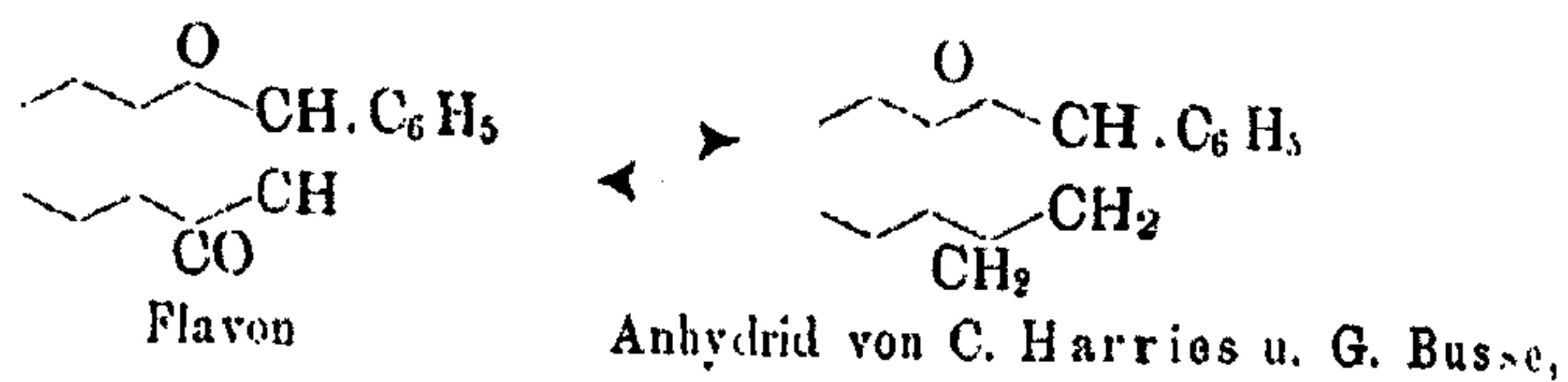
Um den Identitätsbeweis sicher zu führen, haben wir noch die von uns erhaltene Dihydroverbindung der von Harries und Busse (l. c.) beschriebenen Anhydrisirung durch methylalkoholische Salzsäure unterworfen und erhielten so ein alkaliumlösliches Product vom Schmp. 44–45° (Harries und Busse: 44–45°), welches nach der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ zusammengesetzt war und mit den Angaben dieser Chemiker,

sowie auch bei directem Vergleich, vollkommene Uebereinstimmung zeigte.

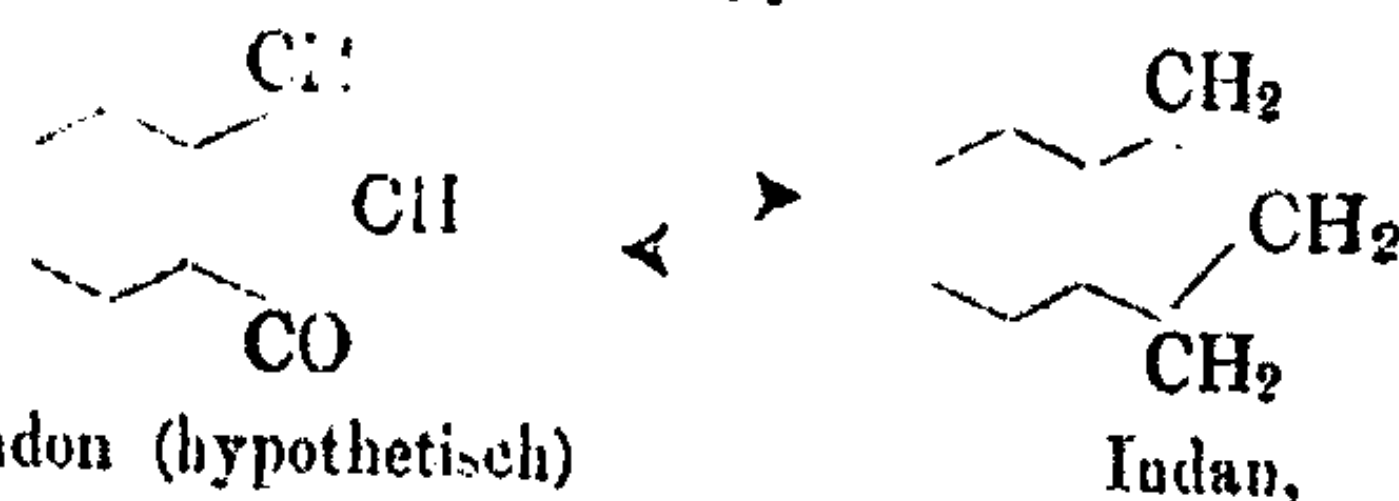
$C_{15}H_{12}O$. Ber. C 85.70, H 6.67.

Gef. » 85.55, » 6.37.

Für diese Anhydroverbindung, die in derselben Beziehung zu dem Flavon steht,



wie das Indan zu dem bis jetzt hypothetischen Indon:



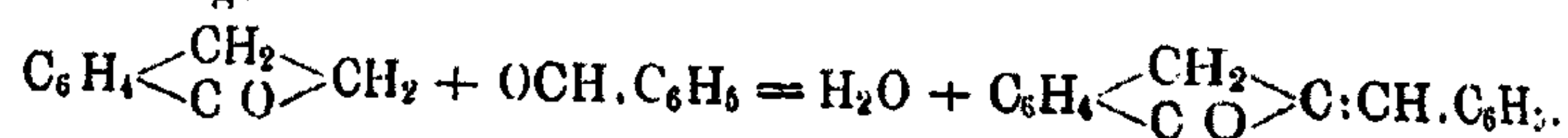
schlagen wir die Bezeichnung »Flavan« vor.

Mülhausen i. E. Chemieschule.

80. W. Feuerstein: Ueber einige substituirte Benzalindanone.

[Eingegangen am 4 Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.]

Nach Kipping¹⁾ reagirt Indanon mit Benzaldehyd nach der Gleichung:



Analog dem Indanon verhält sich — nach einer Untersuchung von Klobski und v. Kostanecki²⁾ — auch das leichter zugängliche 2-Bromindanon.

Diese Autoren haben gezeigt, dass das 2-Bromindanon sich auch mit Oxyaldehyden paaren lässt, und stellten eine Anzahl von Monoxybenzalbromindanonen, sowie ein beizenziehendes Dioxybenzalbromindanon dar.

Im Besitz einer grösseren Menge Indanon habe ich dasselbe mit einigen substituirten Aldehyden combinirt und lasse nun die Beschreibung der erhaltenen Condensationsproducte folgen.

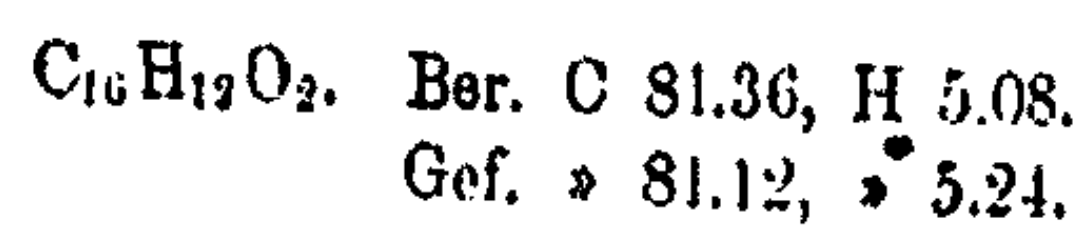
Als Condensationsmittel wurden alkoholische Natronlauge oder auch alkoholische Salzsäure benutzt. Die Ausbeuten an den Reactionproducten sind nahezu quantitativ.

¹⁾ Journ. chem. soc. 5, 428.

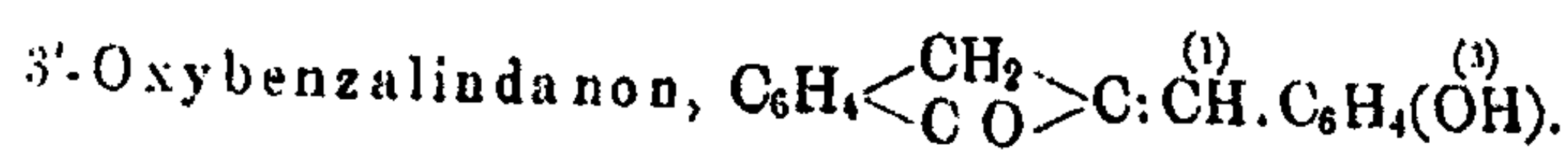
²⁾ Diese Berichte 31,720 [1898].



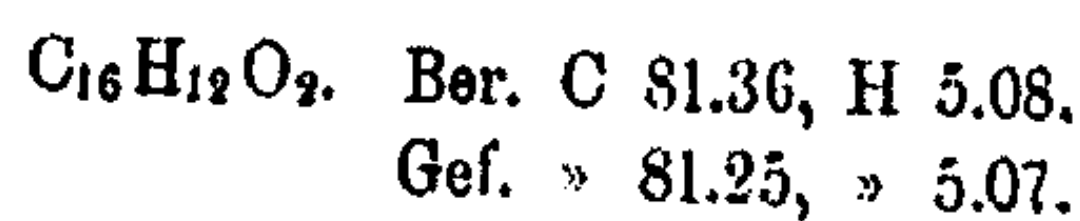
Zu einer warmen alkoholischen Lösung molekularer Mengen Salicylaldehyd und Indanon setzt man die doppelte Gewichtsmenge des angewandten Aldehyds an 50-procentiger Natronlauge. Die roth gefärbte Flüssigkeit geseht alsbald zu einem Krystallbrei des schwer löslichen Natriumsalzes des 2'-Oxybenzalindanons, welches mit heissem Wasser aufgenommen wird. Man säuert die filtrirte alkalische Lösung mit Salzsäure an, presst die gelbe flockige Fällung auf Thontellern ab und krystallisirt sie aus Alkohol um. Man erhält so glänzende gelbe Nadeln, die schwer in Alkohol löslich sind und bei 206° unter Zersetzung schmelzen.



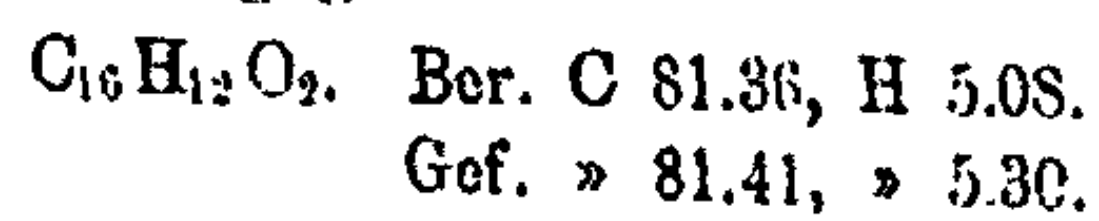
Die Substanz wird von warmer verdünnter Natronlauge mit gelblich rother Farbe aufgenommen, beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche, orangerothe Natriumsalz krystallinisch ab. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färben sich die Krystalle roth und liefern eine orangefarbene Lösung.



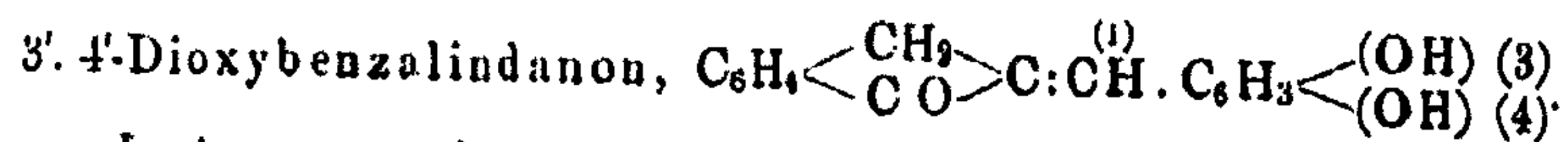
Diese Verbindung wie auch die folgende wurden nach der bei der Darstellung des 2'-Oxybenzalindanons angegebenen Vorschrift erhalten. Das 3'-Oxybenzalindanon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen gelben Prismen vom Schmp. 198 — 199°, die in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löslich sind. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen roth, die Lösung ist gelb.



krystallisirt aus Alkohol, von welchem es ziemlich leicht aufgenommen wird, in seidenglänzenden, schwach gelb gefärbten Nadeln, die bei 219 — 220° schmelzen, mit Alkalien eine orangerothe Lösung geben, beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure sich roth färben und mit Orangefarbe in Lösung gehen.



*) Diese Berichte 31, 723 [1898].



In eine concentrirte alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen Indanon und Protocatechualdehyd wird unter Kühlung gasförmige Salzsäure eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelroth und erfüllt sich alsbald mit einer gelben krystallinischen Abscheidung. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man das Gemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, kühlt ab, filtrirt das in vorzüglicher Ausbeute entstandene 3'4'-Dioxybenzalindanon ab, wäscht es mit Alkohol und krystallisirt aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um. Man erhält so tief gelbe Krystalle, die etwas in heissem Wasser, leichter in Alkohol löslich sind und bei 255—256° schmelzen. Von Alkalien wird die Substanz spielend mit rothvioletter Farbe aufgenommen. Die Kryställchen werden von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt, die Lösung ist orangegelb. Wie bereits erwähnt, erhielten Klobski und v. Kostanecki¹⁾ durch Paarung von Protocatechualdehyd mit 2-Bromindanon einen orangegelb färbenden Körper. Auch das 3'4'-Dioxybenzalindanon färbt Beizen an, und zwar erzeugt es auf Aluminiumbeize orangegelbe Töne.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 76.19, H 4.76.

Gef. » 76.01, » 4.92.

3'4'-Dioxybenzalindanon-3'-methyläther,

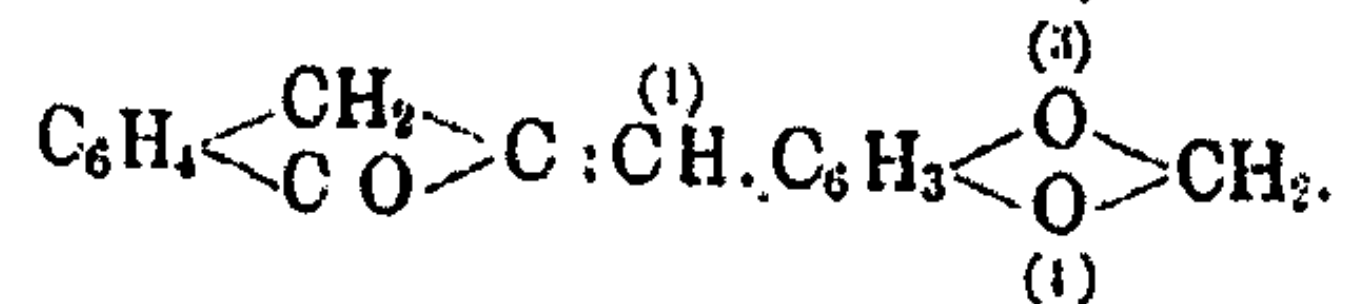


wurde aus Vanillin nach der für die Gewinnung der Monoxybenzalindanone angegebenen Vorschrift dargestellt. Es bildet mikroskopische gelbe Krystalle, die in Alkohol ziemlich schwer löslich sind, bei 187° schmelzen, mit Alkalien gelbe Lösungen liefern und von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt werden.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.37, » 5.51.

3'4'-Dioxybenzalindanonmethylenäther,

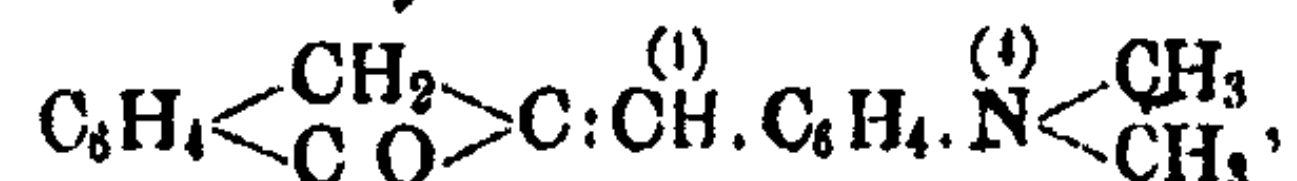


Zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von 1 Mol. Indanon und 1 Mol. Piperonal werden einige Tropfen concentrirter Natronlauge zugefügt. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vollzieht sich die Reaction, und die Mischung erstarrt alsbald zu einer gelblich gefärbten Krystallmasse. Dieselbe wird mit Wasser versetzt, abfiltrirt, ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz stellt lange, gelbliche, glänzende Nadeln dar, die bei 179—180°

schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen werden.

$C_{17}H_{17}O_3$. Ber. C 77.28, H 4.55.
Gef. » 77.33, » 4.81.

4-Dimethylamidobenzalindanon,



wurde nach der für Piperonalindanon geltenden Vorschrift mit *p*-Dimethylamidobenzaldehyd dargestellt; es bildet goldglänzende Blättchen vom Schmp. 165—166°, die in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Von verdünnten Mineralsäuren, auch von Essigsäure, wird es leicht aufgenommen, die Lösungen sind nahezu farblos. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit gelblich.

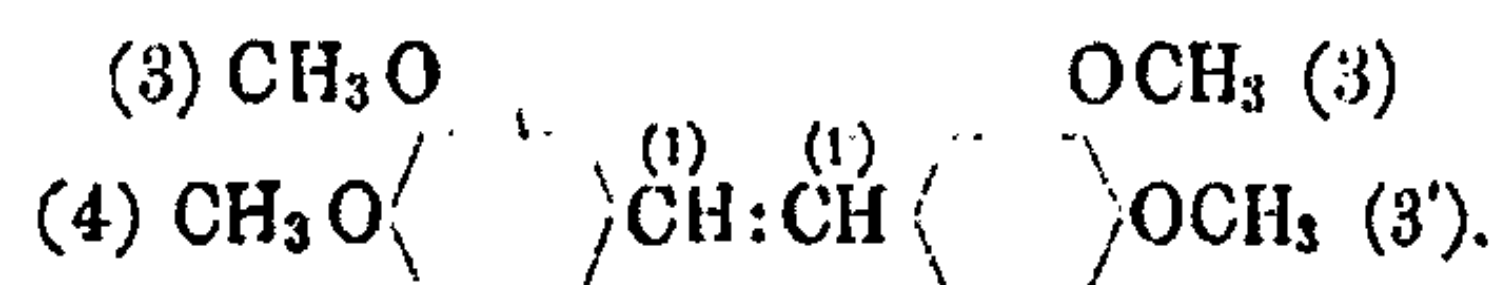
$C_{18}H_{17}NO$. Ber. N 5.32. Gef. N 5.51.

Mülhausen i/E. Chemieschule.

61. W. Feuerstein: Ueber das 3.4.3'.4'-Tetramethoxystilben.
(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Wie Elbs¹⁾ gezeigt hat, condensirt sich Chloralhydrat unter anderem auch mit Phenoläthern zu den Derivaten des Trichlordiphenyläthans, welche dadurch besondere Wichtigkeit erlangt haben, dass sie durch Einwirkung von Zinkstaub reducirt und gleichzeitig in Stilbenderivate umgelagert werden können.

Ich habe nach dieser Methode das bis jetzt unbekannte 3.4.3'.4'-Tetramethoxystilben:



welches ich für einige Versuche, über die später berichtet werden soll, brauchte, dargestellt.

Ich verfuhr in der Weise, dass ich 2 Mol. (13,5 g) Veratrol, 1 Mol. (8,5 g) Chloralhydrat, mit 10 g Eisessig vermischt, allmählich und unter guter Kühlung mit 60 ccm conc. Schwefelsäure versetzte. Das aus zwei Schichten bestehende schleimige Reactionsproduct wurde auf Eis gegossen, wobei es zu einem kreideähnlichen Pulver zerfiel, in welchem das gewünschte Tetramethoxydiphenyltrichloräthan vorlag. Dasselbe wurde mit Wasser gründlich gewaschen, auf Thon getrocknet und auf das Tetramethoxystilben direct verarbeitet.

¹⁾ Elbs. Journ. f. prakt. Chem. [2] 47, 44.

Zu diesem Zweck wurden 20 g der so erhaltenen Verbindung in 100 g Alkohol gelöst, mit wenig Ammoniak vermischt und in die kochende Lösung 100 g Zinkstaub innerhalb 36 Stunden eingetragen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde kochend heiss filtrirt und der überschüssige Zinkstaub mit siedendem Alkohol einige Male extrahirt. Aus den Filtraten schieden sich alsbald weisse, gekrümmte Blättchen ab, die abfiltrirt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und dann aus Eisessig und Alkohol umkrystallisirt wurden.

So erhielt ich Blätter vom Schmp. 155—156°, die eine starke violette Fluorescenz zeigten und auch fluorescirende Lösungen lieferten. Die Analyse ergab auf die Formel eines Tetramethoxystilbens stimmende Werthe:

$C_{18}H_{20}O_4$. Ber. C 72.00, H 6.67.
Gef. » 71.75, » 6.85.

Mülhausen i/E., Chemie-Schule.

62. L. Vanino und O. Hauser: Verbindungen von Wismuthchlorid mit organischen Basen.

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

(Eingegangen am 13. Februar.)

Wismuthchlorid wird aus seinen Lösungen durch aromatische Basen gefällt, theils unter weitergehender Zersetzung, theils jedoch unter Bildung wohlcharakterisirter Verbindungen. Derartige Verbindungen sind bisher nicht dargestellt worden, mit Ausnahme von Wismuthchloridanilin, $BiCl_3(C_6H_5.NH_2)_3$, das Schiff seinen Angaben nach aus einer Lösung von Wismuthoxyd in Salzsäure erhalten hat. Ausserdem theilte uns jüngst Montemartini¹⁾ mit, dass ihm die Darstellung einer Verbindung des Wismuthchlorids mit Pyridin gelungen sei.

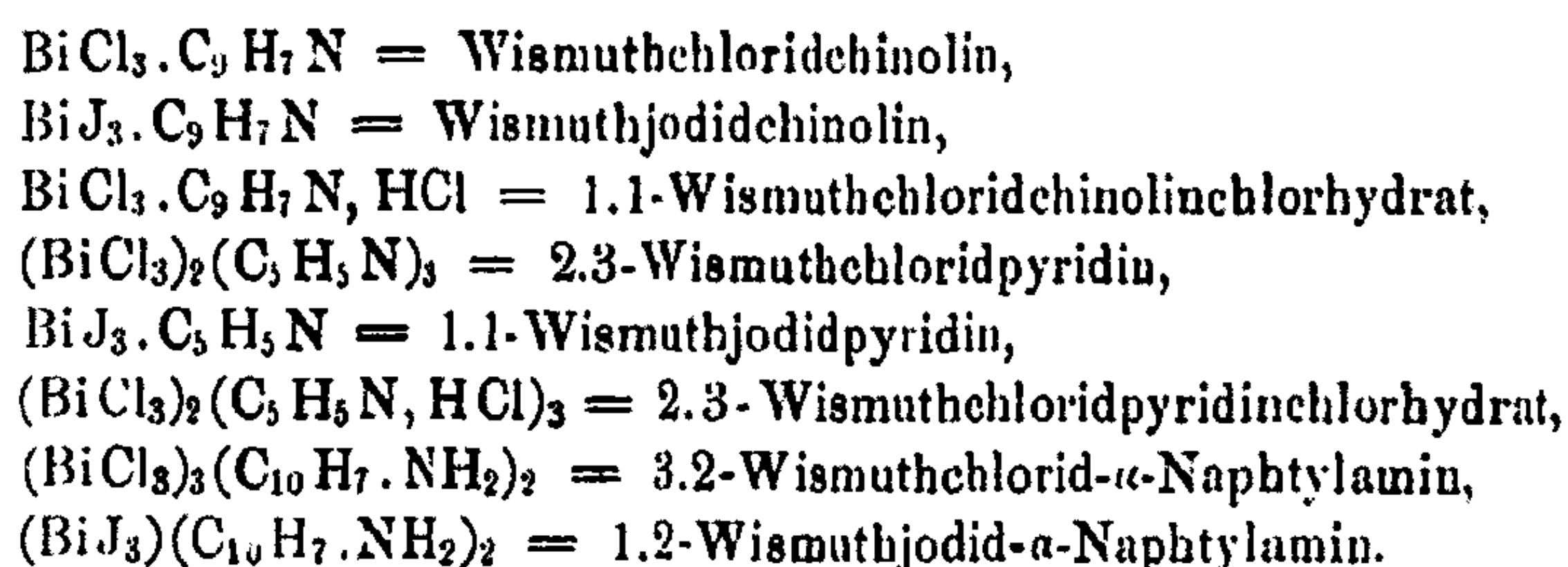
Wir haben nun eine Reihe derartiger Verbindungen hergestellt. Als Ausgangsmaterial benutzten wir Wismuthchlorid, in Aceton gelöst. Der in der Literatur allgemein als gutes Lösungsmittel für Wismuthchlorid angegebene absolute Alkohol erwies sich als gänzlich ungeeignet, da selbst der als absolut bezeichnete Alkohol nur stark getrübt Lösungen giebt, die erst auf reichlichen Zusatz von Salzsäure klar werden.

Gewöhnliches Aceton dagegen löst Wismuthtrichlorid sehr rasch und reichlich mit ganz geringer Trübung auf, die Lösung lässt sich

¹⁾ Gazz. chim. 1900 493.

wochenlang aufbewahren, ohne dass sie sich verändert oder trübt. Ist das Wismuthchlorid durch langes Lagern oberflächlich feucht geworden, so schüttelt man es mit einer geringen Menge Aceton und giesst dann die entstandene trübe Flüssigkeit ab. Der Rückstand löst sich dann rasch und klar auf. In diesen Lösungen bewirken organische Basen, je nach ihrem Charakter, verschiedene Niederschläge. Zunächst zeigte sich, dass Anilin, Dimethyl- und Diäthyl-Anilin, sowie die Toluidine nur unter weitergehender Zersetzung reagiren und keine einheitlichen Reactionsproducte liefern. Die Reactionsproducte waren meist amorphe Pulver von klebriger Beschaffenheit mit sehr geringem Gehalt an organischer Base und hohem Wismuthgehalt. So wurde z. B. mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbliches Pulver erhalten mit einem Stickstoffgehalt von 0.63 pCt. Bei -10° resultirte durch Wechselwirkung beider Lösungen ein amorpher, gelber Niederschlag, der, mit Aceton gewaschen, nach dem Trocknen bräunlich erschien. Im Röhrchen erhitzt, lieferte der Körper etwas unverändertes Anilin und Wismuthchlorid, neben theerigen Producten und metallischem Wismuth. Die Analyse des Productes ergab 1.3 pCt. N und 68.4 pCt. Bi. Auch hier liegt somit kaum ein einheitlicher Körper vor.

Aehnliche Resultate ergaben *o*- und *p*-Toluidin; dagegen wurden mit Chinolin, Pyridin, Naphtylamin und Diphenylamin, auch mit Morphin und Anhydroformaldehydanilin, sehr gut charakterisirte Niederschläge erhalten, von denen wir nachstehende Verbindungen näher untersucht haben.



Wismuthchloridchinolin, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Trägt man Chinolin im Ueberschuss in die Wismuthchloridacetonlösung ein, so entsteht ein weisser, dichter Krystallbrei, der in Aceton etwas löslich ist. Von den Mengenverhältnissen der reagirenden Massen ist die Zusammensetzung des Niederschlages unabhängig. Mit Aceton gewaschen, entspricht er der Formel $\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Ber. Bi 47.2, Cl 24.06, N 3.15.

Gef. » 47.2, » 24.20, » 3.30.

Die Wismuthchloridlösung darf keine überschüssige Säure enthalten, sonst wird der Niederschlag durch das gleichfalls unlösliche Doppelsalz $\text{BiCl}_3(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}, \text{HCl})_2$ verunreinigt. Die Eigenschaften des Wismuthchlorids sind in diesem Körper vollständig verdeckt. Er ist so gut wie garnicht hygroskopisch, von kaltem Wasser wird er nur langsam zersetzt, bei der Destillation zerfällt er in Wismuthchlorid und Chinolin.

Wismuthjodidchinolin, $\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Mit Jodkaliumlösung reagirt Wismuthtrichloridchinolin momentan unter Bildung eines sehr schönen, rothen Krystallpulvers. Die Reaction ist bei gewöhnlicher Temperatur auch nach mehrtägigem Stehen nicht vollständig. Zur Darstellung wurden daher 10 g des Wismuthtrichloridchinolins in eine kochend heisse Lösung von 40 g Jodkalium in 80 g Wasser unter heftigem Rühren eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei sofort tiefroth und scheidet nach kurzer Zeit einen rothen Niederschlag ab. Da die Lösung desselben in Jodkalium durch viel Wasser unter Abscheidung von Wismuthmetahydrat reagirt, so wurde der Niederschlag zunächst zur Entfernung von Kaliumchlorid mit 10 pCt. Jodkaliumlösung und dann mit absolutem Alkohol gewaschen. Die Analyse ergibt die Formel $\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

Ber. J 54.4, N 1.9.

Gef. » 54.5, » 1.7.

Es hat somit ein einfacher Ersatz des Chlors durch Jod stattgefunden, ohne Störung der Verbindung mit Chinolin.

Wismuthchloridchinolin-chlorhydrat, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}, \text{HCl}$.

Wismuthchloridchinolin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf unter Bildung des obigen, in reiner Salzsäure leicht löslichen Salzes. Dampft man derartige Lösungen ein, so erhält man einen krystallinischen Körper von obiger Zusammensetzung.

Ber. Bi 43.4, Cl 30.00.

Gef. » 43.1, » 29.55.

Wismuthchloridpyridin, $(\text{BiCl}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$.

Da bereits Montemartini¹⁾ eine Beschreibung dieser Verbindung giebt, beschränken wir uns hiermit nur auf die nothwendigsten Angaben. Er erhielt dieselbe aus einer ätherischen Lösung von Wismuthchlorid, wir gelangten zu derselben durch Wechselwirkung einer Wismuthacetonlösung mit überschüssigem Pyridin.

¹⁾ Gazz. chim. 1900, 493.

Das mit Aceton gewaschene, im Exsiccator getrocknete, weisse Pulver entspricht der Formel $(\text{BiCl}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$.

Ber. Bi 48.09, Cl 24.0, N 4.84.

Gef. » 48.70, » 24.3, » 4.76, 5.0.

Wie die vorher beschriebene, ist auch diese Substanz gegen Wasser ziemlich beständig und giebt nur langsam Salzsäure an dasselbe ab. Der Körper ist nicht hygroskopisch, beim Erhitzen spaltet er sich in Wismuthtrichlorid und Pyridin, durch Alkalien wird er rasch und vollständig zersetzt.

Wismuthjodpyridin, $\text{BiJ}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Jodkaliumlösung reagirt schon in der Kälte und in starker Verdünnung mit Pyridinwismuthchlorid unter Bildung eines tiefrothen Pulvers, jedoch ist die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig. Zur Darstellung wurde in eine kochende Lösung von 40 g Jodkalium in 80 g Wasser fein zerriebenes Pyridinwismuthchlorid eingetragen. Es bildet sich hierbei ein tiefrothes, krystallinisches Pulver, während die Jodkaliumlösung eine orangerothe Farbe annimmt. Kochend heiss filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und analysirt, gab die Substanz folgende Zahlen.

Ber. J 58.5, N 2.09.

Gef. » 57.9, » 2.15, 2.2.

Die Verbindung ist in Alkohol und Jodkaliumlösung etwas löslich. Schon sehr geringe Mengen derselben verleihen diesen Lösungsmitteln eine tiefrothe Farbe. Sättigt man kochende Jodkaliumlösung damit, so scheiden sich beim Erkalten geringe Mengen in schönen Nadelchen ab. In verdünnter Salzsäure ist Wismuthjodpyridin leicht löslich mit gelber Farbe. Salzsäure Dämpfe färben es schwarz unter Abscheidung von Wismuthjodid. Beim Erhitzen zersetzt es sich vollständig, ohne zu schmelzen.

2.3-Wismuthchlorid-Pyridinchlorid, $(\text{BiCl}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl})_3$.

Wismuthchloridpyridin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure auf. Es entsteht dabei das salzsaure Salz dieser Verbindung, das man aus der Lösung durch Abdampfen in schönen Krystallnadeln erhält. Dieselben sind in verdünnter Salzsäure ausserordentlich leicht löslich und entsprechen, über Kaliumhydroxyd getrocknet, der Formel $(\text{BiCl}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl})_3$.

Ber. Bi 42.7, Cl 82.7.

Gef. » 42.3, 43.0, » 32.5, 33.0.

Die Verbindung zersetzt sich mit Wasser rasch zu Wismuthoxychlorid.

Nach mehrtägigem Stehen einer verdünnten salzsauren Lösung schied sich ein krystallinischer, weisser Niederschlag ab, dessen Zu-

sammensetzung wahrscheinlich dem schon beschriebenen unlöslichen 1.2-Wismuthchloridpyridinchlorhydrat entspricht.

3.2-Wismuthchlorid- α -Naphthylamin, $(\text{BiCl}_3)_3(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{NH}_2)_2$.

Eine concentrirte Lösung von α -Naphthylamin, im Ueberschuss zu einer Lösung von Wismuthchlorid in Aceton gegeben, bewirkt in derselben einen weissen, voluminösen, krystallinischen Niederschlag. Derselbe ist in Aceton, auch in verdünnter Salzsäure etwas löslich; leicht lässt sich derselbe in concentrirter Salzsäure zur Lösung bringen. Die analytischen Werthe des mit Aceton gewaschenen, im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparates entsprechen der Formel $\text{BiCl}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{NH}_2)_2$.

Ber. Bi 50.8, Cl 25.9, N 2.3.

Gef. » 50.9, » 25.9, » 2.6.

Der Körper zersetzt sich sehr leicht mit Wasser. Dampft man die schon erwähnte Lösung in verdünnter Salzsäure ab so scheidet sich alles Naphthylamin als salzsaures Salz in schönen Nadelchen ab. Dieselben enthielten keine Spur Wismuth mehr, woraus hervorgeht, dass der Körper durch verdünnte Salzsäure vollständig in seine Bestandtheile, Wismuthchlorid und Naphthylamin, gespalten wird.

1.2-Wismuthjodid- α -Naphthylamin, $\text{BiJ}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{NH}_2)_2$.

10 g der oben beschriebenen Wismuthchloridnaphthylaminverbindung wurden in kleinen Portionen unter heftigem Rühren in eine kochende Lösung von 80 g Jodkalium in 100 g Wasser eingetragen. Es bildet sich sofort eine blutrothe Lösung, während sich am Boden des Gefässes eine geschmolzene tiefbraune Masse abscheidet. Nach kurzem Erhitzen wurde heiss filtrirt und die Lösung über Schwefelsäure abgedunstet. Der Körper scheidet sich in langen, zu Bündeln vereinigten Nadeln ab, er besitzt eine prächtige tiefrothe Farbe und lässt sich weder mit Wasser noch mit Alkohol, auch nicht mit Jodkaliumlösung waschen, da selbst letztere etwas zersetzend einwirkt. Er wurde deshalb nach dem Absaugen auf dem Thonteller im Vacuum getrocknet und alsdann analysirt.

$\text{BiJ}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{NH}_2)_2$. Ber. J 44.77, N 3.19.

Gef. » 45.10, » 3.00.

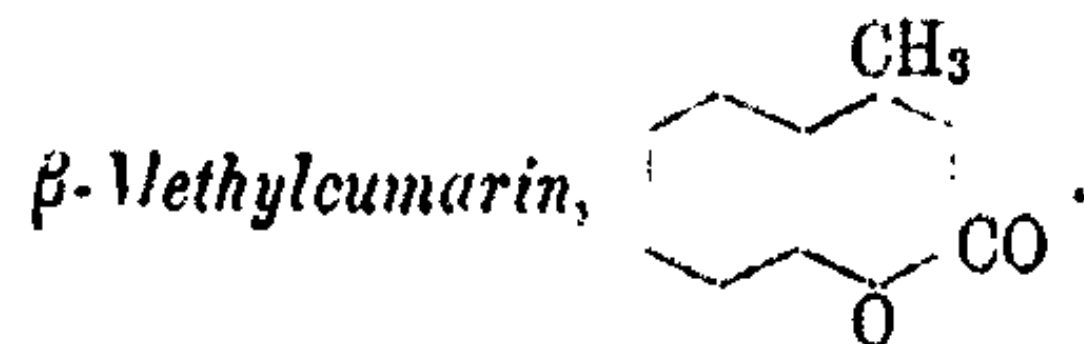
Die Ausbeute ist eine sehr geringe und beträgt aus 10 g $(\text{BiCl}_3)_3(\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{NH}_2)_2$ nur 1.2—1.5 g. Mit Anhydroformaldehydanilin erhält man einen fleischfarbenen Niederschlag, mit Cocaïn entsteht ein krystallinischer, weisser Niederschlag von 18.8 pCt. C und 2.5 pCt. H, was einem Körper von $(\text{BiCl}_3)_3(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N})_2$ entsprechen würde. Beide Körper werden noch eingehender untersucht werden.

63. H. v. Pechmann und E. v. Krafft: Ueber Cumarine aus Phenol.

(Studien über Cumarine. VII. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)



Das β -Methylcumarin wurde von H. v. Pechmann und C. Duisberg¹⁾ aus Phenol und Acetessigester in so geringer Menge erhalten, dass es damals nicht analysirt werden konnte. Obwohl die Aussicht auf eine erhebliche Verbesserung der Methode keine allzugrosse war, wurde der Versuch wiederholt. Es wurde gefunden, dass von allen bei der Cumarinsynthese aus Phenolen und β -Ketosäureestern üblichen Condensationsmitteln concentrirte Schwefelsäure in diesem Falle das zweckmässigste ist und man dabei eine Ausbeute von höchstens 3 pCt. der Theorie erhält²⁾.

Acetessigester (20 g) und überschüssiges Phenol (40 g) wurden in kalter concentrirter Schwefelsäure (180 ccm) gelöst und nach 12 Stunden in Wasser gegossen. Der Aetherauszug hinterliess, nachdem er durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von sauren Substanzen befreit war, 0.8 g Methylcumarin, welches aus Wasser in feinen Nadeln, aus Benzol in schönen Prismen krystallisirt. Zu bemerken ist, dass der Schmelzpunkt bei 81—82° lag und nicht bei 125—126°, wie irrthümlicherweise in der früheren Publication angegeben wurde und leider in die Lehrbücher übergegangen ist.

β -Methylcumarin riecht nur schwach nach Cumarin und unterscheidet sich in dieser Beziehung von dem stark riechenden, zum Vergleich dargestellten α -Methylcumarin³⁾. Beide Methylcumarine unterscheiden sich vom Cumarin durch die Farblosigkeit ihrer alkalischen Lösung und das Fehlen der grünlichen Fluorescenz derselben.

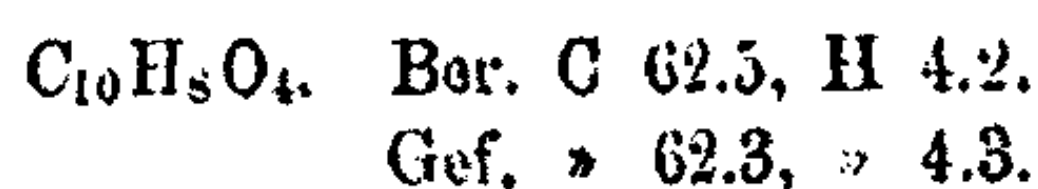
$C_{10}H_8O_2$. Ber. C 75.0, H 5.0.
Gef. » 74.7, » 5.5.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2127 [1883].

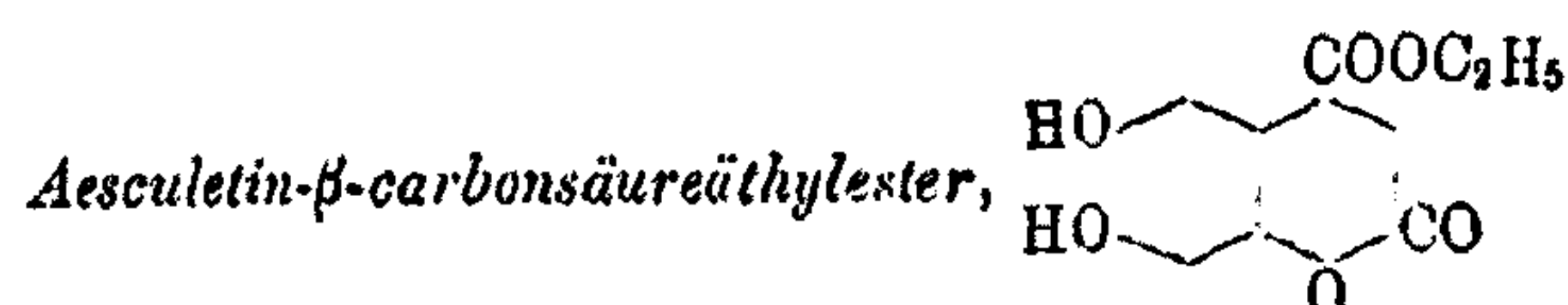
²⁾ Gar keine Neigung zur Cumarinbildung zeigen die Nitrophenole und Oxybenzoesäuren.

³⁾ A. W. Perkin, Jahresber. 1875, 590.

von β -Methyläsculetin wird nach 1–2 Stunden abgesaugt. Ausbeute 60–65 pCt. der Theorie. Zur Reinigung löst man in Soda, fällt das Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Gelbstichige, glänzende Nadelchen, welche bei 250° sintern und bei 269–270° schmelzen.

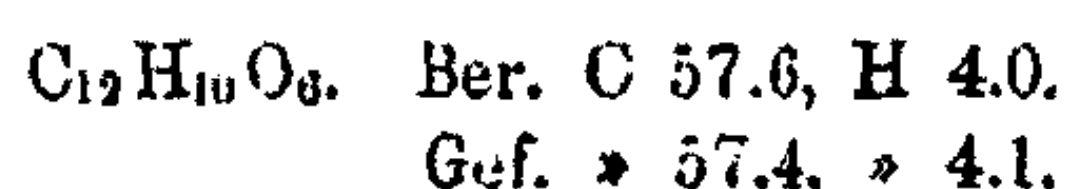
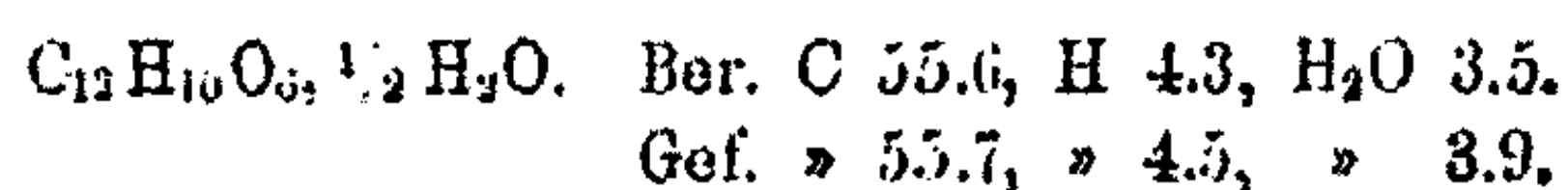


Die Verbindung ist löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Eisessig. Sie besitzt die charakteristischen Eigenschaften des Aesculetins. Ihre Lösungen zeigen blaue Fluorescenz, auch die in concentrirter Schwefelsäure. Die alkalische Lösung ist intensiv gelb und fluorescirt bei sehr starker Verdünnung ebenfalls blau. Ferrichlorid ruft eine grasgrüne Färbung hervor. Nach dem Kochen mit Bisulfidlösung (zwei Minuten lang) erzeugt ein Tropfen Ferrichlorid eine blaue Färbung, die durch Ammoniak in Roth übergeht.

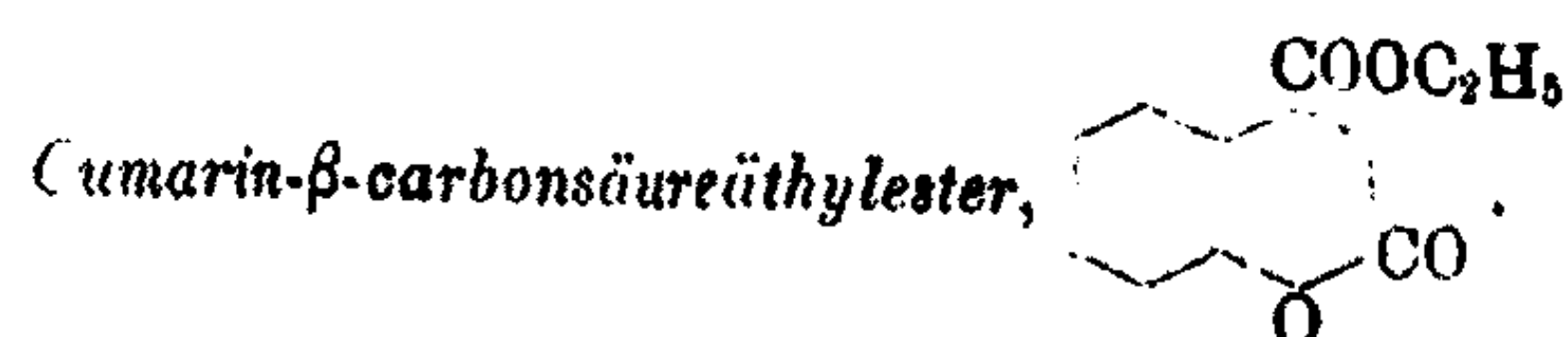


Aus Oxyhydrochinon und Oxallessigester. Condensationsmittel: alkoholisches Chlorzink.

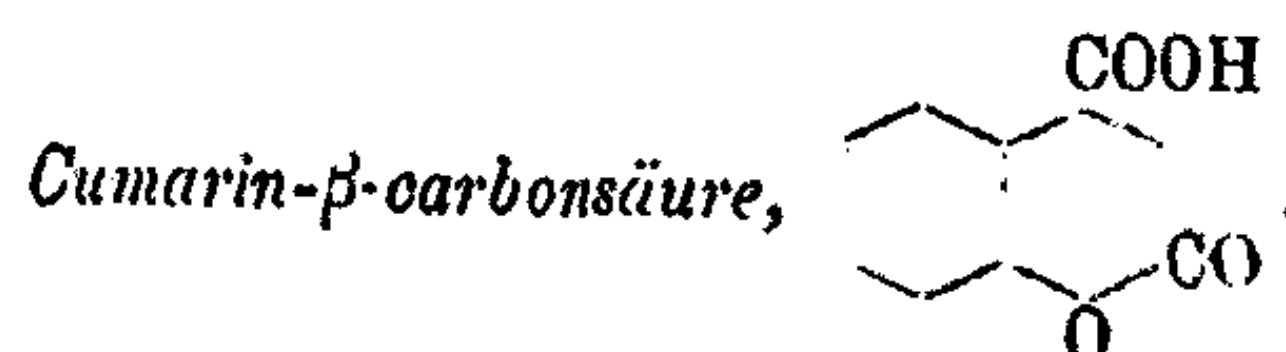
5 g Oxyhydrochinon oder 10 g Triacetyloxyhydrochinon und 7.5 g Oxallessigester wurden in dem gleichen Volum Alkohol gelöst, mit 3 ccm 50-procentiger alkoholischer Chlorzinklösung versetzt und 2½ Stunden — bei Anwendung der Triacetylverbindung des Phenols 5 Stunden lang — unter Rückfluss gekocht. Hierauf fällt Wasser 3 g obigen Esters als braunes Pulver. Krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, welche bei 110° ½ Mol. Wasser verlieren und bei 207–208° schmelzen.



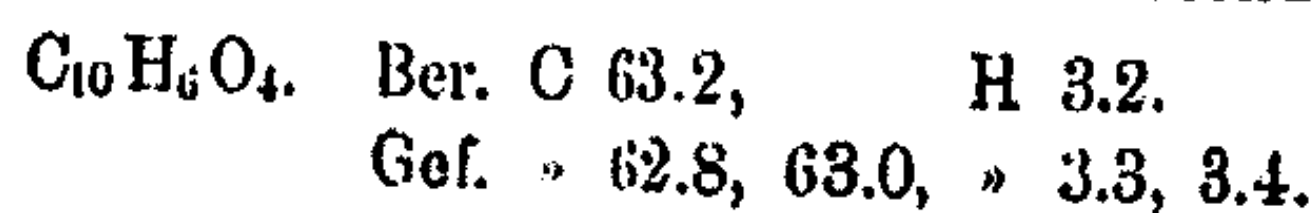
Die Verbindung ist mit gelber Farbe löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, weniger in Aether, Chloroform, Benzol. Ihr Verhalten erinnert an Aesculetin, von welchem sie sich unterscheidet durch das Fehlen der Fluorescenzerscheinung in wässriger, alkoholischer, essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung. Die alkalische Lösung, welche anfangs blutroth ist und bald gelbroth wird, zeigt ebenfalls keine



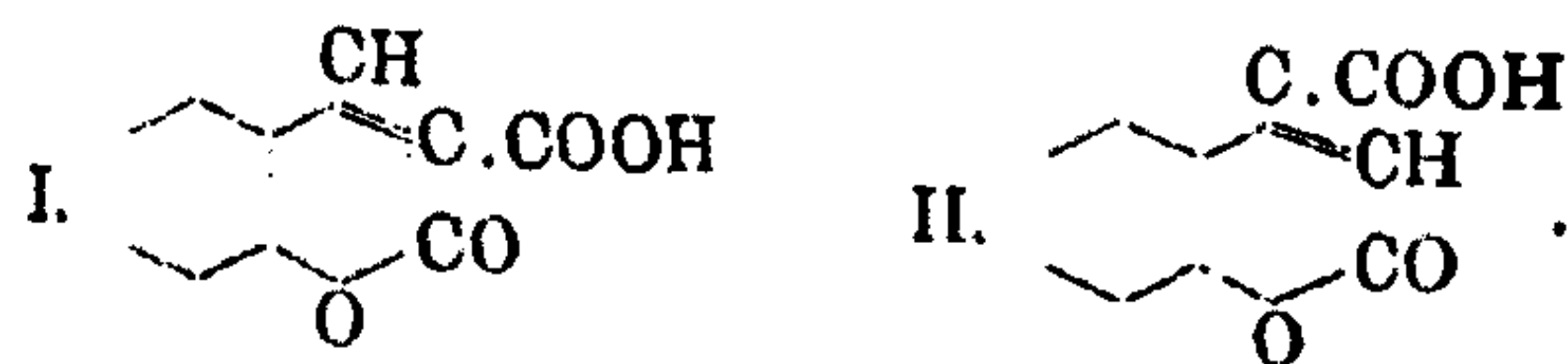
Dieser entsteht durch Condensation von Phenol und Oxallessigester mittels concentrirter Schwefelsäure, andere Condensationsmittel sind wirkungslos. Eine Mischung gleicher Gewichtsmengen Phenol und Oxallessigester wurde bei 0–5° in die fünffache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen und nach 12 Stunden auf Eis gegossen. Der als Oel ausfallende Ester erstarrt nach 1–2 Stunden. Ausbeute 16 pCt. der Theorie. Feine, farblose Nadelchen aus Wasser oder verdünntem Alkohol. Schmp. 77–78°. Beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt Cumaringeruch auf. Der Cumarin- α -carbonsäureester riecht dagegen wahrscheinlich schon bei gewöhnlicher Temperatur, nachdem sogar der Umbelliferon- α -carbonsäureester¹⁾ diese Eigenschaft zeigt.



Entsteht bei Verseifung des Esters durch alkoholisches Kali. Nach dem Ansäuern und Wegkochen des Alkohols erhält man Nadelchen, die aus Wasser umkrystallisirt werden. Schmp. 179–180°. Bei höherer Temperatur fast unzersetzt flüchtig. In den meisten Lösungsmitteln löslich, nicht in Benzol und Ligroin. Die alkalische Lösung ist gelb, beim Stehen tritt keine Fluorescenz ein.



Cumarin. Die Säure ist unzersetzt flüchtig. Dadurch unterscheidet sich die β -Carbonsäure von der Cumarin- α -carbonsäure von Stuart²⁾, welche oberhalb ihres Schmelzpunktes in Kohlendioxyd und Cumarin zerfällt. Diese Verschiedenheit kann nicht überraschen, wenn man bedenkt, dass die α -Säure (I) eine substituirte Malonsäure, die β -Säure (II) dagegen ein Abkömmling der Fumarsäure ist.



¹⁾ Vergl. v. Pechmann und Gräber, VI. Mittheilung über Cumarine (S. 378 dieses Heftes).

²⁾ Diese Berichte 19, R. 350 [1886].

Dieselbe Verschiedenheit ist bei den α - und β -Carbonsäuren der Oxycumarine zu beobachten.

Die Abspaltung der Carboxylgruppe gelingt aber durch trockne Destillation des cumarin- β -carbonsauren Silbers, wobei Cumarin entsteht. Schmp. 67°.

$C_9H_8O_2$. Ber. C 74.0, H 4.3.
Gef. » 73.7, » 4.3.

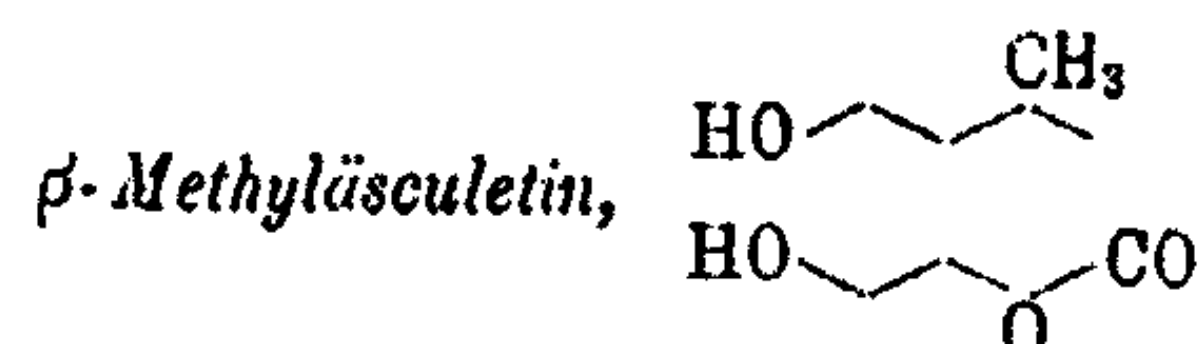
34. H. v. Pechmann und E. v. Krafft: Ueber Cumarine aus Oxyhydrochinon.

(Studien über Cumarine. VIII. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

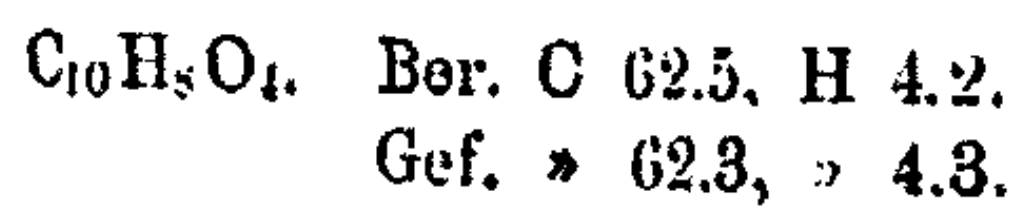
Die früher¹⁾ beabsichtigten Synthesen des Aesculetins aus Oxyhydrochinon und Aepfelsäure und des β -Methyläsculetins aus Oxyhydrochinon und Acetessigester scheiterten an der Unzugänglichkeit jenes Phenols und der Schwierigkeit, nach dem Verfahren von Barth und Schreder grössere Quantitäten davon zu gewinnen. Mittlerweile ist von J. Thiele eine elegante Darstellungsmethode entdeckt worden, und Gattermann²⁾ hat bald darauf aus dem Phenol Oxyhydrochinonaldehyd und daraus nach der Perkin'schen Reaction Aesculetin erhalten. Obwohl damit das Hauptinteresse an der Synthese von Cumarinen aus Oxyhydrochinon erschöpft war, haben wir mit Erlaubniss des Hrn. Prof. J. Thiele nachträglich einige Versuche über die Einwirkung von Oxyhydrochinon auf β -Ketosäuren angestellt.



Entsteht aus Oxyhydrochinon und Acetessigester unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder kochendem alkoholischem Chlorzink. Zuerst wurden äquimolekulare Quantitäten Phenol und Ester bei 0—5° in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und nach 12-stündigem Stehen auf Eis gegossen. Nachher fanden wir, dass mit demselben Erfolg und bequemer statt Oxyhydrochinon dessen Triacetat Verwendung finden kann. Der nach dem Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser entstehende Niederschlag

¹⁾ Diese Berichte 17, 1652 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 32, 258 [1899].

von β -Methyläsculetin wird nach 1–2 Stunden abgesaugt. Ausbeute 60–65 pCt. der Theorie. Zur Reinigung löst man in Soda, fällt das Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Gelbstichige, glänzende Nadelchen, welche bei 250° sintern und bei 269 – 270° schmelzen.

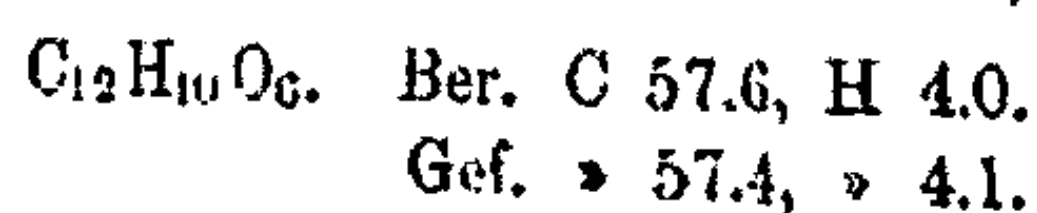
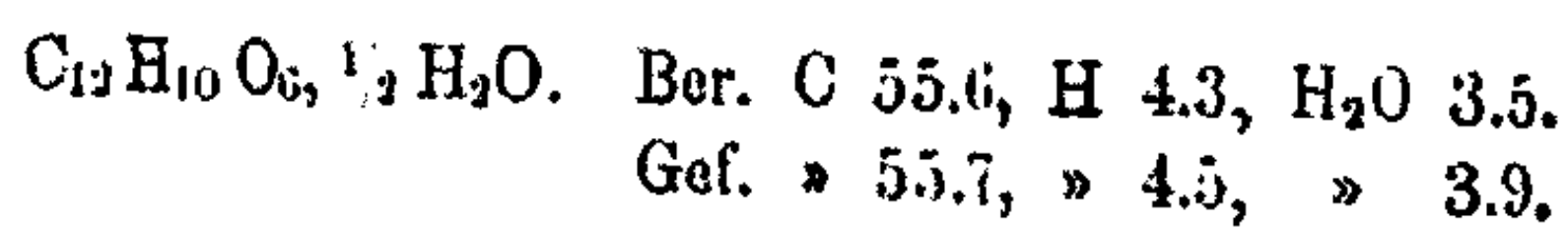


Die Verbindung ist löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Eisessig. Sie besitzt die charakteristischen Eigenschaften des Aesculetins. Ihre Lösungen zeigen blaue Fluorescenz, auch die in concentrirter Schwefelsäure. Die alkalische Lösung ist intensiv gelb und fluorescirt bei sehr starker Verdünnung ebenfalls blau. Ferrichlorid ruft eine grasgrüne Färbung hervor. Nach dem Kochen mit Bisulfitlösung (zwei Minuten lang) erzeugt ein Tropfen Ferrichlorid eine blaue Färbung, die durch Ammoniak in Roth übergeht.



Aus Oxyhydrochinon und Oxalessigester. Condensationsmittel: alkoholisches Chlorzink.

5 g Oxyhydrochinon oder 10 g Triacetyloxyhydrochinon und 7.5 g Oxalessigester wurden in dem gleichen Volum Alkohol gelöst, mit 3 ccm 50-procentiger alkoholischer Chlorzinklösung versetzt und $2\frac{1}{2}$ Stunden — bei Anwendung der Triacetylverbindung des Phenols 5 Stunden lang — unter Rückfluss gekocht. Hierauf fällt Wasser 3 g obigen Esters als braunes Pulver. Krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, welche bei 110° $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser verlieren und bei 207 – 208° schmelzen.



Die Verbindung ist mit gelber Farbe löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, weniger in Aether, Chloroform, Benzol. Ihr Verhalten erinnert an Aesculetin, von welchem sie sich unterscheidet durch das Fehlen der Fluorescenzerscheinung in wässriger, alkoholischer, essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung. Die alkalische Lösung, welche anfangs blutroth ist und bald gelbroth wird, zeigt ebenfalls keine

Fluorescenz. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung grün. Mit Bisulfit u. s. w. finden die Reactionen des Aesculetins statt.

Aesculetin- β -carbonsäure.

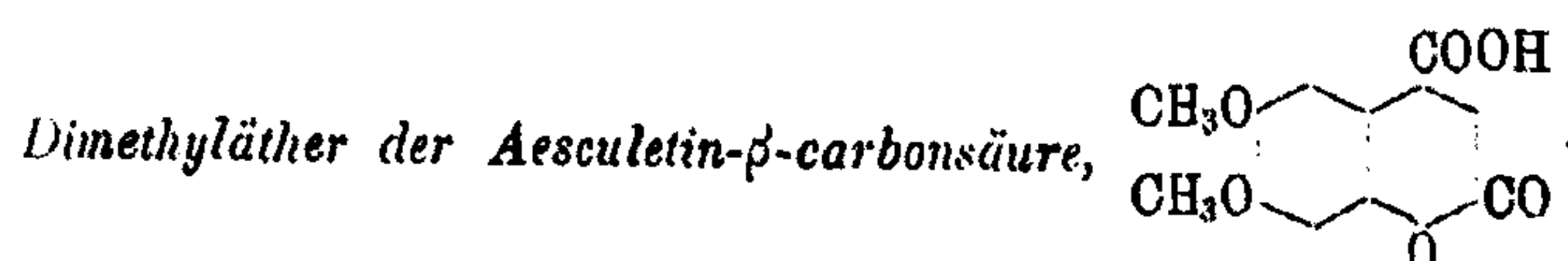
Durch Verseifung des Esters mittels kalter Natronlauge erhalten. Säuren fällen grünlich-gelbe Flocken, die aus heissem Wasser in citronengelben, verfilzten Nadelchen krystallisiren. Bei 110° verlieren sie 1 Mol. Wasser, färben sich bei ca. 160° dunkler und schmelzen bei 295° unter Braunfärbung.

$C_{10}H_6O_6, H_2O$. Ber. H_2O 7.5. Gef. H_2O 7.5.

$C_{10}H_6O_6$. Ber. C 54.1, H 2.7.

Gef. » 53.9, » 2.9.

Die gelbe Färbung der Säure und ihres Esters ist charakteristisch für die Oxycumarin- β -carbonsäuren¹⁾. Die Säure ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol. Diese Lösungen fluoresciren nicht. Ferrichlorid und Bisulfit verhalten sich wie gegen Aesculetin. Die unmittelbare Spaltung der Säure in Kohlendioxyd und Aesculetin gelingt ebensowenig wie bei der Cumarin- β -carbonsäure und den Oxycumarin- β -carbonsäuren, wodurch sich dieselben von den Cumarin- α -carbonsäuren (vergl. vorstehende Mittheilung und weiter unten) unterscheiden.



In Aesculetin- β -carbonsäureester wurden mittels Jodmethyl und Kali successive zwei Methylgruppen eingeführt und das in goldgelben Nadelchen krystallisirende Reactionsproduct sogleich durch Erwärmen mit der berechneten Menge alkoholischem Kali zu obiger Säure verseift. Goldgelbe Nadelchen oder citronengelbe Würzchen aus verdünntem Alkohol. Sintert von 230° ab und schmilzt bei $241-244^{\circ}$ ohne Zersetzung.

$C_{12}H_{10}O_6$. Ber. C 57.6, H 4.0.

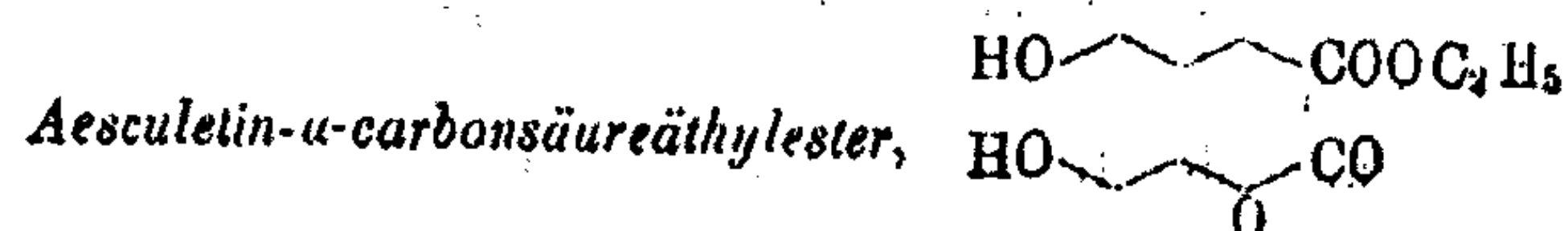
Gef. » 57.4, » 4.2.

Die Lösungen in Alkohol, Eisessig, Schwefelsäure sind gelb und zeigen keine Fluorescenz, dagegen fluoresciren die Lösungen in Aether, Aceton, Benzol, Chloroform mit grüner Farbe. Wird von Alkalien mit schwach gelber Farbe aufgenommen.

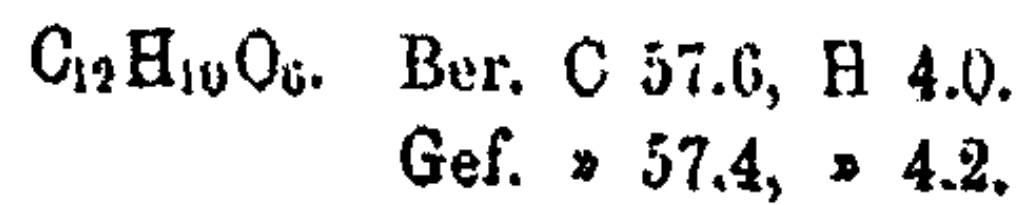
¹⁾ Vergl. die VI. Mittheilung über Cumarine von H. v. Pechmann und E. Gräber (S. 378 dieses Heftes).

Dimethyläther des Aesculetins.

Dieser wurde erhalten, als das gelbe Silbersalz der vorstehenden Säure im Wasserstoffstrom destillirt wurde. Das gelbe, zum Theil krystallinisch erstarrte Destillat wurde mit verdünnter Sodalösung erwärmt und das ungelöst Bleibende aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Durch Kochen mit Thierkohle erhält man fast farblose, gelbstichige Nadelchen vom Schmp. 141—142°. Diese sind identisch mit dem von Tiemann und Will¹⁾ aus Aesculetin erhaltenen Dimethyläther, woraus die Aesculetinstellung der zwei Hydroxyle in der Aesculetin- β -carbonsäure hervorgeht.



Dieser Körper wurde zum Vergleich mit der β -Verbindung aus Oxyhydrochinonaldehyd, Malonester und Piperidin nach dem Verfahren von Knoevenagel dargestellt. Bräunliche, glänzende Spiesse aus Methylalkohol, die an der Luft verwittern und bei 244—245° schmelzen. Die Lösungen in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Aceton fluoresciren blau, in concentrirter Schwefelsäure grün. Die alkalischen Lösungen sind gelb ohne Fluorescenz. Eisenchlorid färbt in Alkohol olivbraun. Die bei 110° getrocknete Substanz wurde analysirt.

*Aesculetin- α -carbonsäure*

wurde aus dem Ester durch Verseifung mit kochender, verdünnter Schwefelsäure erhalten; sie krystallisirt aus heissem Alkohol in gelben Nadelchen und Kügelchen. Schmp. 270° unter Zersetzung. In den meisten Solventien schwer löslich. Die gelben Lösungen in Alkohol, Aether, Eisessig fluoresciren blau, in concentrirter Schwefelsäure grün. Die alkalische Lösung ist gelb ohne Fluorescenz.

Bei der trocknen Destillation wurde Aesculetin mit allen verlangten Eigenschaften erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2076 [1882].

65. H. v. Pechmann und Otto Röhm: Ueber α -Methylen-glutarsäure, ein Polymerisationsproduct der Acrylsäure.

III. Mittheilung über Polymerisationsproducte ungesättigter Säuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Februar.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde von H. v. Pechmann mitgetheilt, dass Crotonsäureester zu Dicrotonsäureester polymerisirt werden kann und nachgewiesen, dass Letzterer als α -Aethyliden- β -methylglutarsäureester aufzufassen ist²⁾.

Zur Prüfung der Reaction auf ihre Allgemeinheit werden die Ester anderer ungesättigter Mono- und Di-Carbonsäuren in der angedeuteten Richtung studirt. Die Untersuchung des Acrylsäureesters hat ergeben, dass daraus mindestens zwei Polymerisationsproducte erhalten werden können, nämlich ein di- und ein tri-molekularer Acrylsäureester.

Gegenstand dieser Mittheilung ist die durch Condensation zweier Moleküle Acrylsäure entstehende dimolekulare zweibasische Säure. Nach ihrer Menge tritt sie, im Gegensatz zur Polymerisation der Crotonsäure, wesentlich hinter die trimolekulare Säure zurück. Obwohl daher eine ausführliche Untersuchung unmöglich war, gelang es doch, ihre Constitution aufzuklären. Sie ist verschieden von der Paraacrylsäure von Klimenko³⁾ und der von W. Wislicenus⁴⁾ angedeuteten Diacrylsäure.

Bei Behandlung der durch Verseifung des ursprünglichen Condensation-productes entstehenden Säure mit Bromwasserstoff erhält man ein Hydrobromid, welches durch Natriumamalgam in die bekannte α -Methylglutarsäure verwandelt wird. Daraus folgt, besonders unter Berücksichtigung des genauer untersuchten analogen Verhaltens der Dicrotonsäure, dass das Condensationsproduct als α -Methylen-glutarsäure, $\text{CO OH. C}(\text{:CH}_2\text{)}. \text{CH}_2. \text{CH}_2. \text{COOH}$, aufgefasst werden

¹⁾ Dies. Berichte 33, 3323 [1900].

²⁾ Ueber den Gegenstand habe ich am 21. Juni und 27. Juli in der Tübinger chemischen Gesellschaft vorgetragen, vergl. Chem.-Ztg. 1900, 569 und 601, sowie die Anmerkung zu der Abhandlung von Michael, diese Berichte 31, 3766 [1900].

Ich füge hinzu, dass aus Crotonsäure, neben Dicrotonsäure und der früher kurz erwähnten Isodicrotonsäure, eine dritte und zwar trimolekulare Crotonsäure erhalten worden ist, worüber demnächst berichtet werden wird.

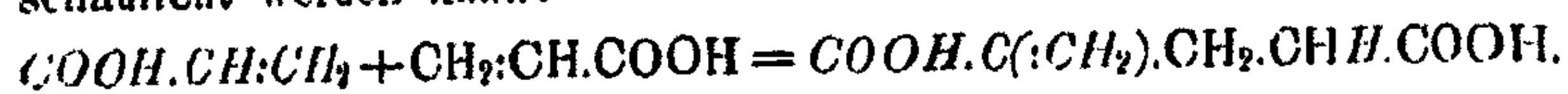
Pechmann.

³⁾ Beilstein I, 506.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 174, 292 [1874].

kann und zur Acrylsäure in denselben Beziehungen steht wie die α -Aethyliden- β -methylglutarsäure (Dicrotonsäure) zu Crotonsäure.

Im Einklang damit befindet sich, dass bei der Oxydation durch Salpetersäure Bernsteinsäure gebildet wird. Die Bildung der α -Methylglutarsäure findet daher nach dem nämlichen Mechanismus wie die der Dicrotonsäure statt, welcher für die Letztere ausführlich discutirt worden ist und für die Erstere folgendermassen veranschaulicht werden kann:



α -Methylglutarsäure.

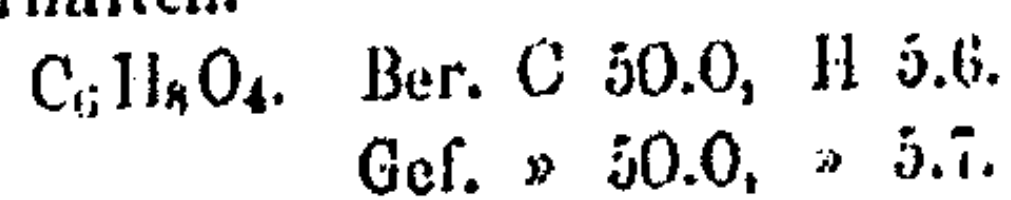
50 g Acrylsäuremethylester (der Aethylester zeigt das gleiche Verhalten) werden mit dem nämlichen Volumen Aether gemischt und allmählich bei 0° zu 30 g gepulvertem, alkoholfreiem, in ca. 100 ccm absolutem Aether suspendirtem Natriummethylat getropft. Nach 24-stündigem Stehen ist der intensive Geruch des Acrylsäureesters verschwunden und Flüssigkeit und Niederschlag sind schwach gelb gefärbt. Nun wird mit Eisstücken versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der ätherische Auszug wird mit Sodälösung entsäuert, wobei er farblos wird, getrocknet und das nach Entfernung des Aethers hinterbleibende Oel im Vacuum fractionirt.

Unter einem Druck von 20 mm gingen gegen 10 pCt. vom angewandten Ester zwischen 120–150° über, die grössere Portion siedete bis 190°, ein geringer dickflüssiger Nachlauf bis 270°.

Der niedrig siedende Antheil bildete ein esterartig riechendes Oel, in welchem die gesuchte Verbindung enthalten ist. In Anbetracht der geringen zur Verfügung stehenden Menge wurde vorläufig von einer Rectification abgesehen und direct durch zweistündiges Kochen mit 18–20-procentiger Salzsäure verseift.

Die Flüssigkeit hinterliess nach dem Eindampfen eine syrupdurchtränkte Krystallmasse, welche auf Thon getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Die so erhaltenen farblosen Prismen wurden für die Analyse aus heissem Chloroform durch Ligroin ausgefällt. Feines, voluminöses, prismatisches Pulver, das bei 125–126° erweicht und bei 129–130° schmilzt.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform. Die sodaalkalische Lösung entfärbt Permanganat augenblicklich. Durch Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure wurde Bernsteinsäure erhalten.



α -Methylglutarsäure.

0.5 g α -Methylglutarsäure wurde mit 3 ccm bei 0° gesättigter Eisessigbromwasserstoffsäure 2 Tage zusammengestellt. Beim Darauf-

blasen von trockner Luft hinterblieben 0.7 g farbloscr Krystalle, die aus Wasser oder Aether in büscheligen Drusen vom Schmp. 112° krystallisirten. Sie waren bromhaltig und sind zweifellos das Hydrobromid der ungesättigten Säure.

Dieses wurde nun in Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und unter Einleiten von Kohlendioxyd allmählich mit 10 g 4-procentigem Natriumamalgam reducirt. Nach 8 Stunden wurde auf dem Wasserbad concentrirt, angesäuert und mit Aether erschöpft. Der Aetherrückstand krystallisirte aus Wasser in farblosen, rosettenförmig gruppirten Prismen, welche den Schmp. 77° besaßen. Diese entfarbten Permanganat nicht mehr.

$C_8H_{10}O_4$. Ber. C 49.3, H 6.8.
Gef. » 49.2, » 6.7.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll u. a. auch auf das spontan entstehende gallertige Polymerisationsproduct des Acrylsäuremethylesters ausgedehnt werden.

66 Max Gröger: Ueber die Alkalikupfercarbonate.

(Eingegangen am 21. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die blauen Lösungen, welche durch Einbringen von Kupfersulfat in die Lösungen der Alkalicarbonatc entstehen, geben bei längerem Stehen, je nach dem Verhältniss zwischen Kupfer und Alkali, je nachdem saures oder normales Alkalicarbonat oder beide zugleich vorhanden sind, je nach der Concentration und Temperatur der Lösungen entweder Ausscheidungen von malachitgrünen, mikroskopisch kleinen, rundlichen Körnchen basischen Kupfercarbonates oder Krystalle eines Alkalikupfercarbonates. Bei näherer Untersuchung dieser Verhältnisse ergab sich, dass für die Bildung eines unter dem Mikroskop sich einheitlich erweisenden Kaliumkupfercarbonates nur ganz concentrirte Lösungen von saurem Kaliumcarbonat anzuwenden sind und normales Kaliumcarbonat möglichst auszuschliessen ist. Zur Feststellung der Zusammensetzung des Kaliumkupfercarbonates wurden folgende Versuche angestellt:

I. In 100 ccm einer bei Zimmertemperatur unter Durchleiten von Kohlendioxyd hergestellten gesättigten Lösung von Kaliumhydrocarbonat wurden 14 ccm Normalkupfersulfatlösung eintropfen gelassen. Es entstand eine klare, dunkelblaue Lösung, in welcher nach kurzer Zeit Ausscheidung feiner,

seidenglänzender, grünlich-blauer Nadelchen begann. Nach zwei Tagen wurde der ausgeschiedene Krystallfäz auf ein Filter gebracht, abgesaugt und zwischen porösen Thonplatten rasch ausgepresst.

II. 20 g festes Kaliumhydrocarbonat in grösseren Krystallen wurden mit 50 cem kalten Wassers geschwenkt und Normalkupfersulfatlösung langsam zutropfen gelassen, bis die Krystalle eben in Lösung gegangen waren; es waren hierzu 20 cem erforderlich. Schon bei Zusatz von etwa 14 cem begann die Ausscheidung eines dichten, krystallinischen, hellgrünlich-blauen Niederschlags, der sich bei weiterem Zusatz der Kupfersulfatlösung rasch vermehrte. Unter dem Mikroskop zeigte er lauter nahezu gleich grosse, ganz regelmässige, kurze Prismen. Er wurde durch Auspressen zwischen Thonplatten von der Mutterlauge möglichst befreit.

III. 40 g festes Kaliumhydrocarbonat, mit 100 cem Wasser übergossen und unter Umschwenken tropfenweise mit 30 cem Normalkupfersulfatlösung versetzt, gaben denselben Niederschlag. Das noch ungelöst gebliebene Kaliumhydrocarbonat wurde durch nachträglichen Wasserzusatz in Lösung gebracht, der Niederschlag sofort abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocken gewordenen Niederschläge wurden zur Analyse im kohlenstofffreien Luftstrom im Porzellanschiffchen geglüht, das entweichende Wasser im Chlorcalciumrohr, das Kohlendioxyd im Natronkalkrohr aufgefangen. Aus der salpetersauren Lösung des Glührückstandes wurde das Kupfer elektrolytisch gefällt. Es gab:

	Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Cu
I.	60.53	19.81	19.95	33.18
II.	59.79	20.17	20.41	33.61
III.	58.97	20.07	20.83	33.75.

Daraus berechnet sich das Molekularverhältniss

	CuO	K ₂ CO ₃	CO ₂	H ₂ O
für I.	1	0.264	0.864	2.112
• II.	1	0.243	0.868	2.141
• III.	1	0.228	0.859	2.178.

In Berührung mit Wasser wird dem Niederschlag nach und nach Kaliumcarbonat entzogen, obwohl er auch nach längerer Zeit unter dem Mikroskop scheinbar unverändert aussieht. Nach vielen Wochen geht er dadurch aber völlig in grünes, basisches Kupfercarbonat über. Der bei III bestimmte Kaliumgehalt ist daher sicher zu klein. Der asbestartige Fäz der feinen Krystallnadeln von I giebt auf Thon die Mutterlauge nicht so vollständig ab, wie die kleinen, losen Krystalle von II. Das bei II gefundene Verhältniss dürfte der Wahrheit am nächsten kommen, es berechnet sich daraus für das Kaliumkupfercarbonat die Formel $8 \text{ CuO} \cdot 2 \text{ K}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{ CO}_2 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$.

Deyille¹⁾, der zuerst Kaliumkupfercarbonat darstellte, giebt für dasselbe die Formel $5\text{CuO} \cdot 4\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2 + 10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, welche einen noch geringeren Gehalt an Kalium erfordert, als oben bei III gefunden wurde; ich vermute, dass Deyille's Salz kleine Mengen basischen Kupfercarbonates enthielt, da zu seiner Darstellung Lösungen, die auch normales Kaliumcarbonat enthielten, Verwendung fanden.

Fasst man die Verbindung als ein Doppelsalz des Kaliumhydrocarbonates auf, so wäre ihre Formel $4\text{KHCO}_3 + 8\text{CuO} \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ zu schreiben. Das basische Kupfercarbonat, welches dann mit Kaliumhydrocarbonat verbunden gedacht werden muss, enthält Kupferoxyd und Kohlensäure im Verhältniss 8:5, welches ich auch für das aus Natriumhydrocarbonat gefällte, amorphe Kupfercarbonat nachgewiesen habe²⁾. Der Uebergang eines zuerst entstehenden amorphen Niederschlages in das krystallisirte Doppelsalz lässt sich in der That sehr schön beobachten, wenn man in 10⁰ ccm ganz concentrirter, mit Kohlendioxyd gesättigter Lösung von Kaliumhydrocarbonat 20 ccm Normalkupfersulfatlösung rasch einfließen lässt. Schüttelt man sofort durch, so entsteht in der dunkelblauen Lösung ein amorpher Niederschlag, der in wenigen Minuten grobkörnig krystallinisch wird, unter dem Mikroskop kurze, dicke Prismen zeigend.

Für die Bildung von Natriumkupfercarbonat ist im Gegensatz zu jener des Kaliumdoppelsalzes neben saurem Natriumcarbonat auch normales erforderlich. Zur raschen und bequemen Darstellung des Natriumdoppelsalzes hat sich mir folgendes Verfahren am besten bewährt: Man löst 20 g wasserfreies Natriumcarbonat und 50 g Natriumhydrocarbonat in 700 g kaltem Wassers auf, setzt 8 g Kupfervitriol, in 20 g Wasser gelöst, hinzu, schüttelt durch, filtrirt in eine Krystallisirschale und lässt über Nacht stehen. Es scheiden sich heilblaue Krystallbüschel von Natriumkupfercarbonat aus. Man giesst die Mutterlauge ab, schlämmt mit der filtrirten Mutterlauge die sehr geringe Menge basischen Kupfercarbonates, welches als lockerer Beschlag an der Wand der Schale sich abgelagert hat, von den Krystallen ab (was sehr leicht gelingt), bringt diese auf porösen Thon und lässt an der Luft trocknen.

So dargestellte Krystalle gaben bei der Analyse:

Glührückstand	CO ₂	H ₂ O	Cu
65.18	15.59	19.47	21.88,

entsprechend der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CuCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Struve³⁾ erhielt dieselben Krystalle aus der beim Erwärmen von amorphem, basischem Kupfercarbonat mit Natriumhydrocarbonat

¹⁾ Ann. d. Chem. 80, 251.

²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 24, 133.

³⁾ Ann. d. Chem. 80, 253.

entstehenden Lösung. Anwendung von Wärme ist aber nicht empfehlenswerth; es können zwar dadurch dunkler blaue, kupferreichere Lösungen erhalten werden, aber das ausfallende Doppelsalz ist durch basisches Kupfercarbonat stärker verunreinigt. Die Ausscheidung der Krystalle ist nicht durch eine geringere Löslichkeit des Natriumkupfercarbonates in der kalten Flüssigkeit oder durch Verdunstung des Lösungsmittels bedingt, sie findet auf jeden Fall statt, auch wenn die Lösungen in der Kälte bereitet und im verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden. Nimmt man unter Beibehaltung der oben angegebenen Mengenverhältnisse zur Darstellung des Doppelsalzes nur 500 g Wasser, so entsteht zunächst eine dunkelblaue Lösung, aus der sich in der Ruhe noch ungelöstes Natriumhydrocarbonat absetzt; nach kurzem Schütteln jedoch wird die Flüssigkeit rasch blassblau unter Abscheidung eines hellblauen, krystallinischen Niederschlages. Dieser besteht aus mikroskopisch kleinen, sehr regelmäßig entwickelten, monoklinen Prismen von Natriumkupfercarbonat. Gleichzeitige Gegenwart festen Natriumhydrocarbonates bringt also das Doppelsalz rasch zur Ausscheidung. Der Vorgang liesse sich als eine Uebersättigungserscheinung deuten; dem widerspricht aber der Umstand, dass nicht das feste Doppelsalz, sondern Natriumhydrocarbonat die Ausscheidung bewirkt. Da ferner das einmal ausgeschiedene Doppelsalz nicht unverändert wieder in Lösung gebracht werden kann, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die ursprünglichen Lösungen das Doppelsalz, welches zur Ausscheidung kommt, als solches noch gar nicht enthalten. Die gleichen Betrachtungen gelten für die Bildung des oben beschriebenen Kaliumkupfercarbonates.

Das Kupfer ist in den frisch bereiteten, dunkelblauen Lösungen vermuthlich in Form wenig beständiger, complexer Anionen enthalten, worüber erst weitere Untersuchungen Aufschluss geben müssen.

Ein in Wasser leicht lösliches, in haarfeinen, blauen Nadeln krystallisirendes Kaliumkupfercarbonat, welches Ost¹⁾ erwähnt, konnte ich nicht erhalten.

Wien, Labor. der k. k. Staatsgewerbeschule.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1035 [1890].

67. Emil Fischer: Ueber die Ester der Aminosäuren¹⁾.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Wie Th. Curtius²⁾ vor längerer Zeit gezeigt hat, lassen sich die Ester des Glykocolls, welche man zwar früher schon durch Einwirkung von Jodalkyl und Alkohol erhalten, aber nur in Form ihrer Salze isolirt hatte, viel leichter durch Alkohol und Salzsäure bereiten, und die freien Ester werden aus den Hydrochloraten durch die berechnete Menge Silberoxyd als unzersetzt destillirende, stark basische Flüssigkeiten gewonnen. Er wandte das gleiche Verfahren auf das Alanin, Leucin, Tyrosin, die Aminomalonsäure und die Asparaginsäure an, begnügte sich aber hier mit der Isolirung der Hydrochlorate, welche ihm als Rohmaterial für seine bekannten Studien über aliphatische Diazoverbindungen dienten.

Aus den Beobachtungen von Curtius über den Glykocolläthylester, der als Typus der ganzen Klasse dienen kann, sind zwei Verwandlungen hervorzuheben. Die eine findet in wässriger Lösung statt und führt zum sogenannten Glycinanhydrid, für welches Curtius und Schulz später die bimolekulare Formel $C_2H_4N_2O_2$ ermittelten³⁾.

Die andere erfolgt beim blossen Stehen des Esters und liefert ein Product, welches die Biuretreaction zeigt und beim Kochen mit Wasser zum Theil in eine leimähuliche Substanz übergeht.

Ueber die Ester der kohlenstoffreicheren Aminosäuren liegen sonst nur dürftige Angaben vor. Tafel⁴⁾ hat das Hydrochlorat des γ -Aminovaleriansäureäthylesters beschrieben. Lilienfeld⁵⁾ erwähnt kurz, dass er den Aethylester des Leucins und Tyrosins nach dem Verfahren von Curtius dargestellt habe. Ferner hat Röhm⁶⁾ den salzsauren Leucin-Aethylester und -Methylester bereitet und zur Reinigung bzw. Identificirung eines Leucins benutzt. Endlich haben Weidel und Roithner⁷⁾ das Hydrochlorat des β -Aminopropionsäureäthylesters dargestellt.

Bei der grossen Bedeutung, welche die Aminosäuren als Spaltungsproducte der Proteinstoffe besitzen, hielt ich eine erneute Untersuchung ihrer Ester für wünschenswerth, um bessere Methoden für

¹⁾ Der Berliner Akademie vorgelegt am 29. November 1900. Siehe Sitzung-berichte 1900, 1062.

²⁾ Diese Berichte 16, 753 [1883], 17, 953 [1884]; ferner Curtius und Goebel, Journ. für prakt. Chem. 37, 150 [1888].

³⁾ Diese Berichte 23, 3041 [1890]. ⁴⁾ Diese Berichte 22, 1862 [1889].

⁵⁾ Dubois', Archiv für Physiol. 1894, 383, 555.

⁶⁾ Diese Berichte 30, 1980 [1897].

⁷⁾ Monatsh. für Chem. 17, 179 [1896].

die Reinigung und Trennung der Aminosäuren sowie für die Bereitung ihrer Derivate zu gewinnen.

Der erste Schritt auf diesem Wege ist mir gelungen durch eine wesentliche Vereinfachung in der Darstellung der freien Ester. Das Verfahren von Curtius, die Hydrochlorate durch die genau äquivalente Menge Silberoxyd zu zerlegen, ist nicht allein kostspielig, sondern hat den viel grösseren Nachtheil, dass man die Salze isoliren muss, um die Menge des Oxyds richtig zu wählen. Diese Bedingung ist aber in allen Fällen, wo es sich um complicirte Gemische handelt, garnicht zu erfüllen.

Sehr viel einfacher erreicht man dasselbe Ziel durch Alkali in concentrirter wässriger Lösung. Durch gute Abkühlung lässt sich die Verseifung der Ester vermeiden, und fügt man hinterher noch trocknes Kaliumcarbonat zu, so lassen sich auch die ganz leicht löslichen Producte so vollständig ausäthern, dass die Ausbeuten fast eben so gut sind, wie bei der Anwendung von Silberoxyd. Auf diese Weise habe ich die neutralen Aethylester des Glykocolls, Sarcosins, Alanins, der α -Aminobuttersäure, des *l*- und *r*-Leucins; der racemischen α -Aminonormalcapronsäure, des Phenylalanins, des Tyrosins, der *d*-Asparaginsäure und der *d* Glutaminsäure dargestellt.

Die Diaminosäuren konnten bisher aus Mangel an Material nicht geprüft werden; ich beabsichtige aber, diese Versuche nachzuholen.

Die Ester der Monoaminosäuren sind, mit Ausnahme des schön krystallisirten Tyrosinderivates, alkalisch reagirende Flüssigkeiten, welche sämmtlich unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren und deren Löslichkeit in Wasser mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Auffallend leicht löslich in reinem Wasser sind die Derivate der Asparagin- und Glutamin-Säure. Auch im Siedepunkt bestehen, selbst bei stark vermindertem Druck, so erhebliche Differenzen, dass Gemenge durch fractionirte Destillation zerlegt werden können. Besonders eignen sich diese Ester auch zur Isolirung der Aminosäuren aus complicirten Gemischen, und ich zweifle nicht daran, dass man sie in Zukunft bei Studien über die hydrolytische Spaltung der Proteinstoffe zur Erkennung und Reinigung von Aminosäuren benutzen wird; denn Letztere können sehr leicht aus den Estern durch Kochen mit Wasser bezw. Baryhydrat regenerirt werden und ausserdem lassen sich die Ester selbst durch den Siedepunkt, die verschiedene Löslichkeit in Wasser oder durch den Schmelzpunkt der meist schön krystallisirenden Pikrate unterscheiden. Die Vortheile des Verfahrens werde ich später speciell bei der Beschreibung des Leucinesters zeigen.

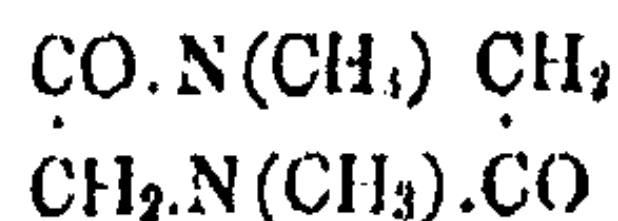
In den Estern ist die Aminogruppe ebenso reactionsfähig wie in den gewöhnlichen Aminen, und da die Ester ausserdem zum Unterschied von den freien Säuren in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich sind,

so erscheinen sie für die Bereitung von zahlreichen Derivaten der Aminosäuren besonders geeignet. Ich habe mich überzeugt, dass sie mit Säureanhydriden, Säurechloriden, Halogenalkylen, Isocyanaten, Senfölen, Aldehyden, Ketonen, Schwefelkohlenstoff, Phosgen energisch reagieren, sodass sie voraussichtlich bei allen Verwandlungen, welche für die einfachen primären Amine bekannt sind, denselben substituirt werden können. Einige Beispiele dafür werde ich bei der Beschreibung des Glykocoll-esters geben. Besonders leicht verwandeln sich die Ester auch unter Abgabe von Alkohol in Producte, die dem Glycinanhydrid entsprechen. Curtius hat die Verwandlung beim Glykocoll-ester in wässriger Lösung beobachtet. Bei den Homologen tritt unter diesen Bedingungen nur Verseifung zu den Aminosäuren ein, sehr glatt erfolgt aber die Bildung der Anhydride beim Erwärmen in geschlossenen Gefässen auf 170–180°, sodass dies zweifellos die beste Darstellung für die Producte ist. Mehrere Repräsentanten der Körperklasse sind längst bekannt. Am ältesten ist wohl das sogenannte Leucinimid, welches zuerst von Bopp¹⁾ 1849 beobachtet und später auch künstlich aus dem Leucin durch Erhitzen im Kohlensäure-²⁾ oder im Salzsäure-Strom³⁾ erhalten wurde. Ich werde unten zeigen, dass es am leichtesten aus dem Leucinester bereitet wird. Nächstdem wurde das entsprechende Derivat des Alanins⁴⁾ durch Erhitzen der Aminosäure im Salzsäurestrom dargestellt und unter dem Namen Lactimid beschrieben. Ihm folgten das Anhydrid des Phenylglykocolls von P. J. Meyer⁵⁾ und das Phenyllactimid, von Erlenmeyer und Lipp⁶⁾ bei der trocknen Destillation des Phenylalanins erhalten, für welche schon von den Entdeckern vermuthungsweise die Formeln



aufgestellt wurden.

Dass das Sarcosin beim Erhitzen zum Theil in Anhydrid übergeht, wurde von F. Mylius⁷⁾ beobachtet. Er war auch der Erste, welcher für die Verbindung die Structurformel



durch Aufspaltung in Dimethyloxamid und Oxalsäure bei der Oxydation mit Permanganat in überzeugender Weise begründete.

¹⁾ Ann. d. Chem. 69, 28 [1849].

²⁾ Hesse und Limpricht, Ann. d. Chem. 116, 201 [1860].

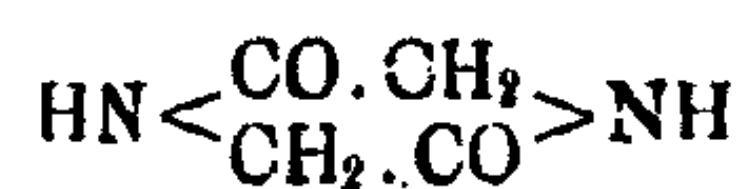
³⁾ Kohler, Ann. d. Chem. 134, 367 [1865].

⁴⁾ Preu, Ann. d. Chem. 134, 372 [1865].

⁵⁾ Diese Berichte 10, 1967 [1877]. ⁶⁾ Ann. d. Chem. 219, 206 [1883].

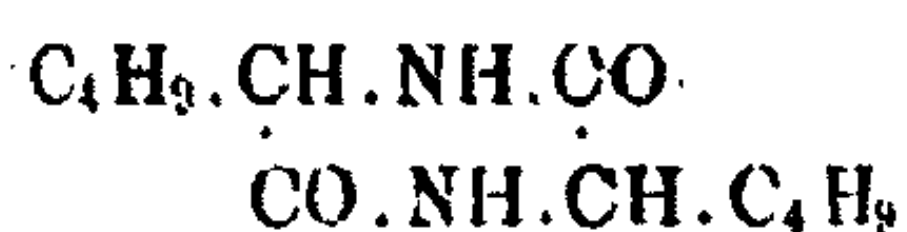
⁷⁾ Vgl. diese Berichte 17, 286 [1884].

Leider hat er versäumt, die Analogie seines Körpers mit dem Leucinimid und Lactimid hervorzuheben und dadurch die Natur der ganzen Klasse klarzustellen. Dies ist aber ebensowenig von Curtius geschehen, welcher das Anhydrid des Glykocolls schon vorher entdeckte, vier Jahre später genau beschrieb und endlich dafür auch nach Feststellung des Molekulargewichtes vermuthungsweise die Strukturformel



aufstellte¹⁾.

Dagegen hat R. Colp²⁾, der sich zuletzt mit dem Leucinimid beschäftigte und nicht allein sein Molekulargewicht bestimmte, sondern auch die Reduction mit Natrium und Alkohol studirte und durch seine Resultate zu der Strukturformel



geführt wurde, auf die Analogie mit den Derivaten des Alanins und Glykocolls hingewiesen.

Das Leucinimid ist also offenbar der älteste Repräsentant der Klasse, für welche besonders zahlreiche Glieder in der aromatischen Reihe von Bischoff, Widmann, Kossel u. A. dargestellt wurden und welche man jetzt gewöhnlich α , γ - oder 2.5-Diacipiperazine nennt.

Die Derivate der aliphatischen Aminosäuren, mit Ausnahme des Glykocolls, werden nach meiner Erfahrung am leichtesten durch längeres Erhitzen der Ester im geschlossenen Rohr auf 170–180° erhalten. Sie entstehen aber auch, allerdings in schlechterer Ausbeute, durch die Wirkung von Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung der Ester, wenn man der Vorschrift folgt, welche Vorlaender³⁾ für die Verwandlung des Anilinoessigsäureäthylesters in Diphenyldiacipiperazin gegeben hat.

Gewinnung des freien Glykocolläthylesters.

50 g des nach der Vorschrift von Curtius dargestellten Hydrochlorats werden mit 25 ccm Wasser übergossen, wobei nur partielle Lösung erfolgt, dann mit etwa 100 ccm Aether überschichtet und unter gleichzeitiger starker Kühlung mit 40 ccm Natronlauge (33 pCt. NaOH) versetzt. Zum Schluss fügt man noch so viel trocknes gekörntes Kaliumcarbonat zu, dass die wässrige Schicht in einen dicken Brei verwandelt wird. Nach kräftigem Umschütteln wird die ätherische

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 29, 283 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 2458 [1900].

Lösung abgegossen, der Rückstand noch zwei bis drei Mal mit weniger Aether durchgeschüttelt und die vereinigte ätherische Lösung nach dem Filtriren zuerst etwa 10 Minuten mit trockenem Kaliumcarbonat und dann mit etwas Calcium- oder Baryum-Oxyd mehrere Stunden geschüttelt. Das scharfe Trocknen ist nothwendig, wenn man den Ester wasserfrei erhalten will. Nach dem Abdampfen des Aethers wird der Rückstand destillirt. Bei 11 mm kochte derselbe constant bei 43–44°, und es blieb nur ein sehr geringer Rückstand. Die Ausbeute betrug 52 pCt. des angewandten Hydrochlorats oder 70 pCt. der Theorie. Der Verlust ist zum Theil durch die Verflüchtigung des Esters beim Abdestilliren des Aethers bedingt. Das charakteristische Pikrat des Esters krystallisirt aus warmem Wasser in quadratischen Prismen, welche bei 154° (157° corr.) ohne Zersetzung schmelzen.

Die stark basischen Eigenschaften des Glykocollsters sind schon von Curtius hervorgehoben worden. Die nachfolgenden Beobachtungen zeigen aber weiter, dass derselbe ein vorzügliches Mittel ist, um die verschiedenartigsten Derivate des Glykocolls zu gewinnen.

Verbindungen des Glykocollsters mit Acetylaceton und Acetessigester.

Dieselben entstehen aus gleichen Molekülen der Componenten unter Abspaltung von Wasser analog den Ammoniakderivaten und haben aller Wahrscheinlichkeit nach auch dieselbe Structur. Da eine rationelle Nomenclatur der Producte schwierig ist, so will ich sie vorläufig durch Zusammenfügen der Namen der beiden Bestandtheile bezeichnen.



Vermischt man 3 g Acetessigester und 2.5 g Glykocollster (gleiche Moleküle), so tritt nach einigen Minuten schwache Erwärmung ein. Nach etwa 20 Minuten trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Wasser und erstarrt nach etwa einer Stunde krystallinisch. Man lässt zur Vervollständigung der Reaction noch einige Stunden stehen und löst dann die kaum gefärbte Krystallmasse in warmem Petroläther. Beim Erkalten krystallisirt sie in farblosen, langen, vielfach büschelförmig verwachsenen Nadeln, und die Abscheidung ist bei 0° nach einigen Stunden so vollständig, dass die Ausbeute fast quantitativ wird.

0.234 g Sbst.: 0.4586 g CO₂, 0.1596 g H₂O. — 0.2480 g Sbst.: 14.1 ccm N (16°, 756 mm).

C₁₀H₁₇O₄N. Ber. C 55.81, H 7.91, N 6.51.
Gef. » 55.58, » 7.93, » 6.59.

Die Substanz schmilzt bei 53°. In Alkohol, Aether und Benzol ist sie sehr leicht, in Wasser auch in der Wärme schwer löslich und wird von heissem, verdünntem Alkali ziemlich rasch gelöst, wobei Verseifung erfolgt.

Acetylaceton-Glykocolester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

Vermischt man gleiche Gewichtstheile von Diketon und Ester, so tritt bald so starke Erwärmung ein, dass es bei grösseren Mengen zweckmässig ist, zu kühlen. Nach einigen Stunden ist die schwach gelbe Flüssigkeit, welche sich bald durch Wasserabscheidung trübt, krystallinisch erstarrt. Aus warmem Petroläther unkrystallisirt, bildet die Verbindung lange, farblose Nadeln.

0.2037 g Sbst.: 0.4847 g CO_2 , 0.1464 g H_2O . — 0.2505 g Sbst.: 16.6 com N (14°, 760 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 58.38, H 8.11, N 7.57.
Gef. » 58.20, » 7.98, » 7.79.

Die Substanz schmilzt bei 68° (corr.) und lässt sich in kleiner Menge sogar bei gewöhnlichem Druck destilliren, wobei allerdings ein Theil zerstört wird. In reinem Wasser ist sie besonders in der Wärme in erheblicher Menge löslich, wird aber leicht ausgesalzen.

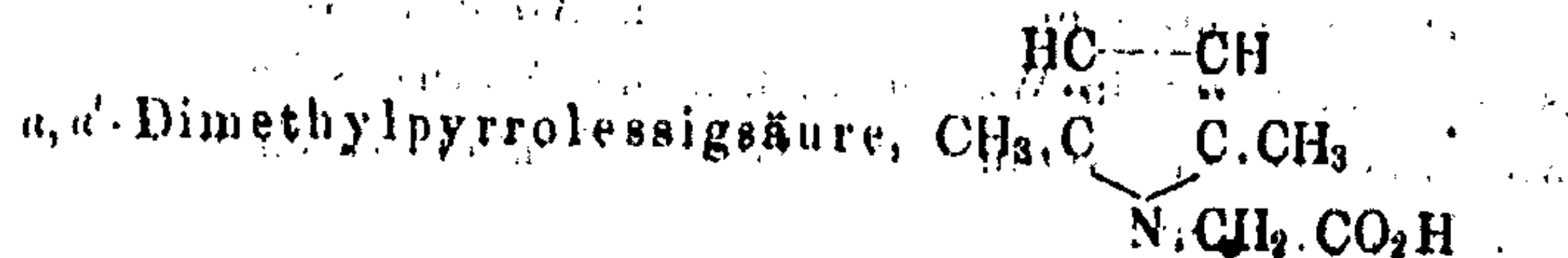
In Alkohol, Aether, Benzol ist sie leicht löslich, erheblich schwerer in Petroläther. Von verdünnter, kalter Salzsäure oder Schwefelsäure wird sie sehr leicht aufgenommen und beim Erwärmen rasch zersetzt. In kalter, verdünnter Natronlauge ist sie nicht löslich. Beim Erwärmen damit geht sie aber bald, offenbar unter Verseifung, in Lösung.

Acetonylaceton und Glykocolester.

In Folge der starken Basicität verbindet sich der Glykocolester auch mit diesem Diketon schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserabspaltung und Bildung eines Pyrrolderivates.

Man vermischt zu dem Zweck gleiche Gewichtstheile von Ester und Diketon. Das Gemenge färbt sich bald gelb, erwärmt sich gelinde und trübt sich nach etwa 15 Minuten durch Abscheidung von Wasser. Zur Vervollständigung der Reaction lässt man es 12 Stdn. stehen.

Das erste Product, welches offenbar ein Ester ist, bildet ein schwach gelbes Oel, welches einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspann intensiv roth färbt. Durch Erwärmen mit verdünntem Alkali wird es verseift und liefert dabei die



Zur Bereitung der Säure, welche ziemlich unbeständig ist, bedarf es einiger Vorsicht. 6 g Ester werden mit 25 ccm heisser Natronlauge von 6 pCt. einige Minuten geschüttelt, bis klare Lösung eingetreten ist und nach dem Abkühlen mit 5 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) versetzt, wobei die neue Säure erst als Oel fällt, aber bald in Nadeln oder flachen Prismen krystallisirt. Sie wird sofort filtrirt und mit etwa 180 ccm Ligroin (Sdp. 65--72°) zweimal ausgekocht, wobei eine rothbraune, schmierige Masse zurückbleibt. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in farblosen, langen Nadeln. Die Ausbeute betrug 54 pCt. der Theorie, berechnet nach der Menge des Diketons.

Für die Analyse waren die Krystalle im Vacuum getrocknet.

0.2001 g Sbst.: 0.4583 g CO₂, 0.1276 g H₂O. — 0.2368 g Sbst.: 18.4 ccm N (13.5°, 756.5 mm).

C₈H₁₁O₂N. Ber. C 62.74, H 7.19, N 9.15.
Gef. » 62.47, » 7.08, » 9.12.

Die reine Säure schmilzt beim raschen Erhitzen bei 130--131° zu einer rothen, später braunen Flüssigkeit. In Alkohol, Aether, Chloroform ist sie spielend leicht löslich. Aus warmem Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt sie in feinen Blättchen oder seltener in Nadeln. In kaltem Wasser ist sie auch noch ziemlich löslich, wird aber daraus schon durch wenig Kochsalz gefällt. Ein mit der wässrigen Lösung imprägnirter Fichtenspahn färbt sich mit rauchender Salzsäure intensiv fuchsinroth.

Bemerkenswerth ist die Unbeständigkeit an der Luft. In befeuchtem Zustand oder in wässriger Lösung verwandelt sie sich im Laufe von 1--2 Tagen in eine rothbraune, schmierige Masse. Ferner reducirt die wässrige Lösung ammoniakalische Silberlösung in der Hitze.

Glykocoll ester und Phenylsenföl.

Die stark exothermische Reaction giebt je nach der Temperatur verschiedene Producte. Mässigt man den Vorgang durch Verdünnung des Glykocoll esters, so entsteht durch einfache Addition der Componenten ein leicht löslicher, niedrig schmelzender Körper, der höchstwahrscheinlich der Sulfoharnstoff C₆H₅.NH.CS.NH.CH₂.CO₂C₂H₅ ist und dementsprechend als Phenylthiocarbamido-Essigsäure-äthylester zu bezeichnen wäre.

Zu seiner Bereitung löst man 1 Theil Glykocoll ester in 2 Theilen Aether und fügt allmählich 1.3 Theile Phenylsenföl zu. Die Flüssigkeit erwärmt sich zum Sieden und scheidet langsam das Additions-

product als farblose Krystallmasse ab. Es ist vorthellhaft, wenigstens 24 Stunden stehen zu lassen. Die Ausbeute beträgt dann gegen 90 pCt. der Theorie. Die Substanz wird in etwa 12 Theilen warmem Aether gelöst und die etwas eingedampfte Lösung der Krystallisation überlassen. Der Thioharnstoff scheidet sich dann in rhombenähnlichen, ziemlich dicken Tafeln ab.

0.2009 g Sbst.: 0.4075 g CO₂, 0.1069 g H₂O. — 0.2175 g Sbst.: 22.0 ccm N (14°, 759 mm).

C₁₁H₁₄O₇N₂S. Ber. C 55.46, H 5.88, N 11.77.
Gef. » 55.32, » 5.97, » 11.89.

Die Substanz schmilzt bei 85°. Sie löst sich in Alkohol, zumal in der Wärme, sehr leicht und auch in heissem Wasser in erheblicher Menge. Von verdünnten Alkalien wird sie sofort aufgenommen; die Lösung färbt sich bald roth, und auf Zusatz von Säuren fällt wieder ein krystallinischer Niederschlag aus.

Ein dem letzten sehr ähnliches Product entsteht, wenn Glykocoll ester und Phenylsenfö l ohne Verdünnungsmittel vermischt werden. Das Gemisch erwärmt sich stark, färbt sich gelbroth und scheidet nach dem Uebergiessen mit Alkohol ein Krystallpulver ab, dessen Menge ungefähr 1/4 vom Gewicht des Glykocoll esters beträgt. Dasselbe lässt sich aus heissem Eisessig leicht umkrystallisiren, bildet schwach gelbe Blättchen und löst sich leicht mit rother Farbe in Alkali.

Carbamidodiessigsäurediäthylester, $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$

Löst man 5 g Glykocoll ester in 40 ccm Benzol und fügt allmählich 6 ccm einer Phosgen-Toluollösung von 20 pCt. unter Abkühlung zu, so entsteht sofort ein starker krystallinischer Niederschlag, der filtrirt und in 45 ccm heissem Wasser gelöst wird. Beim Erkalten fällt der Harnstoff aus, während salzsaurer Glykocoll ester in Lösung bleibt. Die Ausbeute betrug 2.1 g oder 75 pCt. der Theorie.

Für die Analyse war das Product im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2162 g Sbst.: 0.3690 g CO₂, 0.1352 g H₂O. — 0.2309 g Sbst.: 24.2 ccm N (14°, 756 mm).

C₉H₁₆O₅N₂. Ber. C 46.55, H 6.90, N 12.07.
Gef. » 46.55, » 6.94, » 12.21.

Der Carbamidodiessigsäurediäthylester schmilzt bei 144° (146° corr.). Er löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol oder Wasser und krystallisirt beim Erkalten rasch in feinen, langen Prismen.

Beim Erwärmen mit sehr verdünnten Alkalien wird er rasch gelöst und in eine Säure verwandelt, die beim Ansäuern der nicht zu

verdünnten alkalischen Lösung bald in feinen Blättern krystallisiert und wahrscheinlich die Carbamidodiessigsäure ist, aber nicht näher untersucht wurde.

Glykocoll ester und Schwefelkohlenstoff.

Unter lebhafter Reaction vereinigen sie sich zu einem krystallinischen Product, welches in die Klasse der sulfocarbaminsauren Salze gehört und mithin folgende Structur hat: $C_2H_5CO_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot SH$, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 C_2H_5$.

Die jetzt übliche Nomenclatur reicht leider nicht aus, um für diese Verbindung einen passenden Namen abzuleiten.

Vermischt man 5 g Glykocoll ester mit 5 cem Aether und fügt allmählich 2 g Schwefelkohlenstoff hinzu, so kommt die Mischung ins Sieden und scheidet bald ein dickes Oel ab, welches nach dem Verdunsten des Aethers im Verlaufe von einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Die Substanz ist in Wasser und warmem Alkohol oder Benzol leicht löslich. Für die Analyse wurde sie aus sehr wenig warmem Alkohol umkrystallisiert und im Vacuum getrocknet.

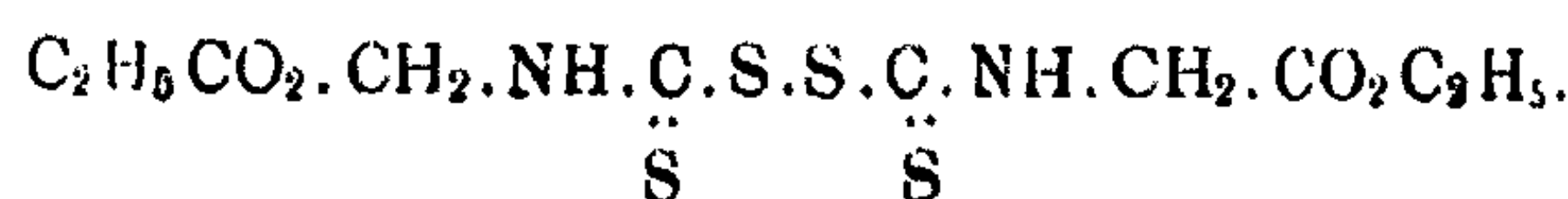
0.2410 g Sbst.: 20.7 cem N (16°, 763 mm). — 0.1889 g Sbst.: 0.3088 g $BaSO_4$.

$C_9H_{15}O_4N_2S_2$. Ber. N 9.93, S 22.69.

Gef. » 10.05, » 22.45.

Die Verbindung schmilzt bei 79°. Sie krystallisiert aus der sehr concentrirten alkoholischen Lösung beim starken Abkühlen in mikroskopischen kleinen Prismen oder Nadeln. In warmem Essigester ist sie etwas schwerer als in Alkohol löslich, und von Aether wird sie sehr wenig aufgenommen. Beim Aufbewahren färbt sie sich roth. Gegen Silber- und Quecksilber-Salze verhält sie sich ganz ähnlich wie das methylcarbaminsaure Methylamin. Sie giebt erst farblose Niederschläge, welche aber sehr bald, besonders beim Erwärmen, sich schwärzen unter Bildung von Schwefelmetall, während gleichzeitig der starke Geruch eines Senföls auftritt.

Durch alkoholische Jodlösung wird das sulfocarbaminsaure Salz in einen krystallinischen Körper $C_{10}H_{16}N_2O_4S_4$ verwandelt. Ich betrachte ihn als das Oxydationsproduct der Sulfocarbaminsäure und gebe ihm deshalb die Formel:



Man löst das sulfocarbaminsaure Salz in Alkohol und fügt eine starke alkoholische Jodlösung zu, solange sie entfärbt wird. Auf Zusatz von Wasser fällt das neue Product in der Regel sofort als krystallinische Masse, zuweilen aber auch als Oel aus, welches später erstarrt. Die Ausbeute beträgt 65—70 pCt. der Theorie. Zur Ana-

lyse wurde die Substanz aus siedendem Ligroin, wovon aber 300—400 Theile erforderlich sind, umkrystallisirt, und die so erhaltenen langen, flachen Nadeln oder Spiesse im Vacuum getrocknet.

0.1917 g Sbst.: 0.2425 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.2160 g Sbst.: 14.4 ccm N (15°, 765 mm). — 0.2335 g Sbst.: 0.6116 g BaSO₄.

C₁₀H₁₆O₄N₂S₄. Ber. C 33.71, H 4.49, N 7.86, S 35.95.
Gef. » 33.96, » 4.40, » 7.86, » 36.02.

Die Verbindung schmilzt bei 84°. Sie ist in warmem Benzol äusserst leicht und dann stufenweise schwerer löslich in Alkohol, Aether, Ligroin. Sie ist geruchlos. Beim Kochen mit Wasser schmilzt sie und zersetzt sich unter Verbreitung des Senfölgeruches

Alaninäthylester.

Das schon von Curtius und Koch beschriebene Hydrochlorat ist so leicht löslich, dass man auf seine Isolirung am besten verzichtet. Es wird deshalb die salzsaure alkoholische Lösung unter stark vermindertem Druck aus einem Bade, welches nicht heisser als 35° ist, bis zum Syrup eingedampft. Den Rückstand behandelt man in ähnlicher Weise wie das Hydrochlorat des Glykocoll-esters.

Der Alaninester siedet unter 11 mm Druck bei 48° und hat die Dichte D_{12.5°} = 0.9846. Die Ausbeute betrug 80 pCt. der Theorie, berechnet auf das angewandte Alanin.

0.1905 g Sbst.: 0.3575 g CO₂, 0.1610 g H₂O. — 0.2149 g Sbst.: 21.6 ccm N (13°, 764 mm).

C₅H₁₁NO₂. Ber. C 51.28, H 9.10, N 11.97.
Gef. » 51.13, » 9.39, » 11.94.

In Geruch und Reactionen gleicht die Verbindung dem Glykocoll-ester, unterscheidet sich aber von diesem durch grössere Haltbarkeit. Erst nach wochenlangem Stehen des Präparates bei gewöhnlicher Temperatur gab sich eine Veränderung durch Abscheidung von feinen Nadelchen zu erkennen, welche den Schmelzpunkt des längst bekannten Lactimid's zeigten.

Viel rascher entsteht die gleiche Substanz beim 24-stündigen Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180°. Die Ausbeute betrug dann die Hälfte des angewandten Esters oder 82 pCt. der Theorie, und das Product bestand aus fast farblosen, langen Prismen, welche gleich den richtigen Schmelzpunkt 274° (280° corr.) zeigten.

Das Verfahren ist zur Darstellung des Körpers der älteren Methode, von welcher Preu selbst angiebt, dass sie schlechte Ausbeuten liefere, jedenfalls vorzuziehen.

Die Bildung eines Productes mit Biuretreaction, welche beim Glykocoll so leicht erfolgt, habe ich bei der spontanen Zersetzung des Alaninesters oder der höheren Homologen bisher nicht beobachtet.

Beim mehrstündigen Kochen mit der 10-fachen Menge Wasser am Rückflusskühler wird der Alaninester vollständig verseift, was man an dem Verschwinden der alkalischen Reaction verfolgen kann, und beim Abdampfen der Lösung bleibt das Alanin in quantitativer Ausbeute zurück.

Das Pikrat des Alaninaethylesters ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt daraus in feinen gelben Nadeln und schmilzt bei 168° (171° corr.).

Diese Versuche wurden mit dem racemischen Alanin angestellt, in Folge dessen ist der Ester auch als ein Gemisch von *d*- und *l*-Form zu betrachten. Es ist indessen nicht zu bezweifeln, dass die Ester der beiden activen Alanine ebenso zu gewinnen sind und den gleichen Siedepunkt besitzen.

α -Aminobuttersäureaethylester.

10 g racemische α -Aminobuttersäure wurden fein zerrieben, in 50 ccm absolutem Alkohol suspendirt und gasförmige Salzsäure ohne Abkühlung eingeleitet. Nachdem die Aminosäure im Laufe von etwa 15 Minuten in Lösung gegangen, wurde noch etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dann die Lösung in einer Kältemischung gekühlt. Dabei fiel das Hydrochlorat des Esters als dicker Brei von feinen Nadeln aus, welche abgesaugt und mit kaltem Alkohol und Aether gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 12 g oder 74 pCt. der Theorie. Aus der Mutterlange kann noch durch Eindampfen unter stark vermindertem Druck eine weitere Menge gewonnen werden. Das Salz löst sich in der gleichen Quantität Wasser beim gelinden Erwärmen auf, fällt aber beim Abkühlen wieder in farblosen feinen Nadelchen aus, ebenso krystallisirt es aus heissem Alkohol. Zur Abscheidung des freien Esters verfährt man ähnlich wie beim Glykocoll. Die Operation wird aber durch die geringere Löslichkeit des Productes erleichtert. Der Ester siedet unter 11 mm Druck bei 61.5° und hat $D_{12.5} = 0.9655$.

Er ist in Wasser noch sehr leicht löslich, wird aber schon durch wenig Kaliumcarbonat ausgesalzen. Mit den anderen üblichen Lösungsmitteln ist er in jedem Verhältniss mischbar.

0.2043 g Sbst.: 0.4120 g CO_2 , 0.1852 g H_2O . — 0.1913 g Sbst.: 17.5 ccm N (14° , 753 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 54.96, H 9.92, N 10.69.
Gef. » 55.00, » 10.06, » 10.60.

Der Geruch ist nicht so stark alkalisch wie derjenige des Glykocoll-esters. Das Pikrat krystallisirt aus Wasser in kleinen dünnen Prismen, die bei 126° (127° corr.) schmelzen.

Ebenso leicht wie der α -Aminobuttersäureester lässt sich die β -Verbindung darstellen, welche nach den Versuchen des Hrn. Roeder, die später mitgeteilt werden sollen, unter 12.5 mm Druck bei 59–60° siedet. Dagegen misslang der Versuch bei der γ -Aminobuttersäure, von der mir Hr. J. Tafel eine grössere Quantität, welche er durch sein schönes Verfahren aus Succinimid gewonnen hatte, zur Verfügung stellte.

Die Veresterung verläuft auch hier, wie schon Tafel beobachtet hat¹⁾ normal, wenn man die Säure in der 5-fachen Menge Alkohol suspendirt und Salzsäure einleitet. Sie geht rasch in Lösung, und wenn man nachher noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet die Flüssigkeit beim starken Abkühlen einen dicken Brei von feinen Krystallen ab, welche das Hydrochlorat des Esters sind. Als die ganze Masse aber durch Eindampfen im Vacuum, Zerlegen mit Alkali, Ausziehen mit Aether und Destillation im Vacuum auf freien Ester verarbeitet wurde, resultirte ausschliesslich das innere Anhydrid der γ -Aminobuttersäure, das Pyrrolidon, für welches unter 12 mm Druck der Sdp. 133° beobachtet wurde.

3.6-Diäthyl-2.5-Diacipiperazin, $C_4H_4O_2N_2(C_2H_5)_2$.

Das bisher nicht bekannte Product hatte sich nach 24-stündigem Erhitzen des α -Aminobuttersäureesters auf 170° in glänzenden, schwach gelb gefärbten Blättchen ausgeschieden, welche beim Waschen mit Aether farblos wurden. Die Ausbeute betrug 83 pCt. der Theorie. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, von welchem ungefähr die 30-fache Gewichtsmenge nöthig ist. Die Verbindung scheidet sich daraus in glänzenden Blättchen ab, welche unter dem Mikroskop wie Rhomben aussehen, bei 265° (corr.) schmelzen und schon 2° niedriger wieder erstarren.

0.2021 g Sbst.: 0.4185 g CO_2 , 0.1484 g H_2O . — 0.2033 g Sbst.: 28.2 ccm N (15°, 762 mm).

$C_8H_{14}O_2N_2$. Ber. C 56.46, H 8.23, N 16.47.
Gef. » 56.48, » 8.16, » 16.28.

Die Verbindung löst sich in starker Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) sehr leicht, in verdünnterer Säure aber viel schwerer. In heissem Wasser ist sie schon recht schwer löslich.

Leucinaethylester.

Wie schon erwähnt, hat Röhm ann das Hydrochlorat des Esters dargestellt, und zwar sowohl die active wie die inactive Form. Für die Darstellung der freien Ester ist die Isolirung der recht leicht löslichen Hydrochlorate überflüssig. Zur Bereitung des inactiven Productes geht man am bequemsten von dem synthetischen Leucin aus.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2232 [1900].

20 g desselben werden mit 100 ccm Alkohol übergossen und durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in Lösung gebracht. Zum Schluss wird noch 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann die Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 35° steigt, zum Syrup verdampft. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser, überschichtet mit Aether, kühlt auf 0° ab und fügt dann allmählich einen Ueberschuss von concentrirter Natronlauge zu. Die aetherische Lösung des Leucinesters wird getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers im Vacuum destillirt. Für die Analyse diente ein Product, welches mit Calciumoxyd getrocknet war.

0.1772 g Sbst.: 0.3912 g CO₂, 0.1723 g H₂O. — 0.2318 g Sbst.: 17.4 ccm N (16°, 769 mm).

C₈H₁₇O₂N. Ber. C 60.38, H 10.70, N 8.80.

Gef. » 60.21, » 10.80, » 8.85.

Die Ausbeute an reinem Ester betrug 75--80 pCt. der Theorie. Der Siedepunkt lag unter 12 mm Druck bei 83.5°, unter 18 mm bei 88° und unter 761 mm bei 196°. Spec. Gewicht D_{17°} = 0.929.

Der Ester hat einen eigenthümlichen, nicht sehr starken, aber unangenehmen Geruch. Er löst sich in etwa 23 Theilen Wasser von Zimmertemperatur; durch concentrirtes Alkali oder durch Salze, wie Kaliumcarbonat, wird er leicht daraus abgeschieden. In verdünnten Mineralsäuren ist er sehr leicht löslich, mit Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin in jedem Verhältniss mischbar. Das Pikrat ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in gelben, oft garbenförmig gruppirten Nadelchen vom Schmp. 134° (136° corr.). Recht schön krystallisirt auch das neutrale *d*-weinsaure Salz aus wenig Wasser oder heissem Alkohol. Es bildet glänzende Blättchen, schmilzt bei 143° (145° corr.) und scheint nicht oder nur sehr schwer in die Salze des *l*- und *d*-Leucinesters geschieden zu werden.

Zur Rückverwandlung in Leucin wird der Ester mit der 20-fachen Menge Wasser mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis klare Lösung entstanden und die alkalische Reaction verschwunden ist. Beim Eindampfen scheidet sich das Leucin krystallinisch aus, und die Ausbeute ist quantitativ. Man kann die Verseifung auch durch Lösen des Esters in überschüssiger Salzsäure und Eindampfen, bis eine Probe mit Alkali keinen Ester mehr abscheidet, bewerkstelligen, erhält dann aber natürlich salzsaures Leucin.

l-Leucinäthylester. Er wird auf die gleiche Weise aus dem natürlichen Leucin dargestellt. Der Siedepunkt ist, wie es nach den Erfahrungen bei den Weinsäureestern zu erwarten war, derselbe wie bei dem inactiven Product.

Für die Bestimmung des Drehungsvermögens wurde der reine Ester im 1-Decimeterrohr geprüft und $[\alpha]_D^{20} = +13.1^{\circ}$ gefunden.

Bei der Verseifung gab dieser Ester ein Leucin, welches, in 20-procentiger Salzsäure gelöst, bei der Concentration 4.48 pCt. $[\alpha]_D^{20} = +17.86^\circ$ gab, ein Werth, der mit der von E. Schulze für reines Leucin angegebenen Zahl, $+17.5^\circ$, hinreichend genau übereinstimmt. Es geht daraus hervor, dass bei der Veresterung keine Racemisirung stattfindet.

Das Pikrat des activen Leucinesters scheidet sich aus Wasser in wirt durcheinander gewachsenen Nadelchen ab, deren Schmelzpunkt bei 128° (129.5° corr.) gefunden wurde.

Darstellung von reinem Leucin mittels des Esters.

Wer sich jemals damit beschäftigt hat, Leucin nach den älteren Vorschriften aus Horn oder Nackenband darzustellen, der kennt die ausserordentlichen Schwierigkeiten der Reinigung. Durch häufiges Umkrystallisiren erhält man zwar schliesslich recht schön aussehende Präparate, welche sich aber bei der optischen Bestimmung immer noch als unrein erweisen. Es ist mir auf diesem Wege überhaupt nicht gelungen, Producte zu gewinnen, welche das von J. Mauthner¹⁾ und E. Schulze²⁾ für reines Leucin angegebene Drehungsvermögen zeigten. Ich glaube deshalb, dass in früheren Zeiten sehr wenig Chemiker oder Physiologen ganz reines, actives Leucin unter den Händen gehabt haben, und dadurch erklären sich auch die vielfachen Widersprüche über die Löslichkeit des Leucins oder über die Schmelzpunkte seiner Derivate. Im Conglutin und Casein hat man allerdings später Materialien gefunden, aus denen mit geringerer Mühe reines Leucin zu isoliren ist, und, seitdem das Casein käuflich ist, pflegt man dieses für die Darstellung der Aminosäure zu benutzen. Aber auch hier bedarf es oft wiederholter Krystallisation, die grosse Verluste verursacht, um ein Präparat von richtigem Drehungsvermögen darzustellen.

Alle diese Schwierigkeiten werden durch die Estermethode gründlich beseitigt, weil die Verunreinigungen der Rohleucine entweder bei der Abscheidung oder bei der fractionirten Destillation des Esters fortfallen, und man erreicht in mehreren Stunden dasselbe, wozu sonst wochenlanges Krystallisiren erforderlich ist.

So wurde der oben beschriebene, active Leucinester, welcher bei der Verseifung ein Leucin vom richtigen Drehungsvermögen lieferte, aus einem Rohleucin gewonnen, welches aus Casein hergestellt und absichtlich aus den späteren Mutterlaugen nur durch einmalige Krystallisation abgeschieden war.

Selbst aus Horn gelingt es mit dieser Methode leicht, ein fast reines Leucin darzustellen. Da der Versuch gleichzeitig den Beweis

¹⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 7, 222 [1883].

²⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 9, 100 [1884].

liefert, dass das Verfahren zur Aufzucht neuer Aminosäuren geeignet ist, will ich ihn ausführlich beschreiben.

1 kg Hornspähne, nach der Vorschrift von Schwanert mit Schwefelsäure zersetzt, gaben an Rohleucin 75 g erste und 40 g zweite Krystallisation. Die erste Fraction wurde in der für das reine Leucin beschriebenen Weise verestert und das nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibende dunkle Oel bei 11 mm Druck destillirt.

Nach einem sehr geringen Vorlauf (etwa 1 g) wurden folgende Fractionen erhalten:

83—85°	29 g,
85—95°	4.5

Als Rückstand blieb eine dunkle zähe Masse in nicht sehr grosser Menge, welche bei höherer Temperatur schon deutliche Zersetzung erfuhr. Die Hauptfraction gab bei abermaliger Destillation 22 g constant siedenden Esters, der die Drehung $[\alpha]_D^{20} + 12.84^\circ$ zeigte. Durch Verseifen mit Wasser wurde daraus ein Leucin erhalten, welches sehr schön aussah, bei der Elementaranalyse stimmende Zahlen gab, aber trotzdem noch nicht ganz rein war, da es in salzsaurer Lösung die spezifische Drehung $+ 18.5^\circ$ zeigte (statt 17.8°).

Aus der zweiten Fraction des Rohleucins wurden nur 6.5 g Leucinester isolirt. Die Gesamtausbeute betrug also etwa 35 g. Bei Berücksichtigung der Verluste, welche bei der Veresterung der reinen Aminosäure entstehen, würde aus diesen Zahlen folgen, dass in den 120 g Rohleucin nur etwa 40 g der reinen Substanz enthalten sind. Die eben erwähnte, höher siedende Fraction der Ester zeigte ein erheblich höheres Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} + 17.6^\circ$ und enthielt neben Leucin eine andere Aminosäure, welche leider bisher nicht ganz rein erhalten werden konnte. Die Analyse der aus dem Ester regenerirten und mehrmals krystallisirten Verbindung deutet am meisten auf Amino-valeriansäure hin, deren Vorkommen im Horn bisher nicht nachgewiesen wurde.

Der bei der Fractionirung der Ester erhaltene Vorlauf schied beim längeren Stehen eine feste weisse Masse ab, welche starke Biuretreaction zeigte. Da diese Verwandlung für den Glykocoll ester charakteristisch ist, so glaube ich schliessen zu dürfen, dass bei der Hydrolyse des Horns auch Glykocoll in kleiner Menge entsteht.

Nach demselben Verfahren habe ich die Spaltungsproducte des Caseïns und gemeinschaftlich mit Dr. Skita diejenigen des Fibroïns aus Seide untersucht. Bei Ersterem wurden, ausser den früher beobachteten Monoaminosäuren, gefunden Phenylalanin, α -Pyrrolidincarbon-säure und noch verschiedene andere Aminosäuren, deren Zusammensetzung erst festgestellt werden muss. Aus dem Fibroïn wurde eben-

falls Phenylalanin und ausserdem eine neue Säure, deren Ester bei 10 mm Druck zwischen 130–140° siedet, erhalten. Ausführlichere Mittheilungen darüber werden in der Zeitschrift für physiologische Chemie folgen. Ich habe auch Glutin und Blutfibrin in Arbeit genommen und beabsichtige, die Versuche auf eine grössere Zahl von Proteinstoffen auszudehnen.

Darstellung

des Leucinimids (3,6-Diisobutyl-2,5-diacipiperazin).

Wie schon erwähnt, wird dasselbe am besten durch Erhitzen des Esters gewonnen, und zwar nimmt man dafür am bequemsten den synthetischen inactiven Ester. Wird derselbe 24 Stunden im geschlossenen Rohr auf 180–190° erhitzt, so besteht der Rohrinhalt nach dem Erkalten aus schwach gelb gefärbten Krystallen, welche durch Waschen mit Aether farblos werden. Die Ausbeute betrug 63 pCt. der Theorie, und aus der ätherischen Lösung konnten auch noch 12 pCt. unveränderter Leucinester zurückgewonnen werden. Einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol genügt zur völligen Reinigung.

0.1945 g Sbst.: 0.4537 g CO₂, 0.1700 g H₂O. — 0.2055 g Sbst.: 22.4 cm N (20.5°, 754 mm).

C₁₇H₂₉O₇N₂. Ber. C 63.71, H 9.73, N 12.39.

Gef. » 63.62, » 9.71, » 12.34.

Die reine Substanz schmilzt bei 271° (corr.). Dieselbe Verbindung entsteht unter gleichen Bedingungen aus dem activen Leucinester, wobei offenbar Racemisirung stattfindet.

Sehr langsam erfolgt die Bildung des Piperazinderivates auch schon bei niedriger Temperatur. Bei einem Präparat, welches bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wurde, hatten sich nach mehreren Monaten feine Nadeln in kleiner Menge abgeschieden, welche leicht durch den Schmelzpunkt identificirt werden konnten.

Rasch verläuft die gleiche Reaction in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat.

Erhitzt man 1 Theil Ester mit einer Lösung von 0.15 Theilen Natrium in 2 Theilen Alkohol 20 Minuten auf dem Wasserbade, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit mit grünlicher Fluorescenz, aus welcher durch Wasser das rohe Leucinimid gefällt wird; seine Menge beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten Esters, verringert sich aber auf ungefähr 1/4 beim Umkrystallisiren aus Alkohol. Für die Darstellung des Piperazinderivates ist daher dieses Verfahren nicht zu empfehlen.

Actives Benzolsulfoleucin.

Nachdem ich kürzlich die inactive Verbindung mit dem Schmp. 146° beschrieben hatte¹⁾, sah ich, dass Hedin²⁾ schon vor längerer

¹⁾ Diese Berichte 33, 2370 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 23, 3197 [1890].

Zeit ein Benzolsulfocleucin mit dem Schmp. 86° erhalten hat. Da Hedin aller Wahrscheinlichkeit nach ein natürliches, mithin actives Leucin verwandte, so konnte der grosse Unterschied in den Schmelzpunkten dadurch bedingt sein. Immerhin schien eine Wiederholung des Versuches wünschenswerth. Ich habe dafür ein reines Leucin mit dem richtigen Drehungsvermögen, welches aus Casein dargestellt war, benutzt und im übrigen die bei der inactiven Substanz angegebenen Bedingungen innegehalten, nur wurde die Menge des Benzolsulfocchlorids unbeschadet der Ausbeute auf die $1\frac{1}{2}$ fache Menge des Leucins beschränkt. Zur Analyse war das Präparat aus Benzol umkrystallisirt.

0.2044 g Sbst.: 0.3961 g CO_2 , 0.1186 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$. Ber. C 53.13, H 6.27.
Gef. » 52.86, » 6.44.

Die Substanz lässt sich auch aus heissem Wasser krystallisiren und bildet dann feine, häufig zu Büscheln gruppirte Nadeln, welche bei $119-120^{\circ}$ (corr.) schmelzen. Aus Benzol krystallisirt sie in flachen, abgestumpften Prismen. Für die optische Bestimmung diente die alkalische Lösung, welche, nebst 4 ccm Normalkalilauge, 1.085 g Substanz in 10.9138 g Flüssigkeit, mithin 9.94 pCt. enthielt und das spec. Gewicht 1.038 hatte. Drehung im 2-Decimeterrohr bei 20° und Natriumlicht 8.05° nach links, also $[\alpha]_D^{20} - 39.0^{\circ}$. Der niedrigere Schmelzpunkt der activen Form beweist, dass die inactive ein wahrer Racemkörper ist. Was endlich die grosse Abweichung von den Angaben Hedin's betrifft, so vermute ich, dass der von ihm gefundene niedrige Schmelzpunkt durch die Unreinheit seines Leucins, für dessen Prüfung man erst in neuerer Zeit entscheidende Methoden anwendet, verursacht war.

Inactives Acetylleucin.

Vermischt man den Ester mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid, so tritt Erwärmung ein. Zur Vollendung der Reaction wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt und dann das Gemisch zur Entfernung des Essigsäureanhydrids mehrmals mit Alkohol auf dem Wasserbade verdampft. Dabei blieb ein Oel, welches offenbar der Acetylleucinester ist. Dasselbe wurde mit verdünnter Natronlauge bis zur Lösung erwärmt und mit Schwefelsäure schwach übersättigt. Beim Abkühlen schied sich das Acetylleucin krystallinisch ab. Die Ausbeute betrug ungefähr $\frac{2}{3}$ des angewandten Leucinesters. Zur Analyse wurde es aus der 5-fachen Menge heissem Wasser umkrystallisirt, woraus es sich in feinen, farblosen Nadeln abschied, und über Schwefelsäure getrocknet.

0.2081 g Sbst.: 0.4126 g CO₂, 0.1591 g H₂O. — 0.2227 g Sbst.: 16.0 ccm N (17°, 764 mm).

C₈H₁₅O₃N. Ber. C 55.50, H 8.67, N 8.09.

Gef. » 55.40, » 8.70, » 8.38.

Die Substanz, welche der Acétursäure entspricht, schmilzt bei 161° (corr.). Sie löst sich leicht in Alkohol, aber recht schwer in Aether. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

Aethylester der inactiven α -Aminonormalcapronsäure.

Die Verbindung wird genau so dargestellt, wie der Leucinester. Ihr Siedepunkt ist etwas höher, 90–91° unter 11 mm Druck. D_{17°} = 0.9335.

0.1754 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.1692 g H₂O. — 0.1949 g Sbst.: 15.1 ccm N (17°, 751 mm).

C₉H₁₇NO₂. Ber. C 60.38, H 10.69, N 8.80.

Gef. » 60.21, » 10.72, » 8.88.

Der Geruch ist weniger unangenehm wie der des Leucinesters. Die Löslichkeit in Wasser ist aber dieselbe wie dort. Durch Kaliumcarbonat wird der Ester aus der wässrigen Lösung leicht ausgesalzen.

Das Pikrat des Esters wurde aus warmem Wasser in Prismen erhalten, welche den Schmp. 123° (124° corr.) zeigten.

3.6-Dibutyl-2.5-Diacipiperazin.

Die Darstellung ist die gleiche, wie beim Leucinderivat. Die Substanz verlangt ungefähr 80 Theile siedenden Alkohols zur Lösung und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen, welche bei 268° (corr.) schmelzen.

0.2085 g Sbst.: 0.4736 g CO₂, 0.1743 H₂O. — 0.2237 Sbst.: 24.1 ccm N (16°, 760 mm).

C₁₂H₂₇O₂N₂. Ber. C 63.71, H 9.73, N 12.39.

Gef. » 63.47, » 9.52, » 12.56.

Inactiver Phenylalaninäthylester.

Als Ausgangsmaterial diente das Hydrochlorat des synthetischen Phenyl- α -Alanins. Der wie gewöhnlich isolirte Ester kochte unter 10 mm Druck bei 143°. D_{15°} = 1.065.

0.2241 g Sbst.: 0.5600 g CO₂, 0.1561 g H₂O. — 0.2104 g Sbst.: 12.8 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₁H₁₅O₂N. Ber. C 68.39, H 7.77, N 7.25.

Gef. » 68.15, » 7.74, » 6.97.

Das dickflüssige Oel hat nur sehr schwachen Geruch. In Wasser ist es schwer löslich. Sein Pikrat ist schwerer löslich als die Verbindungen der früher beschriebenen Ester. Es krystallisirt in flachen Prismen, welche bei 154° (156.5° corr.) schmelzen.

Zur Umwandlung in das Piperazinderivat wird der Ester 24 Stunden im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Die Ausbeute betrug 75 pCt. der Theorie. Das Product war so rein, dass einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig genügte. Der Schmp. 300° (corr.) sowie die sonstigen Eigenschaften stimmen mit der Beschreibung überein, welche Erlenmeyer und Lipp für das Phenylactimid gegeben haben.

l-Tyrosinäthylester.

Lilienfeld, der die Verbindung nach Curtius zuerst wieder erwähnt, giebt zwar den Schmp. 108—109° und die äussere Form der Krystalle an, macht aber keine Mittheilung über Analyse und sonstige Eigenschaften. Dasselbe gilt für eine Bemerkung von Röhmann¹⁾, welcher nur den Schmelzpunkt des salzsauren Esters notirt.

Zur Darstellung des Esters werden 5 g Tyrosin mit 35 ccm Alkohol übergossen und gasförmige Salzsäure in raschem Strom eingeleitet, bis Lösung erfolgt ist. Die Ausbeute wird besser, wenn man jetzt noch das doppelte Volumen Alkohol zufügt, mehrere Stunden am Rückflusskühler kocht und dann den Alkohol unter schwachem Druck abdestillirt. Zur Abscheidung des Esters wird der Rückstand mit Wasser verdünnt, die Lösung mit überschüssigem Kaliumcarbonat versetzt und mit Essigester ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt der Tyrosinester, wobei die erste Fraction nahezu farblos, die späteren aber bräunlich gefärbt sind. Die Ausbeute betrug ungefähr 85 pCt. der Theorie. Zur völligen Reinigung wird derselbe aus Essigester unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

0.2014 g Sbst.: 0.4655 g CO₂, 0.1284 g H₂O. — 0.2202 g Sbst.: 18.0 ccm N (19°, 756.5 mm).

C₁₁H₁₅O₃N. Ber. C 63.16, H 7.18, N 6.70.
Gef. » 63.04, » 7.08, » 6.75.

Der Ester bildet farblose flache Prismen vom Schmp. 108—109° (corr.), was mit der Angabe von Lilienfeld übereinstimmt. Er ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich, auch in Aether schwer, dagegen sehr leicht in Alkohol löslich. Von kochendem Benzol und Essigester verlangt er ungefähr die dreifache Menge zur Lösung. Als Phenol wird er wohl von Alkali, aber nicht von Alkalicarbonat gelöst.

Für die Bestimmung der specifischen Drehung diente eine Lösung in absolutem Alkohol von 4.85 pCt. Gehalt. Dieselbe drehte im

¹⁾ Diese Berichte 30, 1979 [1897].

2-dcm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 1.59° nach rechts und hatte das spezifische Gewicht 0.805. Mithin $[\alpha]_D^{20} + 20.4^\circ$.

Wird der Ester 24 Stunden auf 180° erhitzt, so verwandelt er sich ebenfalls in das Piperaziinderivat. Dasselbe bildet zunächst eine gelbe feste Masse, welche in kaltem verdünntem Alkali gelöst und mit Säuren gefällt wird. Die Ausbeute betrug 85 pCt. der Theorie. Das Product ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Sarkosinäthylester.

Dass auch bei den secundären Aminosäuren die Veresterung leicht erfolgt, beweist das Verhalten des Sarkosins.

Suspendirt man 5 g gepulvertes Sarkosin in 25 ccm Alkohol und leitet, ohne zu kühlen, einen starken Strom von Salzsäure bis zur Sättigung ein, so findet allmählich Lösung statt. Zum Schluss wird noch 1–2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann die Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck zum Syrup verdampft und der Rückstand, wie in früheren Fällen, mit Alkali und Kaliumcarbonat bei niedriger Temperatur auf freien Ester verarbeitet. Derselbe kochte unter 10 mm Druck bei 43°, und die Ausbeute an reinem Product betrug 52 pCt. der Theorie. $D_{15.5} = 0.971$.

0.1811 g Subst.: 0.3381 g CO₂, 0.1524 g H₂O. — 0.2156 g Subst.: 23 ccm N (17.5°, 759 mm).

C₅H₁₁O₂N. Ber. C 51.28, H 9.40, N 11.97.
Gef. » 50.92. » 9.34, » 12.33.

Die Verbindung ist in Geruch, Löslichkeit und Siedepunkt dem Glykocollester zum Verwechseln ähnlich.

Das Pikrat des Sarkosinesters schied sich aus Wasser in hübschen centimeterlangen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 147° (149.5° corr.) lag.

Activer Asparaginsäurediäthylester.

Das salzsaure Salz des Esters ist schon von Curtius und Koch¹⁾ dargestellt worden. Ferner haben Körner und Menozzi²⁾ durch Erhitzen von Fumarsäure- oder Maleinsäure-Ester mit Ammoniak ein unter vermindertem Druck destillirendes Oel erhalten, welches sie, allerdings ohne Angabe einer Analyse, für den neutralen Asparaginsäureester erklären. Unzweifelhaft ist aber ihr Product optisch inactiv gewesen.

¹⁾ Diese Berichte 18, 1294 (1885). ²⁾ Gaz. chimica Ital. 17, 226.

Zur Darstellung des activen Esters wurden 10 g Asparaginsäure, welche aus dem käuflichen Präparat durch Umkrystallisiren gewonnen war, in 50 ccm absolutem Alkohol suspendirt, bis zur Lösung gasförmige Salzsäure eingeleitet, dann die Flüssigkeit eine Stunde am Rückflusskühler gekocht und schliesslich unter stark vermindertem Druck bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft, wobei das Chlorhydrat in seidglänzenden Nadeln sich abscheidet. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, isolirt daraus den Ester bei möglichst niedriger Temperatur mit Kaliumcarbonat und Aether und trocknet mit Natriumsulfat. Der Siedepunkt lag unter 11 mm Druck bei 126.5° und die Ausbeute betrug 62 pCt. der Theorie.

$D_{17} = 1.089$. Spec. Dreh. $[\alpha]_D^{20} = -9.46^\circ$.

0.2379 g Sbst.: 0.4416 g CO₂, 0.1693 g H₂O. — 0.2796 g Sbst.: 18.5 ccm N (18°, 757 mm).

C₈H₁₃O₄N. Ber. C 50.79, H 7.94, N 7.41.

Gef. » 50.63, » 7.97, « 7.61.

Der Ester bildet eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit, welche sich mit Alkohol, Aether, Benzol in jedem Verhältniss mischt und auch in Ligroin noch leicht löslich ist. Aus der Lösung der Salze wird er schon durch Alkalicarbonat in Freiheit gesetzt.

Auch in Wasser löst er sich noch sehr leicht, wird aber schon durch wenig Kaliumcarbonat wieder ausgesalzen.

Im Gegensatz zu den Estern der einbasischen Aminosäuren wird er durch mehrestündiges Kochen mit Wasser nicht in Asparaginsäure zurückverwandelt, sondern erleidet eine etwas complicirtere Verwandlung. In geringer Menge entsteht dabei ein angenehm riechendes Oel und als Hauptproduct eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure, welche beim Verdampfen zunächst als Syrup zurückbleibt, dann aber eine salbenartige Consistenz annimmt und vielleicht ein Gemisch der beiden Estersäuren ist.

Leicht und glatt erfolgt dagegen die Rückbildung der Asparaginsäure aus dem neutralen Ester bei 1—2-stündigem Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf dem Wasserbade. Wird dann der Baryt in der Filze genau mit Schwefelsäure ausgefällt, so bleibt die Asparaginsäure beim Verdampfen des Filtrats in fast quantitativer Menge und nahezu reinem Zustande zurück. Ich führe das ausdrücklich an, weil die Estermethode auch zur Isolirung der Asparaginsäure aus complicirten Gemischen zu verwenden ist.

Activer Glutaminsäurediäthylester.

Für den Versuch diente reine active Glutaminsäure aus Casein. Die Operation war die gleiche wie bei der Asparaginsäure; nur wurde etwas mehr Alkohol genommen, auf 10 g Säure 75 ccm, und nachdem die Lösung mit Salzsäure gesättigt war, wurde noch das doppelte Volumen

Alkohol zugefügt und 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Hydrochlorat des Esters scheint viel schwerer zu krystallisiren als dasjenige des Asparaginesesters, denn beim Eindampfen der salzsauren, alkoholischen Lösung schieden sich keine Krystalle ab. Die Ausbeute an reinem Glutaminsäureester betrug 66 pCt. der Theorie. Siedepunkt bei 10 mm Druck 139—140°.

$$D_{17^{\circ}} = 1.0737. \quad [\alpha]_D^{20} = + 7.34^{\circ}.$$

0.2184 g Sbst.: 0.4258 g CO₂, 0.1667 g H₂O. — 0.1957 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 756 mm).

C₉H₁₇O₄N. Ber. C 53.20, H 8.87, N 6.89.
Gef. » 53.17, » 8.48, » 6.81.

Die übrigen Eigenschaften sind denen des Asparaginesesters sehr ähnlich; besondere Erwähnung verdient auch hier die grosse Löslichkeit in Wasser.

Zum Schluss sage ich Hrn. Dr. O. Wolfes für die vortreffliche Hilfe, welche er mir bei diesen Versuchen leistete, besten Dank.

68. Emil Fischer: Synthese der „ α , δ -Diaminoverliansäure¹⁾).

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Ausser den längst bekannten Monaminosäuren enthalten die meisten Proteinstoffe nach den Beobachtungen von Drechsel, E. Schulze, Hedin, Kossel auch wechselnde Mengen von Diaminosäuren, und in überwiegender Menge sind die Letzteren nach den wichtigen Beobachtungen von Kossel und seinen Schülern in den Protaminen enthalten.

Genauer untersucht hat man bisher die drei Verbindungen: Ornithin, Lysin und Arginin.

Das Erste wurde entdeckt von M. Jaffé²⁾ als Spaltungsproduct der Ornithursäure, welche sich in den Excrementen der mit Benzoesäure gefütterten Hühner findet. Nach den Beobachtungen von Ellinger³⁾, dem die Aufspaltung in Tetramethyldiamin und Kohlensäure durch Fäulnisbakterien gelang, ist es als eine 1.4-Diaminoverliansäure zu betrachten, in welcher nur noch die Stellung des Carboxyls zweifelhaft bleibt.

¹⁾ Der Berliner Akademie vorgelegt am 13. December 1900. Vergl. Sitzungsberichte 1900, 1111.

²⁾ Diese Berichte 10, 1925 [1877], 11, 406 [1878].

³⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 29, 334 [1900].

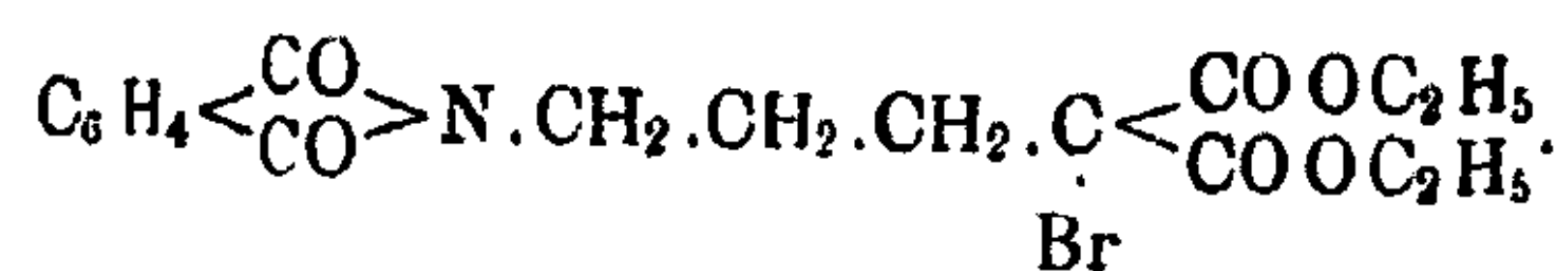
Zu dem Arginin steht es in sehr einfachem Verhältniss, denn wie Schulze und Winterstein¹⁾ gefunden haben, lässt es sich durch Addition von Cyanamid in jenes überführen.

In dem Lysin besitzen wir das nächst höhere Homologe des Ornithins, eine 1,5-Diaminocapronsäure, denn es zerfällt, wie ebenfalls Ellinger²⁾ gefunden hat, bei der Fäulniss in Kohlensäure und Pentamethyldiamin.

Die Aufklärung der Structur ist also bei diesen Verbindungen so weit fortgeschritten, dass ihre Synthese ohne allzu grosses Risiko in Angriff genommen werden konnte, und ich habe sie unternommen, in der Hoffnung, diese wichtigen Stoffe der chemischen Bearbeitung leichter zugänglich zu machen.

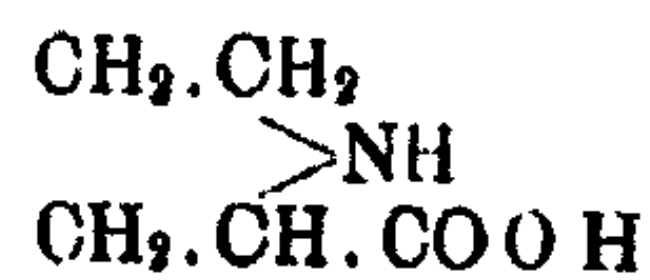
Es ist mir zunächst gelungen, die α, δ -Diaminoveriersäure zu gewinnen, welche ich für die inactive Form des Ornithins halte.

Der Weg, der dahin führte, lehnt sich an die schönen Synthesen an, welche S. Gabriel mit Hilfe des Phtalimids ausgeführt hat. Denn als Ausgangsmaterial diente der γ -Phtalimidpropylmalonsäureester, welchen S. Gabriel³⁾ aus Phtalimidkalium, Propylenbromid und Malonsäureester bereitete, und welcher ihm für die Synthese der δ -Amidoveriersäure diente. Wie nach allen früheren Erfahrungen über die substituirten Malonsäureester zu erwarten war, nimmt die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur an dem tertiären Kohlenstoff ein Atom Brom auf und liefert den Phtalimidpropylbrommalonsäureester:



Ich hatte gehofft, dass diese Verbindung direct mit Ammoniak in ein Derivat der α, δ -Diaminoveriersäure übergehe.

Der Versuch zeigte aber, dass sowohl bei Anwendung von alkoholischem, wie auch von trockenem, flüssigem Ammoniak eine complexe Reaction stattfindet. Das Brom wird zwar vollständig herausgespalten, und es entsteht zunächst ein Gemisch von Phtalimid und anderen Producten, die nicht krystallisirt erhalten wurden. Als aber diese Masse zur totalen Abspaltung der Phtalsäure und des einen Carboxyls mit starker Salzsäure auf 100° erhitzt war, da konnte von basischen Producten im reinen Zustande nur die α -Pyrrolidincarbonsäure:



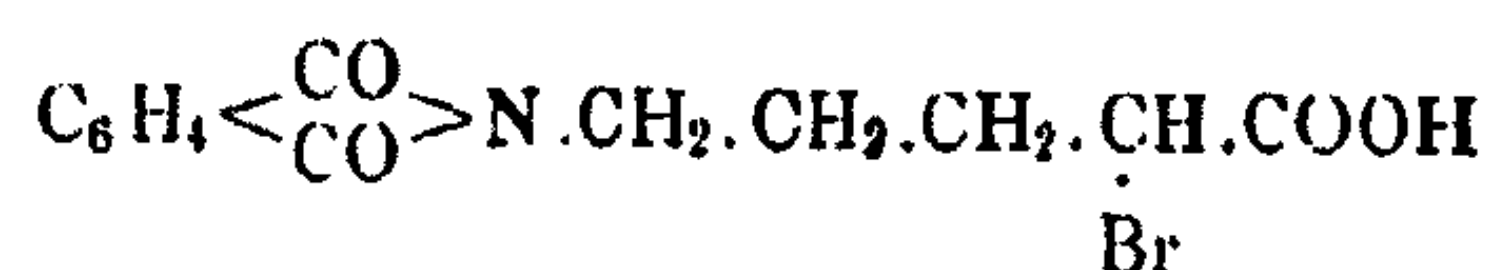
isolirt werden.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3191 [1899], (vgl. Zeitschr. f. physiol. Chem. 26, 1),
²⁾ a. a. O. ³⁾ Diese Berichte 23, 1767 [1890] und 24, 1865 [1891].

Ob in den Mutterlaugen kleinere Mengen von α, δ -Diaminoveriansäure enthalten sind, kann ich vorläufig nicht entscheiden.

Äehnliche Erfahrungen hat Willstätter¹⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf die α, δ -Dibromvaleriansäure, bzw. den entsprechenden Dibrompropylmalonsäureester, gemacht. Er erhielt dabei ebenfalls als Hauptproduct die bis dahin unbekannte α -Pyrrolidin-carbonsäure und musste sich mit der Hoffnung begnügen, vielleicht aus den Nebenproducten die Diaminoveriansäure gewinnen zu können. Ich bemerke übrigens, dass meine Versuche längst begonnen waren, bevor die Arbeit des Hrn. Willstätter zu meiner Kenntniss kam.

Die unerwartete Wechselwirkung des Phthalimidopropylbrommalonsäureesters mit Ammoniak scheint bedingt zu sein durch die Neigung des tertiär gebundenen Kohlenstoffatoms, bei Abgabe des Broms eine ungesättigte Gruppe zu bilden, welche secundär zur Entstehung des Pyrrolidinringes Veranlassung geben könnte. In der That lässt sich das Hinderniss, welches der Einführung der zweiten Aminogruppe hier entgegensteht, leicht dadurch beseitigen, dass man zunächst den Phthalimidopropylbrommalonsäureester durch Verseifung und Abspaltung von einem Carboxyl in die entsprechende δ -Phthalimido- α -bromvaleriansäure:



überführt.

Denn diese verliert schon beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak auf 50° das Halogen, und wenn das zuerst resultirende Product, welches noch den Phtalsäurerest enthält, nachträglich mit starker Salzsäure gespalten wird, so entsteht in reichlicher Menge die Diaminoveriansäure. Aus derselben liess sich leicht das schön krystallisirende Dibenzoylderivat bereiten, und dieses zeigte die grösste Aehnlichkeit mit dem Dibenzoylornithin, welches Jaffé unter dem Namen »Ornithursäure« beschrieben hat, und aus welchem auch das Ornithin selbst zuerst gewonnen wurde.

Nur in einem Punkte besteht eine Verschiedenheit. Das natürliche Product ist optisch activ. Allerdings lag darüber bisher keine Angabe vor. Aber der Entdecker der Ornithursäure hatte die Güte, mir eine Probe seines Präparates zur Verfügung zu stellen, und ich habe damit folgende Bestimmung ausgeführt.

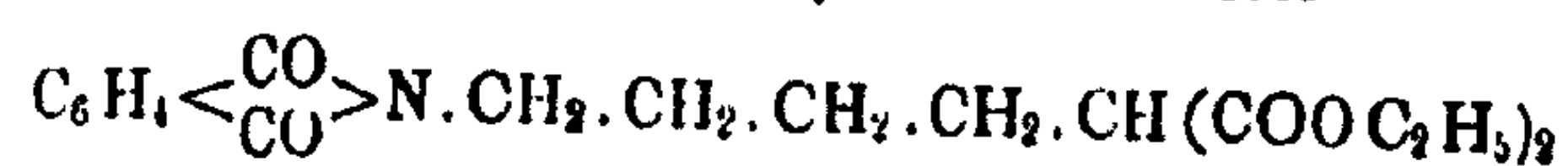
Eine Lösung von 0.4561 g in 1.5 ccm Normalkalilauge und 2.7 ccm Wasser, welche das Gesamtgewicht 4.74 g und das spec. Gew. 1.033 hatte, drehte im 1 dm-Rohr bei 20° das Natriumlicht 0.78° nach rechts. Mithin in alkalischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = +7.85^\circ$.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1160 (1900).

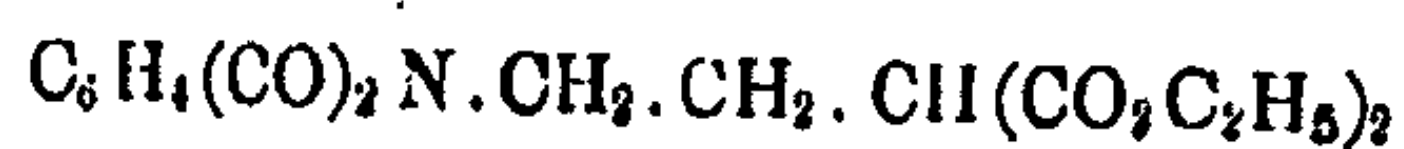
In Uebereinstimmung damit steht die Beobachtung von Schulze und Winterstein, dass Ornithin mit Cyanamid zu Arginin, dessen Activität bekannt ist, vereinigt werden kann.

Die synthetische α, δ -Diaminoveriansäure ist somit als die racemische Form des Ornithins aufzufassen.

Das Verfahren, welches zur Synthese der α, δ -Diaminoveriansäure gedient hat, ist wie leicht begreiflich verschiedener Variationen fähig. Seine Uebertragung ist auf den schon von Gabriel und Maass¹⁾ dargestellten Phtalimidobutylmalonsäureester

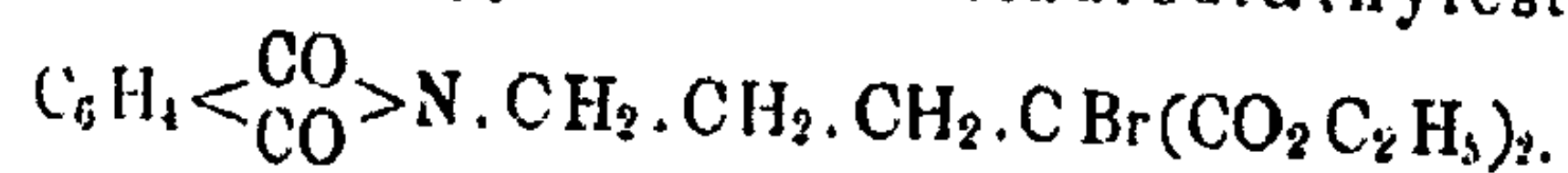


wird voraussichtlich das inactive Lysin liefern, und noch leichter dürfte aus dem Phtalimidoäthylmalonsäureester



die α, γ -Diaminobuttersäure zu gewinnen sein. An Stelle von Ammoniak werden sich wahrscheinlich auch Amine oder Guanidin mit der Phtalimidobromveriansäure combiniren lassen, und die Anwendung der letzten Base müsste zum Arginin oder einem damit isomeren Producte führen. Ich beabsichtige, diese Versuche auszuführen.

Phtalimidopropylbrommalonsäurediäthylester,



Ein Gemisch von 100 g Phtalimidopropylmalonsäureester, 400 ccm Chloroform und 57 g Brom wird dem Tageslicht ausgesetzt. Je intensiver dasselbe ist, um so rascher vollzieht sich die Bromirung. An hellen Tagen ist sie in 24 Stunden, bei trübem Wetter erst in 2–3 Tagen beendet. Der allergrösste Theil des Broms verschwindet dabei, und es entweicht viel Bromwasserstoff. Zum Schluss wird die schwach rothbraune Lösung mit Wasser geschüttelt, mit wenig schwefliger Säure entfärbt und nach dem Abheben des Wassers das Chloroform verdampft. Den dickflüssigen Rückstand löst man in 50 ccm heissem Alkohol und kühlt auf -20° ab. Dabei fällt die Bromverbindung erst als farbloses Oel aus, erstarrt aber beim Rühren krystallinisch. Die Ausbeute betrug 82 g und die concentrirte Mutterlauge gab als zweite Krystallisation 13 g. Die Gesamtausbeute betrug mithin 78 pCt. der Theorie, und das Präparat ist für alle weiteren Zwecke direct zu gebrauchen.

Für die Analyse war die Substanz aus warmem Ligroin umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

¹⁾ D. Berichte 32, 1266 (1899).

0.2979 g Subst.: 0.1321 g AgBr. — 0.2013 g Subst.: 0.8727 g CO₂,
0.0856 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₆NBr. Ber. C 50.70, H 4.69, Br 18.78,
Gef. » 50.50, » 4.73, » 18.87.

Die Verbindung schmilzt bei 51° (corr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sie löst sich äusserst leicht in warmem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten oder Abdunsten in farblosen kurzen Prismen oder Tafeln. In Aether ist sie auch noch recht leicht, dagegen in Petroläther auch in der Wärme schwer löslich. Beim Erkalten fällt sie daraus zuerst als Oel aus.

Gegen Alkalien ist sie sehr empfindlich, denn sie wird von alkoholischem Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch unter Abscheidung von Bromkalium zersetzt.

Phtalimidopropylbrommalonsäureester und Ammoniak.

In reinem flüssigem Ammoniak löst sich der gebromte Ester bei gewöhnlicher Temperatur leicht, und beim zehnstündigen Erhitzen auf 50° wird er vollständig unter Abgabe des Halogens zersetzt. Da das Resultat bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak das gleiche ist, so empfiehlt es sich der Bequemlichkeit halber, dieses anzuwenden.

15 g Bromverbindung werden mit 60 ccm gesättigtem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr zwölf Stunden auf 100° erhitzt, dann die braune Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand, aus dem bisher ausser Phtalimid kein krystallisirtes Product isolirt werden konnte, mit der sechsfachen Gewichtsmenge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 zwölf Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der grössere Theil der freigewordenen Phtalsäure abgeschieden. Man filtrirt, verdampft die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade und entfernt den Rest der Phtalsäure durch Ausäthern.

Der Rückstand enthält, ausser Ammoniumsalzen, die Hydrochlorate der α-Pyrrolidincarbonsäure und anderer Verbindungen. Er wird in etwa 20 Theilen Wasser gelöst, durch mehrstündiges Kochen mit gelbem Bleioxyd von Halogen und Ammoniak befreit, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und die Lösung eingedampft. Es bleibt ein in Wasser sehr leicht löslicher, brauner Syrup zurück, aus dem sich die α-Pyrrolidincarbonsäure am leichtesten als Kupfersalz abscheiden lässt.

Zu diesem Zweck löst man den Syrup in etwa 20 Theilen Wasser, kocht etwa eine Stunde mit überschüssigem gefälltem Kupferoxyd und verdampft bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Salzes in blauen, glänzenden Blättchen ab, welche sich beim Trocknen violett färben, aber an feuchter Luft

rasch wieder blau werden. Das Salz zeigte die von Willstätter angegebene Zusammensetzung.

0.3014 g Subst. verloren bei 100° 0.0338 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₄N₂Cu + 2H₂O. Ber. H₂O 10.99. Gef. H₂O 11.21.

Das getrocknete Salz gab folgende Zahlen:

0.2676 g Subst.: 0.0726 g CuO. — 0.2392 g Subst.: 20.3 ccm N (16°, 759 mm).

— 0.2334 g Subst.: 0.3187 g CO₂, 0.1181 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₄N₂Cu. Ber. Cu 21.81, N 9.60, C 41.15, H 5.48.

Gef. » 21.73, » 9.88, » 40.75, » 5.62.

Die Ausbeute lässt viel zu wünschen übrig, denn 50 g Phthalimidopropylbrommalonsäureester gaben nur 4g des reinen Kupfersalzes.

Zur Gewinnung der freien Säure wird das Kupfersalz in etwa der zehnfachen Menge heissem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat verdampft und der krystallinische Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Für die Analyse war die Substanz im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1759 g Subst.: 0.3342 g CO₂, 0.1267 g H₂O.

C₅H₉NO₂. Ber. C 52.18, H 7.83.

Gef. » 51.82, » 8.00.

Die reine Säure schmolz beim raschen Erhitzen gegen 205° unter Aufschäumen, während Willstätter 198° angibt. Die Differenz ist nicht auffallend, da die Substanz sich zersetzt.

Sie wird aus schwefelsaurer Lösung, auch wenn dieselbe verdünnt ist, durch Phosphorwolframsäure gefällt. Der krystallinische Niederschlag löst sich aber ziemlich leicht beim Kochen.

Die Pyrrolidincarbonsäure verbindet sich in alkalischer Lösung leicht mit Phenylcyanat, und bevor mir die Isolirung mit dem Kupfersalz und die Identität mit der Substanz von Willstätter bekannt war, habe ich jene Verbindung zur Abscheidung der Säure aus dem rohen Syrup benutzt.

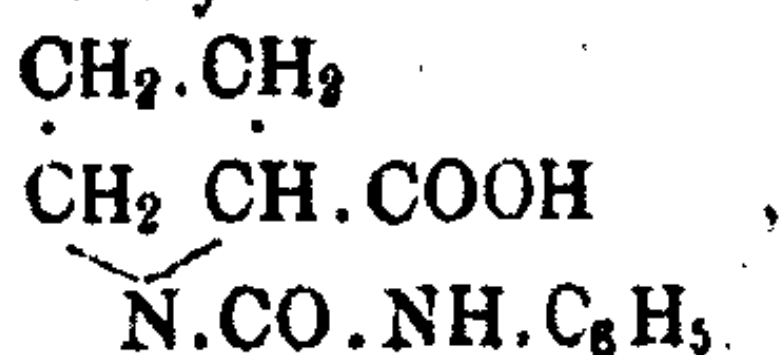
Löst man 1 Theil des Letzteren mit 1 Theil 33-procentiger Natronlauge in 5 Theilen Wasser und fügt unter fortwährendem kräftigem Schütteln und Abkühlen allmählich 1.5 Theile Phenylcyanat und nach Bedürfniss noch Lauge zu, so scheidet die mit Thierkohle behandelte und filtrirte alkalische Flüssigkeit beim Ansäuern zunächst eine teigige Masse ab, welche aber nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung muss das Product mehrmals aus Aceton umkrystallisirt werden. Für die Analyse war es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1020 g Subst.: 0.2411 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1299 g Subst.: 0.2945 g CO₂, 0.0736 g H₂O. — 0.1021 g Subst.: 10.9 ccm N (21.5°, 758 mm). — 0.0868 g Subst.: 9.3 ccm N (21.5°, 759 mm). — 0.1379 g Subst.: 13.9 ccm N (13°, 755 mm).

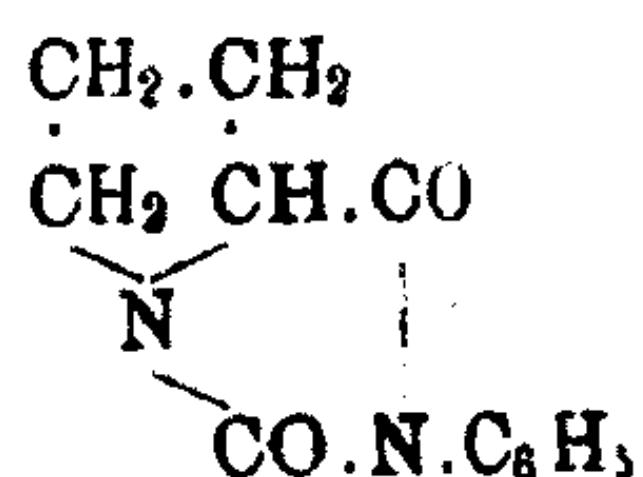
$C_{13}H_{14}N_2O_3$. Ber. C 61.54, H 5.98, N 11.97.
Gef. » 62.08, 61.83, » 6.22, 6.29, » 12.04, 12.15, 11.88.

Bequemer wird natürlich die Darstellung der Verbindung, wenn man von der reinen Pyrrolidincarbonsäure ausgeht und etwa $1\frac{1}{4}$ der berechneten Menge von Phenylcyanat anwendet. Die Ausbeute beträgt dann 80 pCt. der Theorie und das Product ist nahezu rein.

Die Phenylcyanat-Pyrrolidincarbonsäure,



wie ich die Verbindung vorläufig nennen will, schmilzt nicht ganz constant unter Aufschäumen gegen 170° und geht dabei in ihr Anhydrid über. Sie ist in heissem Wasser recht schwer, dagegen in Alkohol und Aceton leicht löslich. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure verliert sie, ebenso wie beim Erhitzen für sich, Wasser und giebt ein dem Hydantoïn vergleichbares Anhydrid, welchem man die Structur



zuschreiben muss.

Zur Gewinnung desselben wird die Phenylcyanatverbindung geschmolzen, bis das Aufschäumen beendet ist, oder in heisser 25-proc. Salzsäure gelöst, von welcher ungefähr die 25-fache Menge nöthig ist, und zur Trockne verdampft. Die Substanz krystallisirt viel leichter als die ursprüngliche Säure aus heissem Alkohol in feinen, farblosen Prismen, welche bei 118° (corr.) schmelzen.

0.1480 g Sbst.: 0.3615 g CO_2 , 0.0775 g H_2O . — 0.1711 g Sbst.: 19 ccm N (17° , 764 mm).

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 66.67, H 5.56, N 12.96.
Gef. » 66.62, » 5.82, » 12.96.

Sie löst sich in warmem Alkohol recht leicht, schwerer in Aether. Auch von heissem Wasser wird sie ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten sehr rasch. In verdünnten kalten Alkalien ist sie nicht löslicher als in Wasser, beim Kochen damit geht sie aber in Lösung, scheidet sich beim Erkalten nicht wieder aus und wird also offenbar in die Säure zurückverwandelt.

Phtalimidopropylbrommalonsäure,
 $C_6H_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})_2$.

Zur Verseifung werden 30 g des Esters mit 150 ccm Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.78 im geschlossenen Rohr 2 Stunden

auf 50° erhitzt. Schon in der Kälte erfolgt klare Lösung des Esters und nach dem Erhitzen hat sich das gebildete Bromäthyl auf der wässrigen Lösung als Oel abgeschieden. Nach Öffnen des Rohres erwärmt man die Flüssigkeit auf 50–60°, um das Bromäthyl und einen Theil des Bromwasserstoffes zu verjagen. Dabei beginnt in der Regel schon die Krystallisation der Phtalimidopropylbrommalonsäure. Man fügt schliesslich das gleiche Volumen Wasser hinzu, um den Bromwasserstoff weiter zu verdünnen und lässt längere Zeit bei 0° krystallisiren.

Die ausgeschiedene Säure, welche ein farbloses Krystallpulver bildet, wird filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Mutterlauge geben beim mehrtägigen Stehen noch eine geringe Krystallisation. Die Gesamtausbeute betrug 25 g aus 30 g Ester.

Zur Analyse diente eine Probe, welche in Aether gelöst und durch Ligroin wieder abgeschieden war. Die an der Luft getrocknete Säure scheint 2 Mol. Wasser zu enthalten.

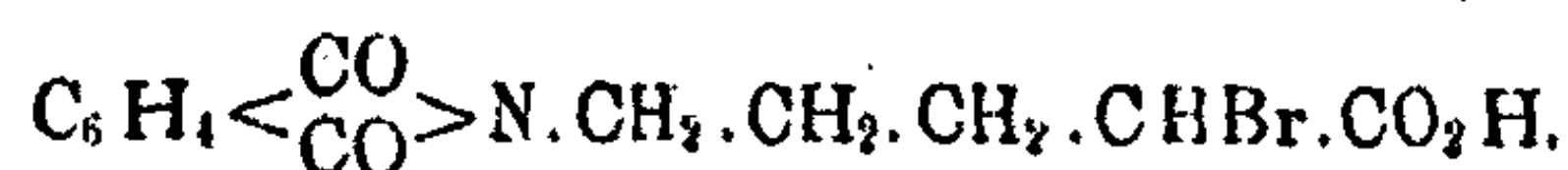
0.2014 g Sbst.: 0.3080 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.1975 g Sbst.: 6.1 ccm N 17° 755 mm). — 0.3088 g Sbst.: 0.1437 g AgBr.

C₁₁H₁₂O₆NBr + 2 H₂O. Ber. C 41.40, H 3.90, N 3.40, Br 19.70.

Gef. » 41.71, » 3.67, » 3.56, » 19.82.

Sie verliert das Wasser theilweise, aber nicht vollständig, bei mehrtägigem Trocknen im Vacuumexsiccator. Beim längeren Erhitzen auf 100° schmilzt sie und erfährt dabei eine partielle weitergehende Zersetzung. Das ist der Grund, warum die Analyse der trocknen Substanz nicht ausgeführt wurde. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Essigester und dann successive immer schwerer in Aether, Benzol und Ligroin.

δ-Phtalimido-α-Bromvaleriansäure,



Wird die vorhergehende Säure im lufttrocknen Zustande in einem Bade auf 140–145° erhitzt, so verliert sie unter starkem Aufschäumen ausser dem Krystallwasser auch Kohlensäure. Die Zersetzung ist nach etwa 3/4 Stunden beendet, wenn die Gasentwicklung völlig aufgehört hat.

Der braune geschmolzene Rückstand beginnt nach einiger Zeit zu krystallisiren; rascher aber gelangt man zum Ziele, indem man ihn in der etwa anderthalbfachen Gewichtsmenge warmen Benzols löst. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure bald als dicker Krystallbrei ab, welcher abgesaugt, gepresst und mit Ligroin gewaschen wird. Die Ausbeute an diesem schon sehr reinen Product betrug 68 pCt. der angewandten krystallwasserhaltigen Dicarbonsäure

oder 85 pCt. der Theorie. Für die Analyse diente ein Präparat, welches nochmals aus warmem Benzol umkrystallisirt war.

0.1713 g Sbst.: 0.3002 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.2021 g Sbst.: 7.4 ccm N (16°, 765 mm). — 0.2329 g Sbst.: 0.1845 g AgBr.

C₁₃H₁₂O₄NBr. Ber. C 47.85, H 3.68, N 4.29, Br 24.54.
Gef. » 47.79, » 3.76, » 4.29, » 24.58.

Die Säure schmilzt bei 127—128° (corr.). Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Ligroin ziemlich schwer löslich. Auf heissem Wasser schmilzt sie, löst sich darin in erheblicher Menge und fällt beim Erkalten wieder als zähes Harz aus. Leicht wird sie von Alkalien und Ammoniak aufgenommen.

α, δ-Diaminovaleriansäure.

20 g der Phtalimidobromvaleriansäure werden in 100 ccm wässrigem Ammoniak, welches bei 0° gesättigt ist, gelöst, im geschlossenen Rohr 12 Stunden auf 50—55° erhitzt, dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit 100 ccm concentrirter Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 wiederum 12 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Phtalsäure filtrirt, die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand zur völligen Entfernung der Phtalsäure wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Man erhält so einen wenig gefärbten, halb krystallinischen Brei, welcher Chlorammonium und das Hydrochlorat der Diaminovaleriansäure enthält.

Zur Charakterisirung der Letzteren ist die Dibenzoylverbindung am meisten geeignet. Sie wurde aus dem Rohproduct auf folgende Weise gewonnen.

5 g desselben, welche nach der Menge der angewandten Phtalimidobromvaleriansäure 2 g Diaminovaleriansäure hätten enthalten können, wurden in 50 ccm Wasser gelöst und dazu abwechselnd in kleinen Mengen unter kräftigem Umschütteln und Kühlen mit Eiswasser 11.5 g Benzoylchlorid und 18 ccm 33-procentiger Natroulauge zugefügt, sodass die Reaction der Lösung stets schwach alkalisch blieb. Die Operation nahm 1 $\frac{1}{4}$ Stunden in Anspruch, und es schied sich während derselben Benzamid ab, welches seine Entstehung dem anwesenden Ammoniak verdankt. Das alkalische Filtrat gab beim Ansäuern einen dicken krystallinischen Niederschlag, welcher, neben viel Benzoësäure, die Dibenzoylaminovaleriansäure enthielt. Um die Abscheidung zu vervollständigen, ist es nöthig, mindestens 12 Stunden stehen zu lassen. Um die Benzoësäure zu entfernen, wurde das Rohproduct wiederholt mit Wasser ausgekocht. Der krystallinische Rückstand betrug 2.2 g, mithin 42 pCt. der Menge, welche theoretisch aus der angewandten Phtalimidobromvaleriansäure hätte entstehen können.

Zur Reinigung wurde er in ungefähr 12 Theilen heissem Alkohol gelöst. Nach starkem Abkühlen schied er sich daraus zum grössten Theil, aber erst im Laufe von mehreren Stunden, als farblose, mikroskopische Nadeln ab.

Für die Analyse wurde das Präparat zum zweiten Male in derselben Weise krystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.1572 g Sbst.: 0.3863 g CO₂, 0.0847 g H₂O. — 0.1940 g Sbst.: 13.4 ccm N (14°, 769 mm).

C₁₃H₂₀N₂O₄. Ber. C 67.06, H 5.88, N 8.24.

Gef. » 67.02, » 5.99, » 8.23.

Wie schon erwähnt, zeigte das Product die grösste Aehnlichkeit mit der Ornithursäure. Der Schmelzpunkt lag bei 184–185° (corr. 187–188°), während Jaffé 182°, Schulze und Winterstein 184° für Ornithursäure fanden. Charakteristisch für Letztere ist ferner das Calciumsalz, welches sich bei der Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Chlorcalcium erst in der Hitze ausscheidet. Genau die gleichen Erscheinungen fanden sich bei dem künstlichen Product.

Als 0.5 g desselben in 4 ccm Wasser und einigen Tropfen Ammoniak gelöst, dann der Ueberschuss der Base weggekocht und nun in der Kälte 2 ccm einer 10-procentigen Chlorcalciumlösung zugefügt wurden, blieb die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur klar, beim Erhitzen begann aber sehr bald die Abscheidung des krystallinischen Calciumsalzes, und nach einhalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war eine grosse Menge desselben ausgefallen.

Das Salz enthielt nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure kein Wasser, und der Gehalt an Calcium entsprach der Formel (C₁₃H₁₉N₂O₄)₂Ca.

0.2029 g Sbst.: 0.0157 g CaO.

(C₁₃H₁₉N₂O₄)₂Ca. Ber. Ca 5.57. Gef. Ca 5.53.

In rauchender Salzsäure löste sich die Dibenzoylverbindung in der Wärme sehr leicht, und nach halbstündigem Kochen war sie zum grössten Theil unter Abspaltung von Benzoësäure zersetzt. Dabei entstand ebenfalls, wie es Jaffé für die Ornithursäure angegeben hat, eine andere, in heissem Wasser leicht lösliche, in Alkohol aber sehr schwer lösliche Verbindung, welche bei 225° erweichte, gegen 238° unter Gasentwicklung völlig schmolz¹⁾, sich in verdünnter Salzsäure leicht löste und mithin wiederum dem Monobenzoylornithin ausserordentlich ähnlich war. Nur in der Form der Krystalle zeigte sich ein Unterschied. Während Jaffé äusserst feine Nadeln beobachtete, krystallisirte mein Präparat aus heissem Wasser in feinen, glänzenden Blättchen, welche unter dem Mikroskop vielfach wie glatte Rhomben oder auch wie Dreiecke aussahen.

¹⁾ Vergl. Zeitschrift f. physiol. Chemie 26, 6.

Die freie α, δ -Diaminoveriansäure habe ich aus Mangel an Material nicht genauer untersuchen können.

Sie hat wie das Ornithin eine stark alkalische Reaction, giebt mit Quecksilberchlorid eine flockige weisse Fällung und mit Phosphorwolframsäure in schwefelsaurer Lösung einen schweren krystallinischen Niederschlag, der in der Hitze ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten in farblosen Nadeln krystallisirt.

Alles in allem ist die Uebereinstimmung mit dem Ornithin so ausserordentlich gross, dass, abgesehen von der optischen Activität des natürlichen Productes, die Identität mit dem synthetischen Präparat kaum bezweifelt werden kann.

Zum Schluss sage ich Hrn. Dr. Bethmann für die werthvolle Hilfe bei obigen Versuchen besten Dank.

69. K. Feist: Ueber Nitrostilbazole.

[Aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Die Arbeit von Hrn. E. Roth¹⁾ über *o*-Nitrophenyl- α -Picolyalkin und seine Derivate, welche in einem der letzten Hefte dieser Berichte publicirt ist, veranlasst mich, kurz die Resultate mitzutheilen, welche ich bei der Einwirkung von *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd auf α -Picolin erzielt habe.

Die betr. Beobachtungen bilden einen Theil einer Arbeit, welche bereits im vorigen Jahre der hiesigen philosoph. Facultät als Inaugural-Dissertation vorlag. Dieselbe wurde auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath E. Schmidt ausgeführt.

E. Roth giebt an, dass er bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzaldehyd auf α -Picolin, selbst bei Gegenwart von Chlorzink, stets nur ein Additionsproduct, ein Alkin, erhalten hat, und zwar das gleiche, welches auch bei Gegenwart von Wasser gebildet wird.

Ich habe als Reactionsproducte der Nitrobenzaldehyde und des α -Picolins, mit und ohne Chlorzink, stets nur Condensationsproducte, Nitrostilbazole, erhalten und möchte daher die Versuchsbedingungen, unter denen ich gearbeitet habe, ebenso wie das Analysenmaterial kurz angeben.

Molekulare Mengen reinen *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyds und α -Picolin vom Siedepunkte 128—134° wurden im geschlossenen Rohre 6 Stunden lang auf 220—225° erhitzt. Die Reactionsproducte wurden,

¹⁾ Diese Berichte 33, 3476 [1900].

nach dem Entfernen des unverändert gebliebenen α -Picolins durch Eindampfen, mit salzsäurehaltigem Wasser extrahirt und die hierbei erzielten Lösungen mit Quecksilberchloridlösung gefällt. Durch Umkrystallisiren aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser erhielt ich die schwer löslichen Quecksilberdoppelsalze der Condensationsproducte leicht in reinem Zustande und aus diesen dann durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die entsprechenden salzsauren Salze.

Dieselben Körper werden auch bei Gegenwart von Chlorzink unter sonst gleichen Bedingungen erhalten, sodass deren Bildung sich bei $220-225^{\circ}$ mit und ohne Chlorzink vollzieht.

Beim Erhitzen auf 200° tritt auch bereits die Bildung der Condensationsproducte ein, aber in unvollkommenerem Maasse.

Dass die unter den angegebenen Versuchsbedingungen gebildeten Körper Alkidine und keine Alkine sind, habe ich bei dem *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd durch die analytischen Daten, sowie durch die Darstellung der Bromadditionsproducte festgestellt: alle drei Verbindungen addirten glatt je zwei Atome Brom, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff.

o-Nitrostilbazol, $C_5H_4N.CH:CH.C_6H_4.NO_2$.

Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, fast farblosen Nadeln, die bei $95-96^{\circ}$ schmelzen.

Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl$, erscheint in farblosen Nadeln, die bei $206-212^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen.

Ber. C 59.43, H 4.19, Cl 13.52.

Gef. » 59.36, » 4.60, » 13.58.

Das Gold doppelsalz, $C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl.AuCl_3$, kann wegen seiner Schwerlöslichkeit nur als graugelber, amorpher Niederschlag erhalten werden.

Ber. Au 34.80. Gef. Au 34.50.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$, ist ebenso wie das Goldsalz amorph und sehr schwer löslich. Es schmilzt bei $220-224^{\circ}$ unter Aufschäumen.

Ber. Pt 22.62. Gef. Pt 21.51.

Das Dibromadditionsproduct, $C_{13}H_{10}N_2O_2.Br_2$, krystallisirt in farblosen Prismen, die bei $167-168^{\circ}$ schmelzen.

Ber. Br 41.45. Gef. Br 41.39.

m-Nitrostilbazol, $C_5H_4N.CH:CH.C_6H_4.NO_2$.

Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Blättchen, die bei 127° schmelzen.

Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl$, bildet glänzende, gelbe Nadeln. Ueber 200° erhitzt, zersetzt es sich allmählich; bei 230° bildet es eine schwarze Flüssigkeit.

Ber. C 59.43, H 4.19, Cl 18.52.

Gef. » 59.70, » 4.18, » 18.56.

Das Golddoppelsalz, $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, ist schwer löslich, amorph und graugelb gefärbt. Es schmilzt bei 187° .

Ber. Au 34.80. Gef. Au 34.75.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, wird auch nur als grauer, amorpher Niederschlag erhalten. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 240° , wobei Zersetzung eintritt.

Ber. Pt 22.62. Gef. Pt 22.43.

Das Dibromadditionsproduct, $C_{13}H_{10}N_2O_2Br_2$, bildet nadel-förmige Prismen, die bei 153° schmelzen.

Ber. Br 41.45. Gef. Br 41.42.

p-Nitrostilbazol, $C_6H_4N \cdot CH:OH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Die freie Base, ebenso wie das salzsaure Salz des *p*-Nitrostilbazols, färben sich an der Luft intensiv roth.

Die freie Base, $C_{13}H_{10}N_2O_2$, krystallisirt in Drusen; sie schmilzt bei $125 - 126^\circ$.

Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$, ist schwer krystallisirt zu erhalten. Es schmilzt zwischen $140 - 180^\circ$.

Ber. C 59.49, H 4.19, Cl 18.52.

Gef. » 59.20, » 4.31, » 18.40, 18.70.

Das Quecksilbersalz, $(C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_2HgCl_2 + H_2O$, bildet schwer lösliche Nadeln von rotgelber Farbe, die bei 195° schmelzen.

Ber. H_2O 2.21, Cl 17.44, Hg 24.57.

Gef. » 2.34, » 17.21, » 24.05.

Das Goldsalz, $C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, kann nur als graugelber, amorpher, schwer löslicher Niederschlag erhalten werden. Es schmilzt bei 205° unter Zersetzung.

Ber. Au 34.80. Gef. Au 34.40.

Das Platinsalz, $(C_{13}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist amorph und ebenso schwerlöslich wie das Goldsalz. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei $206 - 207^\circ$, wobei Zersetzung eintritt.

Ber. Pt 22.62. Gef. Pt 22.54.

Das Dibromadditionsproduct, $C_{13}H_{10}N_2O_2Br_2$, bildet hellgelbe compacte Krystalle, die bei 173° schmelzen.

Ber. Br 41.45. Gef. Br 41.53.

Die von mir dargestellten Verbindungen würden somit nur als die Nitroverbindungen des Stilbazols anzusehen sein, eines Condensationsproductes, welches von Baurath¹⁾ durch Einwirkung von

¹⁾ Diese Berichte 20, 2719 [1887]; 21, 818 [1888].

Benzaldehyd auf α -Picolin, bei Gegenwart von Chlorzink, erhalten wurde.

Ausführliche Mittheilungen über die in Vorstehendem skizzirten Versuche werde ich an anderer Stelle machen.

Marburg, 1. Februar 1901.

70. Alfred Stock und Cornelius Massaciu:
Die quantitative Bestimmung des Chroms und Eisens durch
Kalium-Jodid-Jodat.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Vor einem Jahre berichtete der Eine von uns über die quantitative Fällung des Aluminiums mittels Kalium-Jodid-Jodat-Lösung¹⁾, welche unzweifelhaft der Bestimmung durch Ammoniak vorzuziehen ist. Es wurde schon damals darauf aufmerksam gemacht, dass die Mischung von Kaliumjodid- und Kaliumjodat-Lösung noch manche andere brauchbare Verwendung in der analytischen Chemie finden könne. Heute wollen wir zunächst über die quantitative Bestimmung des Chroms und Eisens berichten, welche sich ganz entsprechend der des Aluminiums ausführen lässt und dieselben guten Resultate liefert.

Die Arbeitsweise war die früher angegebene. Zu der schwach sauren Lösung wurde ein Ueberschuss des Kalium-Jodid-Jodat-Gemisches gegeben, nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfatlösung entfärbt und nach Zugabe noch einiger Cubikcentimeter Thiosulfatlösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Der flockige, rasch absitzende Niederschlag wurde im Heisswassertrichter unter mässigem Drucke filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Jede Analyse dauerte von Anfang bis zu Ende 2–3 Stunden.

Für die Chrombestimmungen benutzten wir eine Kaliumdichromatlösung von bekanntem Gehalte. Sie wurde auf dem Wasserbade erwärmt und durch tropfenweisen Zusatz eines Gemenges von Alkohol und concentrirter Salzsäure reducirt.

¹⁾ Stock, diese Berichte 33, 548 [1900] und Compt. rend. 130, 175 [1900].

	Angewandt	Gefunden	Differenz
I.	0.4032 g Cr ₂ O ₃	0.4036 g Cr ₂ O ₃	+ 0.4 mg
II.	0.4032 » »	0.4037 » »	+ 0.5 »
III.	0.2688 » »	0.2689 » »	+ 0.1 »
IV.	0.2016 » »	0.2013 » »	- 0.3 »
V.	0.2016 » »	0.2015 » »	- 0.1 »
VI.	0.1344 » »	0.1349 » »	+ 0.5 »
VII.	0.0672 » »	0.0676 » »	+ 0.4 »
VIII.	0.0134 » »	0.0132 » »	- 0.2 »

Das Volum der gefällten Lösung betrug 200—300 cem. Wie die Zahlen zeigen, ist die Fällung auch der verdünntesten Lösungen, welche nur einige Milligramme Chromoxyd in 100 cem enthielten, vollständig. In diesem Falle giebt bekanntlich die Bestimmung mit Ammoniak häufig unbefriedigende Resultate, wie denn auch bei der Fällung concentrirter Lösungen oft etwas Chrom mit violetter Farbe in Lösung bleibt. Von diesem Uebelstande ist die neue Methode gänzlich frei; dies und die bedeutend flockigere Beschaffenheit des Chromhydroxydniederschlages, der rasch absitzt, sich gut filtriren und auswaschen lässt, geben ihr ohne Zweifel den Vorzug vor der Bestimmung mit Ammoniak.

Zu den folgenden Eisenbestimmungen diente uns eine bekannte Lösung von Mohr'schem Salz, die wir mit etwas Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirten. Die gefundene Eisenoxymenge ist auf Eisenoxydul umgerechnet.

	Angewandt	Gefunden	Differenz
I.	0.3646 g FeO	0.3643 g FeO	- 0.3 mg
II.	0.3646 » »	0.3644 » »	- 0.2
III.	0.2187 » »	0.2188 » »	+ 0.1 »
IV.	0.1458 » »	0.1458 » »	0
V.	0.0437 » »	0.0435 » »	- 0.2 »
VI.	0.0729 » »	0.0734 » »	+ 0.5 »
VII.	0.0729 » »	0.0729 » »	0

Auch hier verläuft also die Fällung bei den verdünntesten Lösungen völlig quantitativ, was um so wichtiger ist, als man ja sehr häufig geringe Mengen aus Verunreinigungen herrührenden Eisens zu bestimmen hat und die Fällung mit Ammoniak in so verdünnten Lösungen unvollständig bleibt.

Eines anderen, besonders für Mineralanalysen wichtigen Umstandes sei hier Erwähnung gethan. Die Fällung wird nämlich durch Gegenwart von Magnesium- und Calcium-Salzen nicht beeinflusst. Analyse VI und VII wurden nach Hinzufügung von je einem Gramm Magnesiumchlorid und $\frac{1}{2}$ g Calciumchlorid ausgeführt¹⁾. Bekanntlich

¹⁾ Bei Anwesenheit von Calciumsalz muss die Lösung stark verdünnt werden, um die Ausfällung des schwer löslichen Calciumjodates zu verhindern.

besteht in solchen Fällen bei der Bestimmung mit Ammoniak stets die Gefahr, dass etwas Magnesium und Calcium mit dem Eisen zusammen ausgefällt wird.

Es ist übrigens garnicht nöthig, das als Ferrosalz vorliegende Eisen erst zu oxydiren, da sich die Oxydation beim Erwärmen der Fällungsflüssigkeit durch Einwirkung des Kaliumjodates ganz von selbst vollzieht.

Die folgenden drei Analysen wurden mit einer nicht oxydirten Lösung von Mohr'schem Salz direct vorgenommen. Im Uebrigen wie immer verfahren.

Angewandt	Gefunden	Differenz
I. 0.1458 g FeO	0.1457 g FeO	- 0.1 mg
II. 0.0292 »	0.0293 »	+ 0.1 »
III. 0.0146 »	0.0145 »	- 0.1 »

Auch beim Eisen ist der Hydroxydniederschlag bedeutend fester und den analytischen Operationen günstiger als der durch Ammoniak erzeugte. Er enthält, wenn die Eisenmenge gross ist, sehr geringfügige Spuren basischen Sulfates; das Endergebniss wird aber dadurch nicht beeinflusst.

Ueber weitere Anwendungen der Fällung mittels Kalium-Jodid-Jodat, speciell über eine Trennung des Zinns vom Antimon, gedenken wir bald zu berichten.

71. W. Marckwald und Alex. Mc Kenzie:
Ueber die fractionirte Veresterung und Verseifung
von Stereoisomeren.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 28. Januar von Hrn. W. Marckwald.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾: »Ueber eine principiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Bestandtheile: haben wir gezeigt, dass beim Erhitzen von *r*-Mandelsäure mit Menthol die *l*-Säure langsamer als die *d*-Säure in den Menthyl-ester umgewandelt wird, dass also bei unvollständiger Veresterung der unveresterte Antheil der Säure nicht mehr optisch inactiv ist, sondern aus einem Gemisch von *r*- und *l*-Säure besteht, aus welchem reine *l*-Mandelsäure abgeschieden werden konnte.

Wir haben diese Untersuchung inzwischen ein wenig weiter gefördert, und wenn sie auch noch keineswegs zum Abschluss gelangt

¹⁾ Diese Berichte 32, 2130 [1899].

ist, so sehen wir uns zur Mittheilung der bisherigen Ergebnisse doch veranlasst, weil der eine von uns an der weiteren Mitarbeit durch äussere Umstände verhindert ist.

Wir haben früher für die fractionirte Esterbildung der beiden Mandelsäuren mit *l*-Menthol und für die fractionirte Verseifung des Estergemisches je einen Versuch mit den quantitativen Ergebnissen mitgetheilt. Jene Daten reichen aus, um das Verhältniss der Esterbildungs- bzw. Verseifungs-Geschwindigkeiten zu berechnen.

Wenn zwei Stoffe in einem Gemisch mit ungleichen Geschwindigkeiten irgend eine Umsetzung erleiden, so ergibt sich, falls Temperatur und Druck constant angenommen werden, aus dem Massenwirkungsgesetz, wie Hecht, Conrad und Brückner¹⁾ gezeigt haben, die Beziehung:

$$c = \frac{\log \frac{a-x}{a}}{\log \frac{b-y}{b}}$$

In dieser Formel bezeichnen *a* und *b* die anfänglich von beiden Stoffen vorhandenen Mengen in Gramm-Molekulargewichten, *x* und *y* die nach einer gewissen Zeit umgewandelten Mengen, *c* das Verhältniss der Reaktionsgeschwindigkeiten. Diese Formel gestattet es, wenn die Werthe von *a*, *b*, *x* und *y* durch einen Versuch festgestellt sind, den Werth von *c* zu berechnen und dann zu übersehen, in welcher Weise sich das Verhältniss der beiden Stoffe zu einander im Verlaufe der Reaction ändert. Selbstverständliche Voraussetzung ist dabei, dass es sich nicht um umkehrbare Reactionen handelt, oder dass doch wenigstens innerhalb der in Betracht kommenden Reaktionszeiten die aus der Umkehrbarkeit sich ergebende Fehlerquelle vernachlässigt werden darf.

Aus unseren früher mitgetheilten Beobachtungen über die theilweise Veresterung der *r*-Mandelsäure mit *l*-Menthol lässt sich das den dortigen Versuchsbedingungen entsprechende Verhältniss der Esterbildungsgeschwindigkeiten der *l*- und *d*-Säure berechnen. 50 g *r*-Mandelsäure hinterliessen nach einstündigem Erhitzen auf 155° mit *l*-Menthol 33.8 g Mandelsäure von der spec. Drehung $[\alpha]_D = -3.3^\circ$. Demnach ist in unserer Formel zu setzen: $a = b = 25$, denn bei isomeren Verbindungen sind die Molekularconcentrationen gleich den Gewichtconcentrationen und in der racemischen Verbindung gleiche Theile von *d*- und *l*-Verbindung vorhanden. Ferner berechnet sich aus dem Drehungsvermögen der unveresterten Mandelsäure, dass diese aus 17.26 g *l*-Säure und 16.54 g *d*-Säure bestand. Dies sind die Werthe für $a - x$ und $b - y$. Durch Einsetzung dieser Werthe in die

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 4, 306 [1889].

Gleichung ergibt sich das Verhältniss der Esterbildungsgeschwindigkeiten: $c = 0.897$.

Das Verhältniss der Esterverseifungsgeschwindigkeiten des *l*-Mandelsäure- und *d*-Mandelsäure-Menthylesters wurde von uns in ähnlicher Weise aus den früher veröffentlichten Beobachtungsergebnissen berechnet. Dabei ergab sich: $c = 0.910$.

Selbstverständlich kann man eine solche Rechnung nur anstellen, wenn man, wie im vorliegenden Falle, das Drehungsvermögen der reinen optisch-activen Verbindungen kennt und so im Stande ist, aus der Aenderung des Drehungsvermögens die Aenderung des Mischungsverhältnisses der activen Substanzen zu berechnen.

Während beim Erhitzen der *r*-Mandelsäure mit Menthol linksdrehende Mandelsäure im unveresterten Antheil bleibt, ist die durch vollkommene Verseifung des veresterten Antheiles regenerirte Säure nicht rechtsdrehend, sondern inactiv oder sogar noch eben nachweisbar linksdrehend.

Diese Erscheinung haben wir früher, gestützt auf die Thatsache, dass Mandelsäure in der Hitze langsam unter Bildung von Benzaldehyd zerfällt, mit einigem Vorbehalt durch die Annahme zu erklären versucht, dass der *d*-Mandelsäurementhylester eine schnellere Zersetzung erleidet als der *l*-Ester. Diese Erklärung trifft nicht zu.

Das zeigte sich zunächst, als die Mandelsäure in diesen Versuchen durch die bei 155° durchaus beständige Aethyläthersäure, die Aethoxyphenylessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2H$, ersetzt wurde. Da wir von dieser Säure nur wenig zur Verfügung hatten, so verzichteten wir auf quantitative Versuche. Die Säure wurde unter den früher für die Mandelsäure angegebenen Bedingungen mit Menthol erhitzt. Die unveresterte Säure wurde durch Sodalösung dem Reactionsproduct entzogen und erwies sich als linksdrehend. Sie wurde in das Barvumsalz übergeführt. Aus dessen wässriger Lösung krystallisirte zuerst fast inactives Salz aus. In den leichter löslichen Antheilen aber blieb ein Salz, welches die specifische Drehung $[\alpha]_D = -7.0^{\circ}$ ($c = 8.7$) zeigte, während für reines *l*-phenyläthoxyessigsäures Baryum¹⁾ $[\alpha]_D = -67.6^{\circ}$ ist.

Als nun derjenige Antheil der Phenyläthoxyessigsäure, welcher mit dem Menthol reagirt hatte, durch Verseifung zurückgewonnen wurde, zeigte sich, dass auch diese Säure nicht rechtsdrehend, sondern schwach, aber deutlich, linksdrehend war. Dadurch war unsere früher für die analogen Beobachtungen an der Mandelsäure gegebene Erklärung unhaltbar geworden, und es musste nach einer anderen gesucht werden. Denn nunmehr stellte sich die Erscheinung so dar, als ob die beiden inactiven Säuren durch Erhitzen mit Menthol, ohne

¹⁾ Mc Kenzie, Trans. Chem. Soc. 75, 758 [1899].

in Reaction zu treten, eine theilweise Umwandlung in die *l*-Säuren erlitten hätten; das wäre aber mit den Grundanschauungen der Stereochemie kaum vereinbar.

Es bot sich nun eine andere Möglichkeit dar. Bekanntlich treten bei chemischen Reactionen häufig Racemisirungen ein. Wenn nun bei der Esterbildung zwar die beiden *d*-Säuren schneller als die *l*-Säuren angegriffen, zugleich aber die Ester im Entstehungszustande racemisirt würden, so müssten die durch Verseifung zurückgewonnenen Säuren inactiv sein, ja sie könnten offenbar sogar linksdrehend sein, wenn die *d*- und *l*-Säuren bei der Veresterung eine nur theilweise, aber ungleiche, Racemisirung erlitten. Dass diese Erklärung unserer Beobachtungen zutreffend ist, wurde experimentell bestätigt.

Wenn man nämlich reine *d*-Mandelsäure mit dem gleichen Gewicht Menthol eine Stunde lang auf 155° erhitzt, so bleibt zwar das Drehungsvermögen der unveresterten Säure völlig unverändert. Regenerirt man aber durch Verseifung den veresterten Antheil der Säure, so zeigt dieser ein viel geringeres Drehungsvermögen als der reinen *d*-Säure zukommt. Wir fanden $[\alpha]_D = +59^{\circ}$ anstatt $+153^{\circ}$.

Bei einem in analoger Weise mit *l*-Mandelsäure angestellten Versuche wurde das Drehungsvermögen der durch Verseifung zurückgewonnenen Säure $[\alpha]_D = -55^{\circ}$ beobachtet. Uebrigens wurde in beiden Fällen festgestellt, dass das Menthol bei der Veresterung keine Racemisirung erleidet.

Diese Versuche zeigen, dass beinahe zwei Drittel der veresterten Säure racemisirt werden. Wenn die hier angeführten Zahlen den Anschein erwecken, als ob die Racemisirung der *l*-Säure stärker als die der *d*-Säure erfolge, so ist das nur zufälligen Nebenumständen zuzuschreiben. Denn die Beobachtungen sind aus Mangel an Material mit so geringen Substanzmengen gemacht worden, dass sie nur qualitative Bedeutung haben können. Im Gegentheil zwingen die Beobachtungen, die den Anlass zu diesen Versuchen gegeben haben, zu der Annahme, dass die *d*-Säure etwas stärker als die *l*-Säure bei der Veresterung mit Menthol racemisirt wird.

Es wäre noch an die Möglichkeit zu denken, dass die Racemisirung nicht bei der Veresterung, sondern erst bei der Verseifung eintrete, wenn nicht durch unsere Versuche über die fractionirten Verseifungen das Gegentheil bewiesen wäre.

Die theilweise Racemisirung dieser Säure bei der Veresterung ist keine allgemeine Erscheinung. Das zeigte ein Versuch, der mit einem Homologen der Aethoxyphenyllessigsäuren aus der Fettreihe, nämlich α -Aethoxypropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, vorgenommen wurde. 15 g der inactiven Säure wurden ganz so, wie das früher angegeben ist, mit Menthol erhitzt. Der unveresterte Antheil wurde mit Soda-

lösung aufgenommen, die Lösung durch Ausschütteln mit Aether von Menthol völlig befreit, dann ungesäuert, die Säure mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und schliesslich der Aether abdestillirt. Die zurückbleibende Säure zeigte im 2 dm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = +0.76^\circ$. Purdie und Irvine¹⁾ beobachteten für die reine Rechtsäure $\alpha_D = +34.5^\circ$ ($l = 0.5$). Es war ein verhältnissmässig kleiner Theil der Säure verestert worden. Derselbe wurde durch Verseifen möglichst quantitativ in ähnlicher Weise zurückgewonnen und isolirt wie die unveresterte Säure. Da die Menge zur directen Beobachtung des Drehungsvermögens nicht ausreichte, wurde sie durch Verdünnen mit Aether auf dasselbe Volumen gebracht, welches die unveresterte Säure einnahm. Diese Lösung zeigte im 2 dm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = -0.80^\circ$. Demnach war in diesem Falle ebenso viel Linksäure aus dem veresterten Antheil zurückgewonnen worden als sich Rechtsäure im unveresterten Antheil gefunden hatte, und beide Mengen vereinigt mussten also wieder inactive Säure geben.

Durch diese Versuche sind unsere früheren Beobachtungen in theoretischer Hinsicht völlig geklärt. Die praktische Verwendbarkeit unserer Spaltungsmethode kann nach den oben gegebenen mathematischen Erörterungen nicht bezweifelt werden.

Wie wir unter den von uns willkürlich gewählten Reaktionsbedingungen Mandelsäure von der specifischen Drehung -3.3° , -10.4° und $+3.1^\circ$ aus inactiver Säure gewinnen konnten, so würden wir durch geeignete Anordnung der Versuchsbedingungen Säuren von beliebig stärkerem Drehungsvermögen darstellen und durch Wiederholung der Operationen eine beliebig weitgehende Spaltung erzielen können. Ob im einzelnen Falle die Anwendung der Methode bequem ist oder nicht, hängt lediglich von dem Werthe der Constanten ab. Je grösser die Verschiedenheit in den Reaktionsgeschwindigkeiten ist, um so schneller wird sich die Spaltung durchführen lassen.

Wenn, wie im Falle der Mandelsäure, bei der Esterification gleichzeitig Racemisirung eintritt, würde man offenbar im Stande sein, durch immer wiederholte Verseifung und Veresterung eine beliebige Menge der *r*-Mandelsäure in *l*-Säure umzuwandeln.

Diese Versuche praktisch weiter durchzuführen, lag nicht das mindeste Interesse vor. Denn die activen Mandelsäuren sind bekannt und auf anderem Wege leichter zugänglich. Dagegen fehlt es bisher, wie wir schon in unserer früheren Mittheilung andeuteten, an einer allgemeinen Methode zur Spaltung racemischer bezw. inactiver Alkohole in die activen Componenten. Wir haben uns daher Versuchen zur Spaltung

¹⁾ Trans. Chem. Soc. 75, 487 [1899].

eines Alkohols zugewandt. Die Resultate, welche wir bisher in dieser Richtung erzielt haben, sind nicht voll befriedigend. Immerhin haben wir ein gewisses praktisches Ergebniss zu verzeichnen.

Synthetisch dargestellte, demnach inactive Alkohole mit asymmetrischem Kohlenstoffatom sind zwar in grosser Zahl bekannt, aber meist sehr schwer zugänglich. Das gilt z. B. für den secundären Butylalkohol und viele homologe, secundäre Alkohole der Fettreihe. Nur ein Alkohol dieser Art ist leicht in beliebigen Mengen zu haben, nämlich der secundäre, normale Octylalkohol, $\text{CH}_3\text{.CH(OH).}$ $(\text{CH}_2)_5\text{.CH}_3$, welcher bei der Destillation der Ricinusölsäure mit Aetznatron entsteht. Deshalb wählten wir diesen Alkohol zunächst als Versuchsobject. Als wir das Präparat aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen, fanden wir, dass es ganz schwach, aber deutlich optisch-activ war. Es zeigte im 2 dm-Rohr den Drehungswinkel

$$\alpha_D = -10' (l = 2).$$

Wenn auch bisher die Activität dieses Alkohols noch nicht beobachtet war, so war unsere Beobachtung doch nicht überraschend. Denn die Ricinusölsäure ist eine optisch-active Verbindung und, wenn aus einer solchen eine Verbindung mit asymmetrischem Kohlenstoffatom erzeugt wird, so wird das Derivat im Allgemeinen gleichfalls activ sein, es müsste denn bei der Reaction Racemisirung eintreten. Nun entstand aber die Frage, ob das von uns beobachtete, geringe Drehungsvermögen wirklich dem reinen Linksalkohol zukommt, oder ob vielleicht bei der Natronschmelze der 'grösste Theil des Alkohols racemisirt wird und nur ein kleiner Theil der Activität erhalten bleibt. Wenn auch die optisch-activen Alkohole der aliphatischen Reihe meist nur ein geringes Drehungsvermögen zeigen, so sprach doch die Vermuthung für die letztere Annahme.

Mit den bisher bekannten Methoden dürfte es kaum gelingen, diese Frage im vorliegenden Falle zu entscheiden. Man hätte nämlich entweder die Einwirkung von Spaltpilzen auf den Alkohol studiren müssen — und dem steht die Unlöslichkeit der Verbindung in Wasser entgegen — oder man hätte den Alkohol in ein krystallisirtes Derivat umwandeln müssen, um festzustellen, ob dieses einheitlich wäre oder nicht. Bei der überaus geringen Neigung der Derivate des Octylalkohols zur Krystallisation bietet auch dieser Weg geringe Aussichten auf Erfolg.

Mittels unserer Methode war die Frage leicht zu entscheiden. Wir konnten sicher feststellen, dass der käufliche secundäre Octylalkohol ein Gemisch von inactivem und linksdrehendem Alkohol ist, und damit auch die practische Verwerthbarkeit unserer Methode erweisen. Dagegen haben sich bei den Versuchen, den *inact.* Octylalkohol vollständig in die beiden activen Bestandtheile zu zerlegen, Schwierig-

keiten ergeben, welche noch nicht völlig aufgeklärt werden konnten, indessen wohl nur durch die Natur des speciellen, zur Untersuchung gelangten Falles verursacht worden sind.

Um die zuerst zu behandelnde Frage nach der Einheitlichkeit des künstlichen Alkohols zu entscheiden, genügte ein einfacher, qualitativer Versuch. Der Alkohol ($\alpha_D = -10'$, $l = 2$) wurde mit zwei Dritteln seines Gewichtes an *d*-Weinsäure eine Stunde auf 155° erhitzt. Darauf wurde der unveresterte Alkohol mit Wasserdampf abdestillirt. Er zeigte ein Drehungsvermögen $\alpha_D = -8'$ ($l = 2$). Der Rückstand wurde mit einem Unterschuss von Alkali gekocht und das Verseife gleichfalls mit Dampf abgetrieben. Es zeigte $\alpha_D = -10'$ ($l = 2$). Schliesslich wurde zum Rückstand ein Ueberschuss von Alkali gefügt und nun ein Alkohol von $\alpha_D = +2'$ ($l = 0.5$) abgeblasen. Dieses Resultat lehrt, dass der künstliche Octylalkohol ein Gemenge von inactivem und linksdrehendem Alkohol ist. Durch *d*-Weinsäure wird der *l*-Alkohol etwas, wenn auch nur sehr wenig, schneller verestert als der *d*-Alkohol, denn das Linksdrehungsvermögen des unveresterten Alkohols hatte sich deutlich vermindert. Dem entsprechend wird der Ester des *d*-Alkohols langsamer verseift als der des *l*-Alkohols und daher bei fractionirter Verseifung zum Schluss rechtsdrehender Alkohol erhalten.

Um die Richtigkeit dieser Beweisführung noch durch einen zweiten, auch theoretisch interessanten Versuch zu bestätigen, wurde in ganz analoger Weise der Octylalkohol mit *l*-Weinsäure verestert. Wie es die Theorie voraussehen liess, wurde in diesem Falle der *d*-Alkohol schneller verestert. Das Links-Drehungsvermögen des unveresterten Antheiles zeigte also eine Zunahme, während bei der fractionirten Verseifung erst ein rechtsdrehender, dann ein linksdrehender Alkohol abgeschieden wurde.

Einige weitere Vorversuche zeigten, dass zwar die Esterbildungsgeschwindigkeiten zwischen *d*-Weinsäure einerseits und *d*- und *l*-Octylalkohol andererseits sehr wenig von einander verschieden sind, dass aber die Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Ester sich in viel höherem Grade unterscheiden. Es ist das bemerkenswerth, weil das Verhältniss dieser Geschwindigkeiten im Falle der Mandelsäure und des *l*-Menthols untereinander wenig verschieden ist. Daher wurde bei den späteren Versuchen meist so verfahren, dass der grösste Theil des Alkohols verestert und dann der Ester in mehreren Fractionen verseift wurde. Aus unseren Versuchsreihen seien im Folgenden einige Ergebnisse angeführt.

Versuch I.

271 g Octylalkohol ($\alpha_D = -8'$, $l = 2$) wurden mit 156 g gepulverter *d*-Weinsäure 2 Stunden auf 155° erhitzt. Der unveresterte

Alkohol, welcher mit Wasserdampf abgeblasen wurde, wog 200 g und zeigte $\alpha_D = -7'$ ($l = 2$). Zum Rückstand wurde nach Neutralisirung der freien Säure portionsweise Natronlauge hinzugefügt und der durch Verseifung gebildete Alkohol jedesmal abgeblasen. Die Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich, in welcher die erste Reihe die Menge des abgespaltenen Alkohols, die zweite das Drehungsvermögen α_D für $l = 2$ verzeichnet. Das Gleiche gilt für alle folgende Tabellen. Wo die Werthe für α_D mit einem Stern versehen sind, sind die Beobachtungen im 1 dm-Rohr vorgenommen, der Uebersichtlichkeit wegen aber auf $l = 2$ umgerechnet worden.

	I	II	III	IV	V
Quantum	20 g	12 g	12 g	11.5 g	5.5 g
α_D	-26'	-24'	-10'	+44'	+*44'

Versuch II.

Weinsäure löst sich sehr wenig in Octylalkohol. Daher ist die Veresterung in der Hitze sehr unvollkommen, umsomehr als in Folge der Wasserbildung die Weinsäure schon nach kurzem Erhitzen zu zerfliessen beginnt und die Reaction dann noch langsamer verläuft. Daher wurde bei diesem und den späteren Versuchen so verfahren, dass man den Alkohol sammt dem darin gelösten Ester, sobald die noch ungelöste Weinsäure syrupös wurde, abgoss und mit einer neuen Menge trockner Weinsäure erhitzte. 175 g Octylalkohol ($\alpha_D = -8'$, $l = 2$) wurden mit 100 g Weinsäure 2 Stunden auf 155° erhitzt, abgegossen und in derselben Weise noch einmal mit 100 g und dann mit 50 g Säure behandelt. Der hiernach mit Wasserdämpfen abdestillirte Alkohol wog 67 g und zeigte $\alpha_D = -4'$ ($l = 2$). Die fractionirte Verseifung hatte folgendes Ergebniss:

	I	II	III	IV	V
Quantum	32 g	21 g	15 g	18 g	15 g
α_D	-38'	-22'	+20'	+22'	+14'

Hier ist das Abfallen des Rechts-Drehungsvermögens in der letzten Fraction unregelmässig.

Versuch III.

251 g Octylalkohol ($\alpha_D = -8'$, $l = 2$) wurden wie oben erst mit 147 g Weinsäure 2 Stunden, dann mit einer gleich grossen Menge 3 Stunden erhitzt. Die Menge des unveresterten Alkohols betrug 111 g ($\alpha_D = -4'$, $l = 2$).

Die Verseifung ergab folgende Fractionen:

	I	II	III	IV	V
Quantum	39 g	26 g	24.5 g	18.4 g	32 g
α_D	-31'	-27'	-10'	+36'	+16'

Auch in diesem Falle fällt das Drehungsvermögen bei der letzten Fraction. Diese Unregelmässigkeiten vermögen wir nicht völlig aufzuklären.

Versuch IV.

Ein Theil des bei den früheren Versuchen gewonnenen, rechtsdrehenden Alkohols wurde von Neuem verestert. 73 g Octylalkohol ($\alpha_D = +18'$, $l = 2$) wurden zweimal mit je 42 g Säure wie im vorigen Versuch behandelt. Der unveresterte Alkohol wog 24 g. Die fractionirte Verseifung ergab:

	I	II	III	IV
Quantum	8 g	10.5 g	14 g	12.9 g
α_D	-20'	+20'	+22'	+30'

Versuch V.

Ein Theil des bei den früheren Versuchen gewonnenen, linksdrehenden Alkohols wurde in ganz analoger Weise verestert. 136 g Octylalkohol ($\alpha_D = -35'$, $l = 2$) wurden zweimal mit je 79 g Weinsäure erhitzt und 51.5 g vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -30'$ ($l = 2$) zurückgewonnen. Der Ester gab bei der Verseifung folgende Fractionen:

	I	II	IV	V	VI
Quantum	20.7 g	13.4 g	15.3 g	13.5 g	17.2 g
α_D	-37'	-30'	-8'	-27'	-27'

Dieser Versuch hatte also das völlig unerwartete Ergebniss, dass das Drehungsvermögen der Mittelfraction das geringste war. Im Uebrigen war auch bei der ersten Fraction nur noch eine ganz geringe Zunahme des Drehungsvermögens festzustellen. Letzteres würde darauf hindeuten, dass der Alkohol bereits nahezu reinen *l*-Octylalkohol darstellte, wenn nicht die beobachteten Unregelmässigkeiten solche Schlüsse unsicher machen würden. Uebrigens wurde dieser Versuch wiederholt. Das Ergebniss war aber ganz ähnlich. Es möge daher genügen, die erhaltenen Fractionen zu verzeichnen:

	I	II	III	IV	V
Quantum	9.5 g	11.7 g	11.6 g	16.5 g	21.2 g
α_D	-36'	-36'	-19'	-28'	-31'

Versuch VI.

Schliesslich wurde noch ein quantitativer Versuch unter Anwendung von *l*-Weinsäure ausgeführt. 73 g inactiver Octylalkohol wurden zweimal mit je 42 g *l*-Weinsäure erhitzt. Der unveresterte Alkohol wog 30 g und zeigte $\alpha_D = -1'$ ($l = 2$). Die fractionirte Verseifung ergab:

	I	II	III	IV
Quantum	15.6 g	7.8 g	7 g	9.3 g
α_D	+11'	+22'	*0'	-3'

In diesem Falle war also die erste Fraction rechtsdrehend, die zweite linksdrehend, wie es zu erwarten war. Unregelmässig aber war, dass die letzten Antheile nahezu inactiv waren.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche stimmen zwar in ihren Ergebnissen im Grossen und Ganzen mit der Erwartung überein. Im Einzelnen aber zeigen sich Unregelmässigkeiten, die der Erklärung bedürfen. Wir vermuthen, dass diese Unregelmässigkeiten zum Theil darauf zurückzuführen sind, dass der Octylalkohol aus Ricinusöl kein ganz einheitlicher Körper ist. Darauf weisen auch die vielfach weit aus einander gehenden Angaben hin, die von den verschiedenen Autoren über diese Verbindung gemacht worden sind. Eine gewisse Bestätigung für diese Annahme ergab sich, als wir den Alkohol der Oxydation mit Chromsäure unterwarfen. Dabei entsteht in der Hauptmenge Methylhexylketon, daneben aber Fettsäuren und zwar neben Hexylsäure, dem normalen Oxydationsproduct des genannten Ketons, auch eine höher siedende Säure, wahrscheinlich Heptylsäure. Das rohe Säuregemisch sott bei 192–210°, die reine Hexylsäure siedet bei 205°, die Heptylsäure bei 222°. Die Rohsäure wurde fractionirt destillirt. Das bei 203–206° siedende Destillat gab ein Baryumsalz mit 36 pCt. Baryum, während sich für das Hexylat 37.6 pCt., für das Heptylat 34.5 pCt. berechnet. Das bei 206–210° Uebergehende gab ein Salz mit 35.3 pCt. Baryum, bestand also wohl zum grössten Theil aus Heptylsäure. Der Annahme, dass der käufliche Octylalkohol eine Beimengung von Heptylalkohol enthält, steht auch sein constanter Sdp. 177–178° nicht entgegen, denn der normale Heptylalkohol siedet bei 175.5°.

Ein zweiter Umstand, der unsere Versuchsergebnisse trüben könnte, wäre vielleicht in der Zweiatomigkeit der Weinsäure zu suchen. Voraussetzung für das Gelingen unserer Versuche war, dass beim Erhitzen der Weinsäure mit Octylalkohol nur Estersäuren entstehen würden. Anderen Falles hätte man es bei der Verseifung nicht mit einem Gemenge zweier Ester, sondern mit einem solchen von vier Estern zu thun.

Diese Versuche sollen mit anderen, geeigneten Alkoholen später fortgesetzt werden.

72. W. Marckwald: Ueber die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles. I.

[Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin, vorgetragen in der Sitzung am 28. Januar von W. Marckwald.]

Dass der Amylalkohol aus Fuselöl ein Gemenge zweier Isomeren ist, hat Pasteur¹⁾ bereits vor fast einem halben Jahrhundert nachgewiesen. Trotzdem ist die Aufgabe bisher nur unvollkommen gelöst worden, diese beiden Alkohole zu trennen, deren Gemisch zu Tausenden von Tonnen jährlich producirt wird. Den Hauptbestandtheil bildet der sogenannte Isoamylalkohol (2-Methylbutanol-4) $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$. Dessen ständiger Begleiter ist das optisch-active 2-Methylbutanol-1 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Der Gehalt des käflichen Amylalkohols an dem optisch-activen Bestandtheil ist sehr wechselnd. Das Drehungsvermögen der Proben, welche ich in Händen hatte, schwankte zwischen $\alpha_D = -0.8^\circ$ bis -1.3° ($l = 1$). Dem entspricht, wie sich aus der nachfolgenden Abhandlung ergeben wird, ein Gehalt von 16.5–27 pCt. activen Alkohols²⁾. Die Angaben in der älteren Litteratur stellen es ausser Zweifel, dass der Amylalkohol früher sehr viel reicher an activem Alkohol gewesen ist. So hat, um nur ein Beispiel anzuführen, Ley³⁾ Amylalkohol aus Rohfuselöl herausfractionirt, dessen Drehungsvermögen, auf α_D umgerechnet, -2.8° betrug, entsprechend einem Gehalt von 58.5 pCt. activen Alkohols. In neuerer Zeit wurde allerdings ein etwa 75-procentiger activer Amylalkohol vorübergehend von der Firma Claudon in den Handel gebracht, der das Ausgangsmaterial für eine grosse Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen bildete. Dieses Präparat war indessen aus gewöhnlichem Amylalkohol durch Anreicherung des activen Alkohols nach einem der alsbald zu besprechenden Verfahren künstlich hergestellt.

Die Aenderung, die sich in der Zusammensetzung des Fuselöles von heute gegen früher vollzogen hat, kann mannigfache Ursachen haben. Als solche kommen zunächst Aenderungen im Gährverfahren und in der Natur der Gährungserreger in Betracht. Ferner aber wäre noch zu untersuchen, ob vielleicht der Amylalkohol des Kartoffelfuselöles eine wesentlich andere Zusammensetzung besitzt als derjenige des Getreide- und Melasse-Fuselöles. Aus der Litteratur ergeben sich für die Entscheidung dieser Frage keine Anhaltspunkte.

¹⁾ Compt. rend. 41, 296 [1855]; Ann. de Chem. 96, 255 [1855].

²⁾ Die Firma C. A. F. Kahlbaum bemühte sich vergebens, für meine Versuche stärker activen Alkohol aus den Handelsproducten herauszusuchen.

³⁾ Diese Berichte 6, 1362 [1873].

Die Trennung der beiden Amylalkohole ist von Pasteur¹⁾ dadurch angestrebt worden, dass er das Gemenge in die Amylschwefelsäuren umwandelte und das Gemenge der Baryumsalze dieser Säuren fractionirt krystallisiren liess. Es gelang ihm auf diesem Wege, zwei Salze zu gewinnen, von denen das eine $2\frac{1}{2}$ -mal löslicher war als das andere. Sonst unterschieden sich die beiden Salze nicht merklich, insbesondere auch nicht in der Krystallform.

Das schwerer lösliche Salz gab beim Verseifen den reinen, inactiven Amylalkohol, das leichter lösliche einen activen Amylalkohol vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -20^\circ$ ($l = 5$) oder umgerechnet $\alpha_D = -3.55^\circ$ ($l = 1$). Pasteur weist auf die grossen Schwierigkeiten hin, denen er beim Umkrystallisiren seiner Salze begegnete. Erst nach 15–20-maliger Krystallisation war das inactive Salz völlig rein.

Ähnlichen Schwierigkeiten sind auch andere Autoren²⁾ begegnet, die später nach Pasteur's Methode die beiden Amylalkohole zu trennen versuchten. Soweit dies überhaupt gelang, war das Ergebniss durchweg ungünstiger als dasjenige des Entdeckers der Methode. Denn in vielen Fällen gelang die Reindarstellung des inactiven Alkohols nicht, in allen Fällen aber blieb das Drehungsvermögen des activen Alkohols hinter demjenigen zurück, welches Pasteur beobachtet hatte.

Pasteur glaubte mittels seines Verfahrens auch den reinen activen Amylalkohol gewonnen zu haben. Das Gegentheil stellte sich heraus, als es Le Bel³⁾ gelang, nach einer neuen Methode einen Amylalkohol von stärkerem Drehungsvermögen darzustellen als ihn Pasteur in Händen gehabt hatte. Le Bel machte die Beobachtung, dass Chlorwasserstoff den Isoamylalkohol schneller in das Chlorid verwandelt als den activen Alkohol. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in siedenden Amylalkohol ($\alpha_D = -1.94^\circ$, $l = 1$) erhielt er nach Umwandlung von $\frac{9}{10}$ des Alkohols in Amylchlorid als Rückstand einen Alkohol, dessen Drehungsvermögen $\alpha_D = -4.53^\circ$ ($l = 1$) betrug. Bei einem späteren Versuche gelangte er zu einem Alkohol von noch etwas grösserem Drehungsvermögen, nämlich $\alpha_D = -4.63^\circ$ ($l = 1$).

Bezüglich der Angaben über das Drehungsvermögen seiner Alkohole herrscht in den Publicationen Le Bel's eine gewisse Unsicherheit. In der an erster Stelle citirten Abhandlung sagt der Autor zwar

¹⁾ u. a. O.

²⁾ Vergl. u. A. Pedler, Ann. d. Chem. 147, 243 [1868]; Ley, a. a. O., Balbiano, diese Berichte 9, 1437 [1876]; Guye, Gautier, Bull. d. l. soc. chim. [3] 11, 1170 [1894]; Just, Ann. d. Chem. 220, 146 [1883].

³⁾ Compt. rend. 77, 1021 [1873]. Bull. d. l. soc. chim. [2] 21, 542 [1874], 25, 545 [1876].

ausdrücklich, dass die Angaben des Drehungswinkels sich auf Natriumlicht bezögen, andererseits aber stellt er seine Beobachtungen ohne Weiteres in Parallele zu Pasteur's Angaben, welche sich auf mittleres gelbes Licht beziehen. Auch finden sich in den drei Abhandlungen Angaben über das Drehungsvermögen von Derivaten des activen Amylalkohols, die untereinander unvereinbar sind, aber wohl vereinbar werden, wenn man annimmt, dass manche der von Le Bel angegebenen Drehungswinkel sich auf mittleres gelbes Licht, andere auf Natriumlicht beziehen.

Le Bel hat den Werth seines Verfahrens weit unterschätzt, indem er irrthümlich annahm, dass die Anreicherung des activen Amylalkohols auf dem von ihm eingeschlagenen Wege dann eine Grenze fände, wenn die Mengen der beiden Amylalkohole in der Mischung im umgekehrten Verhältniss zur Geschwindigkeit ihrer Veresterung durch Salzsäure ständen. Viele Autoren, welche sich später mit dem Le Bel'schen Verfahren befasst haben, haben die gleiche Ansicht ausgesprochen.

Gleichwohl ergibt das Massenwirkungsgesetz als einfache Consequenz, dass die in unendlich kleiner Zeit veresterten Mengen der beiden Alkohole dem Product aus den Esterbildungsgeschwindigkeiten und den noch vorhandenen Massen proportional sein müssen, in Formeln:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{c}{c'} \cdot \frac{a-x}{b-y}$$

wenn c und c' die Reactionsgeschwindigkeiten, a und b die anfänglich vorhandenen Mengen — welche bei Isomeren den Molekularconcentrationen proportional sind — und x und y die bereits veresterten Mengen bezeichnen. Die Le Bel'sche Annahme würde durch die Formel:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{c}{c'} \cdot \frac{b-y}{a-x}$$

ausgedrückt werden, deren Unrichtigkeit keines weiteren Beweises bedarf.

Das Le Bel'sche Verfahren gestattet es also auf Grund dieser Ueberlegung den optisch-activen Amylalkohol im Gemenge beliebig anzureichern, demnach praktisch reinen, activen Amylalkohol darzustellen. Ja, wenn die von Le Bel angegebenen Daten für das Drehungsvermögen seines Alkohols sich thatsächlich auf Natriumlicht beziehen, so hat dieser Autor bereits einen etwa 95-procentigen activen Amylalkohol in Händen gehabt.

Nach Le Bel's Vorschrift ist die Darstellung stark activen Amylalkohols wiederholt durchgeführt worden, allerdings meistens mit viel geringerem Erfolge, als es die Angaben Le Bel's hätten erwarten lassen. Eine sehr eingehende Untersuchung über diesen Gegen-

stand hat vor einigen Jahren Rogers¹⁾ veröffentlicht. Er hat das Verfahren insofern modificirt, als er den Amylalkohol mit concentrirtester, wässriger Salzsäure in geschlossenen Gefässen drei Stunden auf 100° erhitzte, dann durch fractionirte Destillation das entstandene Amylchlorid vom unveränderten Alkohol trennte und diesen immer von Neuem der gleichen Behandlung unterwarf. Anfangs brachte Rogers zwei Volume Salzsäure auf ein Volum Amylalkohol, später gleiche Volume von beiden zur Reaction.

Die quantitativen Ergebnisse, welche Rogers mittheilt, gestatten es, das Verhältniss der Esterbildungsgeschwindigkeiten der beiden Amylalkohole gegenüber der Salzsäure unter den Versuchsbedingungen zu berechnen. Wir bedienen uns hier wiederum der in der vorstehenden Mittheilung erörterten Formel von Hecht, Conrad und Brückner:

$$c = \frac{\log \frac{a-x}{a}}{\log \frac{b-y}{b}}$$

Diese Formel hat allerdings zur Voraussetzung, dass die Reaction bei constanter Temperatur und constantem Druck vor sich geht, welches letzteres im vorliegenden Falle nicht zutrifft. Der hieraus resultirende Fehler scheint aber hier die Resultate nur unerheblich zu beeinflussen.

Rogers ging von 16.2 L Amylalkohol ($\alpha_D = -2^\circ$, $l = 2$) aus. Dieser Alkohol enthielt 20.8 pCt. activen Amylalkohol. Als Endproduct erhielt er 250 ccm Alkohol vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -8.5^\circ$ ($l = 2$), entsprechend 88.5 pCt. activen Alkohols. Da die specifischen Gewichte der beiden Alkohole für unsere Rechnung nur unerheblich verschieden sind, da ferner bei Isomeren Gewichts- und Molekularrefractionen übereinstimmen, so wird in der Formel: $a = 3370$, $b = 12838$, $a - x = 221.3$, $b - y = 28.7$. Daraus berechnet sich $c = 0.446$.

Setzen wir den so berechneten Werth von c ein, um die von Rogers für die Zwischenproducte erhaltenen Werthe den theoretisch berechneten gegenüber zu stellen, so gelangen wir zu folgender Tabelle:

Nummer der Operation	Unverestert gebliebener Alkohol ccm	Drehungsvermögen α_D für $l = 2$	
		Ber.	Gef.
1	4500	3.35°	3.5°
2	1800	5.25°	5.25°
3	900	6.55°	6.5°
4	450	7.8°	8.1°
5	250	8.5°	8.5°

¹⁾ Trans. chem. soc. 63, 1130 [1893].

Wie man sieht, stimmen die berechneten Werthe mit den von Rogers beobachteten im Allgemeinen ganz vorzüglich überein. Nur bei der vierten Operation ist die Abweichung etwas grösser als zu erwarten war.

Diese Betrachtung gestattet nun ein Urtheil darüber, was die Le Bel'sche Methode in Rogers' Modification überhaupt zu leisten im Stande ist. Hätte Rogers seinen Alkohol weiter verarbeitet, so würde er, um 99-procentigen activen Alkohol zu erzielen, von den 250 ccm seines Endproductes noch 220 in Chlorid haben verwandeln müssen, sodass er dann aus 16.2 Litern des Ausgangsmaterials 30 ccm annähernd reinen activen Alkohols erhalten hätte. Dem scheint das Ergebniss eines von Rogers ausgeführten Versuches entgegenzustehen. Der Autor behandelte einen Theil seines stärkst-activen Alkohols nochmals mit Salzsäure, beobachtete aber keine weitere Zunahme des Drehungsvermögens am zurückgewonnenen Alkohol. Diese Angabe ist nur dadurch zu erklären, dass das Drehungsvermögen eines so hochprocentigen activen Alkohols, wie sich aus der Formel ergibt, so langsam bei Fortführung der Salzsäurebehandlung steigt, dass Rogers die geringe Zunahme übersehen hat.

Wenn man aus den oben angeführten Zahlenangaben Le Bel's das Verhältniss der Esterbildungsgeschwindigkeiten der beiden Amylalkohole berechnet, gelangt man zu einem wesentlich anderen Werth. Le Bel erhielt aus 10 Theilen Amylalkohol ($\alpha_D = -1.94^\circ$, $l = 1$) 1 Theil Amylalkohol vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -4.53^\circ$ ($l = 1$). Daraus berechnet sich $c = 0.3115$. Vorausgesetzt, dass sich die Angaben Le Bel's wirklich auf Natriumlicht beziehen, so müsste man folgern, dass unter den von Le Bel beobachteten Versuchsbedingungen — Einleiten von Chlorwasserstoff in siedenden Alkohol bei gewöhnlichem Druck — das Verhältniss der Reaktionsgeschwindigkeiten erheblich günstiger für die Anreicherung des activen Alkohols ist als unter den Rogers eingehaltenen Verhältnissen. Theoretische Bedenken würden dem nicht im Wege stehen.

Ob man nach dem Le Bel'schen Verfahren bisher activen Amylalkohol in einer Reinheit von 85 pCt. oder 95 pCt. hergestellt hat, ist eine Frage von untergeordneter Bedeutung. Jedenfalls würde man im Stande sein, auf diesem Wege den Alkohol in beliebiger Reinheit darzustellen, andererseits aber könnte die Ausbeute an reinem Alkohol nur sehr gering sein. Sehr wohl geeignet hingegen ist das Verfahren, um aus einem schwach-activen Amylalkohol des Handels ein stärker drehendes Product bis zu einem Gehalt von 60 oder 80 pCt. activen Alkohols zu gewinnen.

Wenn wir uns nun weiter fragen, weshalb die Pasteur'sche Methode zur Trennung der beiden Amylalkohole bisher kein völlig befriedigendes Ergebniss gehabt hat, so bietet auch zur Beantwortung

dieser Frage das bereits in der Literatur vorliegende Beobachtungsmaterial ausreichende Anhaltspunkte.

Zwei krystallisirte Verbindungen aus einem Gemisch durch Umkrystallisiren so zu trennen, dass der im Ueberschuss vorhandene Bestandtheil rein herauskommt, ist im Allgemeinen eine einfache Operation. Die einzige Bedingung ist, dass das Mischungsverhältniss nicht gerade demjenigen des eutektischen Punktes der Löslichkeitscurve entspricht. Wenn nun einem Experimentator wie Pasteur und vielen anderen Autoren, welche sich mit dem gleichen Problem befassten, die Trennung der Baryumsalze der beiden Amylschwefelsäuren nur sehr schwer und unvollkommen gelang, so muss ein besonderer Grund dafür vorgelegen haben. Die Löslichkeitscurve dieser beiden Salze hat nämlich offenbar gar keinen eutektischen Punkt. Die Salze krystallisiren in Mischkrystallen. Diese Vermuthung wird durch die Beobachtung Pasteur's bestärkt, dass die beiden von ihm als Endproducte 15—20-maligen Krystallisirens erhaltenen Salze gleiche Krystallformen zeigten. Sie wird zur Gewissheit, wenn man eine Untersuchung Balbiano's¹⁾ über die Trennung der beiden amylschwefelsauren Baryumsalze näher in's Auge fasst. Der Autor hat die Löslichkeit des nach jedesmaligem Umkrystallisiren abgeschiedenen Salzgemenges bestimmt und beobachtete eine beständige Abnahme der Löslichkeit, bis diese nach 20-maliger Krystallisation constant wurde. Dann erst lag ein einheitliches Salz, das inactive Isoamylsulfat vor. Die Eigenschaften des Salzgemenges ändern sich also beim Umkrystallisiren nicht sprunghaft, sondern allmählich, und das ist nur durch die Annahme von Mischkrystallen zu erklären.

Nun muss man, um Mischkrystalle durch Umkrystallisiren zu trennen, nach ganz anderen Principien verfahren wie bei der Trennung von anderen krystallisirten Körpern. Die Theorie dieses Gegenstandes ist besonders von Bakhuis Roozeboom²⁾ an der Hand der Phasenlehre sehr eingehend behandelt worden. Es erübrigt sich daher an dieser Stelle darauf näher einzugehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass man bei einem dem Verfahren der fractionirten Destillation nachgebildeten Krystallisationsverfahren eine beliebig vollständige Trennung der Baryumsalze der beiden Amylschwefelsäuren erzielen kann. Diese Frage soll experimentell geprüft werden. Zuvor aber erschien es angezeigt, zu versuchen, ob man auf anderem Wege vielleicht bequemer die Trennung der beiden Amylalkohole bewirken könne. Die bisherigen Ergebnisse dieser Versuche, welche ich gemeinsam mit Hrn. Alex. Mc Kenzie angestellt habe, sind in der nachfolgenden Abhandlung beschrieben.

¹⁾ Gaz. chim. 6, 221 [1876]. ²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 8, 504 [1891].

73. W. Marckwald und Alex. Mc Kenzie:

Ueber die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles. II¹⁾.

(Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 28. Januar von Hrn. W. Marckwald.)

Dem Pasteur'schen Verfahren zur Trennung der Amylalkohole liegt die Idee zu Grunde, das Gemisch der Alkohole in krystallisirte Derivate überzuführen, diese durch Umlösen zu trennen und aus den Spaltungsproducten die Alkohole zu regeneriren. Wenn die Durchführung dieser Idee in der von Pasteur gewählten Ausführungsform wegen der Isomorphie der beiden amylschwefelsauren Salze auf Schwierigkeiten stiess, so lag es nahe, nach anderen, krystallisirten Amylestern zu suchen, deren Trennung geringere Schwierigkeiten böte. Selbstverständlich kamen für diesen Zweck nur sehr leicht zugängliche Säuren in Betracht. Wir haben daher zunächst die Amylestersäuren einiger substituirtten Phtalsäuren untersucht. Das unerwartete Ergebniss dieser Versuche war, dass in allen von uns geprüften Fällen die entsprechenden Ester der beiden Amylalkohole Mischkrystalle bilden. Wir haben dies bei den Estersäuren der 3,6-Dichlorphtalsäure, der Tetrachlorphtalsäure²⁾, und je zwei isomeren Esterpaaren der 3-Nitrophtalsäure sicher feststellen können. Danach schien es nicht sehr aussichtsvoll, dass wir durch weiteres Variiren der Säuren zu einem günstigeren Resultate gelangen würden. Wir mussten uns daher entschliessen, den unbequemen Weg der Trennung der Mischkrystalle zu beschreiten. Wenn wir gleichwohl nicht die Pasteur'schen Salze zu trennen versuchten, sondern es vorzogen, vorläufig bei den Phtalsäurederivaten stehen zu bleiben, so bestimmte uns dazu ein ganz äusserlicher Grund. Die Estersäuren der Phtalsäurereihe sind unzersetzt schmelzbar; man kann also die fortschreitende Reinigung durch Schmelzpunktsbestimmung controlliren, während man bei den Pasteur'schen Salzen auf Löslichkeitsbestimmungen angewiesen ist. Da wir Hunderte von solchen Bestimmungen vornehmen mussten, eine genaue Schmelzpunktsbestimmung aber etwa ebensoviele Minuten in Anspruch nimmt wie die Löslichkeitsbestimmung Stunden, so leuchtet der Vortheil unserer Auswahl ein.

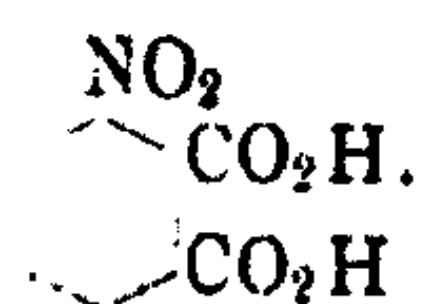
Es ist uns nun in der That gelungen, durch solche Estersäuren hindurchgehend den reinen activen Amylalkohol, wie auch den reinen Isoamylalkohol, darzustellen. Wir wollen im

¹⁾ Vergl. die vorstehende Abhandlung.

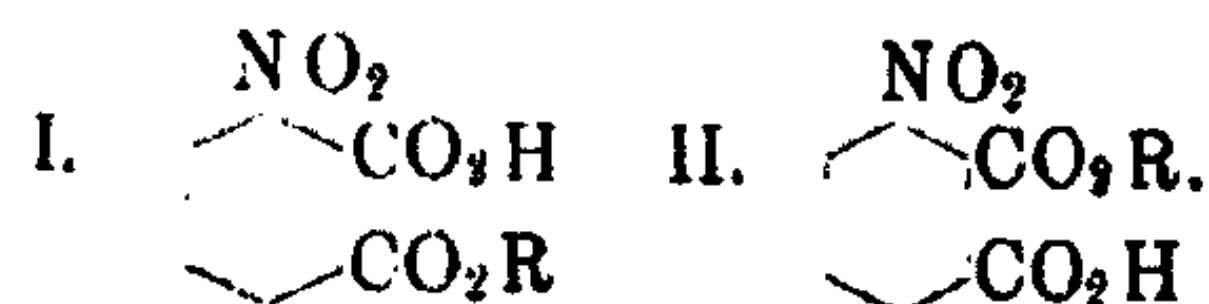
²⁾ Die Fabriques des produits chimiques zu Thann und Mülhausen haben uns reichliche Mengen dieser Säure für unsere Versuche zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank abstaten wollen.

Folgenden denjenigen Weg, der sich bisher am besten bewährt hat, näher beschreiben.

Die 3-Nitrophtalsäure



vermag zwei isomere Reihen von Ester Säuren zu bilden. Die Methyl-estersäuren, die sich von dieser Verbindung ableiten, sind erst ganz kürzlich von Wegscheider und Lipschitz¹⁾ beschrieben worden. Diese Autoren fanden, dass bei der Esterification mit Salzsäure oder Schwefelsäure gemäss der V. Meyer'schen Regel ausschliesslich die 1-Methylestersäure (Formel I) entsteht, bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid der Säure hingegen nur die isomere Estersäure (Formel II)



gebildet wird. Wir hatten schon lange vor dem Erscheinen dieser Abhandlung die analogen Reactionen mit dem Amylalkohol studirt, sind hier aber zu einem theilweise abweichenden Resultate gelangt. Wir fanden nämlich, dass in beiden Fällen auch die isomeren Ester, im ersteren Falle demgemäss auch noch der Neutralester, freilich in untergeordneter Menge, entstehen.

Dass bei den Phtalsäuren sogar weit erheblichere Abweichungen von der V. Meyer'schen Esterbildungsregel vorkommen, ist bekannt und schon von V. Meyer selbst auf intermediäre Anhydridbildung zurückgeführt worden.

Geht man vom Nitrophtalsäureanhydrid aus, so entsteht die 1-Amylestersäure als Nebenproduct immerhin in so reichlicher Menge, dass die Abscheidung des Hauptproductes dadurch erschwert wird. Deshalb zogen wir es vor, in erster Reihe die 1-Amylestersäuren zu bearbeiten. Reiner Amylalkohol des Handels wurde mit 3-Nitrophtalsäure nach der E. Fischer-Speier'schen Methode so verestert, dass 3 Theile Alkohol, 1 Theil Säure und 0.3 Theile concentrirter Schwefelsäure 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Dann wurde die Schwefelsäure bezw. Amylschwefelsäure durch Ausschütteln mit Wasser entfernt und der überschüssige Amylalkohol unter vermindertem Druck aus dem Wasserbade abdestillirt. Der in der Wärme flüssige Rückstand wurde mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff vermischt und zur Krystallisation einige Stunden stehen gelassen. Die durch Absaugen gewonnenen Krystalle wurden wiederholt aus Tetrachlorkohlenstoff,

¹⁾ Monatshefte für Chemie 21, 787 [1900].

dann aus Benzol umkristallisiert, bis sie scharf bei 95° schmolzen. Die Prüfung einer 12-procentigen Benzollösung im Polarisationsapparat ergab dann völlige Inaktivität. Dass reine 1-Isoamyl-3-nitrophthalestersäure vorlag, wurde durch eine Titration mit $\frac{1}{10}$ n.-Kalilauge bestätigt.

0.4650 g Säure verbrauchten bei der Titration 16.7 cem $\frac{1}{10}$ n.-Lauge; berechnet sind für $C_{13}H_{15}NO_6$ 16.6 cem.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aceton sehr leicht, in Benzol leicht, in Kohlenstofftetrachlorid in der Hitze leicht, in der Kälte schwer, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin auch in der Hitze schwer löslich. Der durch Verseifen mit Natronlauge daraus gewonnene Amylalkohol erwies sich im 2 dm-Rohr als völlig inactiv.

Um nunmehr zum reinen activen Amylalkohol zu gelangen, haben wir den Amylalkohol des Handels einer Vorbehandlung nach der Le Bel'schen Methode in Rogers' Modification unterworfen. Wir haben das Verfahren nur insofern abgeändert, als wir, anstatt den Alkohol mit concentrirter, wässriger Salzsäure zu mischen, ihn mit Chlorwasserstoffgas sättigten und dann mangels eines Autoclaven in Champagnerflaschen 3 Stunden auf 100° erhitzen. Das Reactionproduct wurde durch Schütteln mit Wasser von Salzsäure befreit und dann durch fractionirte Destillation das Amylchlorid vom unveresterten Alkohol getrennt. Durch zweimalige Wiederholung dieser Operation mit dem jedesmal zurückgewonnenen Alkohol gelangten wir zu einem Product, dessen Drehungswinkel $\alpha_D = -6^{\circ}$ ($l = 2$) betrug, während das Ausgangsmaterial $\alpha_D = -2.2^{\circ}$ ($l = 2$) zeigte. Die Ausbeute können wir leider nur ganz roh auf 7-8 pCt. angeben, weil gerade bei der letzten Operation, als die Gesamtausbeute auf 3 Flaschen vertheilt war, 2 Flaschen explodirten.

Wir sind dem Director der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Hrn. Dr. O. Antrick, zu grösstem Danke dafür verpflichtet, dass er in dem Laboratorium der Fabrik für uns ein grösseres Quantum stark activen Amylalkohols in der angegebenen Weise bereiten liess. Dadurch ist uns die Fortführung unserer Versuche wesentlich erleichtert worden.

Wir veresterten nun diesen Alkohol, dessen Drehungsvermögen $\alpha_D = -5.95^{\circ}$ ($l = 2$) betrug, mit 3-Nitrophthalsäure. Wir versuchten in diesem Falle mit einem geringeren Ueberschuss an Alkohol auszukommen, indessen empfiehlt es sich nicht, erheblich weniger als die $2\frac{1}{2}$ -fache Menge der angewandten Säure zu verwenden. Andernfalls verläuft die Esterification viel langsamer, und es entstehen dann beträchtliche Mengen von der isomeren Estersäure und von Neutral-ester, wodurch die Reinigung des Productes erschwert wird. Uebrigens wird ja der überschüssige Alkohol zurückgewonnen und kann

mit neuen Mengen der Säure verestert werden. Die Resultate eines quantitativ durchgeführten Versuches waren folgende:

290 g 3-Nitroptalsäure wurden mit 700 g Amylalkohol und 85 g concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt und nach Entfernen der Schwefelsäure durch Wasser der unveresterte Amylalkohol im Vacuum abdestillirt. Der Rückstand wurde mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff vermischt. Aus dieser Lösung schieden sich 224 g in Krystallen ab, die unscharf bei 100—104° schmolzen. Der Schmelzpunkt lag also höher als der der reinen, inactiven 1-Isoamyl-3-nitroptalestersäure. Die Schwefelkohlenstofflösung hinterliess einen Rückstand, welcher beim Verseifen Amylalkohol vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -5^\circ (l = 2)$ lieferte. Hier hatte sich also der inactive Alkohol angereichert und demgemäss musste in der Hauptkrystallisation ein an activem Bestandtheil reicheres Product vorliegen. Wenn man diesen Körper nun aus Benzol wiederholt umkrystallisirt, so steigt der Schmelzpunkt nicht sprunghaft, sondern ganz allmählich. Lässt man aus einer Lösung sich portionsweise Krystalle abcheiden, so fällt ebenso ganz allmählich mit jeder neuen Abscheidung der Schmelzpunkt. Demnach müssen hier Mischkrystalle vorliegen. Es wurde daher die Substanz in der Weise systematisch nach dem Princip der fractionirten Destillation umkrystallisirt, dass die Mutterlange des höher schmelzenden Productes stets zum Auflösen der nächst niedriger schmelzenden Krystalle verwendet wurde. Der Schmelzpunkt stieg beim Umkrystallisiren anfangs sehr beträchtlich um mehrere Grade, blieb aber immer unscharf. Später stieg der Schmelzpunkt nur noch langsam und wurde immer schärfer, bis er bei 113.5—114.5° fast scharf und constant wurde. Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden so angestellt, dass die Substanz im Capillarröhrchen an der Thermometerkugel im Glycerinbade unter Anwendung eines Rührers erhitzt wurde. In der Nähe des Schmelzpunktes durfte die Temperatur des Bades in der Minute höchstens um 1° steigen und als Beginn des Schmelzens wurde der Punkt angesehen, wo die ersten Anzeichen von Verflüssigung mit der Lupe beobachtet werden konnten, als Ende des Schmelzens das Verschwinden der letzten festen Partikelchen.

Die Befreiung eines Stoffes, der mit einem zweiten eine feste Lösung bildet, von diesem durch Umkrystallisiren verläuft asymptotisch wie die fractionirte Destillation. Man kann also theoretisch ebenso wenig hier wie da zu reiner Substanz gelangen. Wohl aber gelingt dies practisch in beiden Fällen, indem eben die Beimischung so gering wird, dass sie vernachlässigt werden kann. Dass wir bei diesem Punkte angelangt waren, als unsere Substanz den Schmp. 114° erreicht hatte, wird durch folgende Versuche bewiesen. Ein Theil der Krystalle wurde viermal aus Benzol so umkrystallisirt, dass im Ganzen

die Hälfte der Substanz in Lösung blieb. Der Schmelzpunkt war nach der letzten Krystallisation unverändert. Ein Theil der Substanz wurde in soviel warmem Benzol gelöst, dass sich nur etwa ein Sechstel beim Erkalten ausschied. Diese Krystalle schmolzen ein wenig schärfer, aber nicht merklich höher. Endlich wurde ein Theil der Krystalle in Benzol gelöst und die Lösung verdunsten gelassen. Nachdem sich ein Theil des Gelösten in Krystallen abgeschieden hatte, wurde die Lösung abgegossen und von Neuem stehen gelassen, bis sich einige Krystalle abgesetzt hatten. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation blieb schliesslich eine geringe Menge Lösung, welche nun den löslichsten Antheil enthalten musste. Sie wurde völlig abgedunstet und der Schmelzpunkt des Rückstandes untersucht. Er lag kaum merklich niedriger als der Schmelzpunkt der ersten Krystallisation.

Wir mussten demnach die reine active 1-Amyl-3-nitrophtalsäure in Händen haben. Während das Rohproduct keine gut ausgebildeten Krystalle geliefert hatte, war mit fortschreitender Reinigung die Krystallisationsfähigkeit immer mehr gestiegen, und schliesslich wurden prächtige, derbe, glasglänzende Krystalle erhalten. Die Löslichkeit hatte sich selbstverständlich fortgesetzt vermindert und betrug zum Schluss kaum ein Viertel der ursprünglichen Löslichkeit. Während nun der Schmelzpunkt sich nach der einen Seite erhöhte, musste andererseits der Schmelzpunkt des in den letzten Mutterlaugen verbliebenen Productes gesunken sein. Hier fiel der Schmelzpunkt anfangs sehr schnell, dann aber ebenfalls langsamer, wurde schärfer und scheint gegen 90° constant zu werden. Diese Angabe ist indessen noch nicht endgültig; darüber wird erst die Bestimmung der Schmelzpunktcurve sichere Auskunft geben.

Durch systematische Krystallisation gelang es, die 224 g Rohproduct so zu zerlegen, dass 78 g reine, hochschmelzende Verbindung erhalten wurden. Von dem Rest waren 115 g unter 95° schmelzendes Product und 20 g mittleres Product, dessen weitere Verurbeitung unlohnd schien. 11 g waren bei den vielfachen Operationen verloren worden.

Die active 1-Amyl-3-nitrophtalsäure ist in Alkohol und Aceton sehr leicht, in Benzol in der Kälte mässig, in der Hitze leicht, in Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte sehr schwer löslich.

0.1858 g Subst. : 0.3788 g CO_2 , 0.0946 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 55.52, H 5.34.

Gef. : 55.60, " 5.66.

Das Drehungsvermögen wurde in Acetonlösung bestimmt:

$l = 2$, $c = 10$, $\alpha_D^{17} = +1.3^{\circ}$, $[\alpha]_D^{17} = +6.5^{\circ}$.

Der Ester wird durch verdünnte Natronlauge in der Kälte schnell verseift. Der abgeschiedene Alkohol wurde mit Wasserdämpfen ab-

destillirt, über Pottasche getrocknet und destillirt. Er sott bei 128° , zeigte das specifische Gewicht $d_{4}^{20} = 0.816$ und das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_{D}^{20} = -5.90^{\circ}$. Die Rotationsdispersion ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

$t = 20^{\circ}, l = 2 \text{ dm}$			
Roth λ	$= 665.9 \mu\mu$	$\alpha = - 7^{\circ} 15'$	$[\alpha] = - 4.42^{\circ}$.
Gelb (Na)	$= 589.2 \mu\mu$	$\alpha = - 9^{\circ} 37'$	$[\alpha] = - 5.90^{\circ}$.
Grün λ	$= 532.0 \mu\mu$	$\alpha = - 12^{\circ} 9'$	$[\alpha] = - 7.44^{\circ}$.
Hellblau λ	$= 488.5 \mu\mu$	$\alpha = - 13^{\circ} 6'$	$[\alpha] = - 8.03^{\circ}$.
Dunkelblau λ	$= 448.2 \mu\mu$	$\alpha = - 19^{\circ} 12'$	$[\alpha] = - 11.76^{\circ}$.

Das Drehungsvermögen des reinen activen Amylalkohols konnte man mit einiger Annäherung im Voraus schätzen. Guye und Chavanne¹⁾ haben Amylalkohol vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 4.40^{\circ}$ zur Valeriansäure oxydirt und fanden deren Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +13.64^{\circ}$. Nun hat der eine von uns in Gemeinschaft mit O. Schütz²⁾ die synthetische Methyl-aethyl-essigsäure in die activen Componenten gespalten. Das Drehungsvermögen der reinen, activen Valeriansäure wurde zu $[\alpha]_D = 17.85^{\circ}$ bestimmt. Unter der Voraussetzung also, dass bei der Oxydation des Amylalkoholgemisches durch Guye und Chavanne keine Racemisirung eingetreten war, und dass ferner die erhaltenen Valeriansäuren in demselben Mischungsverhältniss resultirten, in welchem die Alkohole standen, ergab sich das Drehungsvermögen des reinen, activen Alkohols $[\alpha]_D = -5.77^{\circ}$.

Der optisch-active Amylalkohol unterscheidet sich vom Isoamylalkohol sehr charakteristisch durch den Geruch. Er reizt nicht zum Husten, die betäubende Wirkung scheint aber stärker zu sein. Für die Beurtheilung des Gehaltes eines Amylalkoholgemisches an activem Alkohol war es von Wichtigkeit festzustellen, ob sich aus dem Drehungsvermögen die Zusammensetzung nach der Mischungsregel berechnen lässt. Daher wurden Mischungen von activem und inactivem Amylalkohol im Verhältniss von 1:3, 1:1 und 3:1 hergestellt und das Drehungsvermögen geprüft. Es wurde völlig proportional dem Gehalt an activem Alkohol befunden.

Um die Zusammensetzung des bei 90° schmelzenden Gemisches der beiden Amylnitrophtalsäuren festzustellen, welches als äusserst leicht lösliches Endproduct der Krystallisation erhalten worden war, wurde ein Theil verseift. Das Drehungsvermögen des dadurch abgespaltenen Amylalkohols betrug $\alpha_D = -4.5^{\circ}$ ($l = 2$), entsprach also einem Gehalt von 46 pCt. an activem Alkohol.

¹⁾ Compt. rend. 116, 1455 [1893].

²⁾ Diese Berichte 29, 52 [1896]; vergl. auch H. J. Taverne, Rec. d. trav. chim. d. P.-B. 18, 187 [1894]; W. Marckwald, diese Berichte 32, 1089 [1899].

Die oben nur kurz skizzierte Gewinnung der reinen 1-Isoamyl-3-nitrophtalsäure haben wir noch nicht quantitativ verfolgt. Indessen machen es schon die im Vorstehenden mitgetheilten Daten unwahrscheinlich, dass die beiden 1-Amyl-3-nitrophtalsäuren in jedem Verhältniss feste Lösungen bilden. Die Schmelzkurve der Krystallgemische muss über diese Frage Auskunft geben und soll daher genau studirt werden.

Nachdem wir nunmehr die beiden Amylalkohole rein in Händen haben, hoffen wir, durch eine eingehende Untersuchung geeigneter Derivate einen bequemeren Weg zur Trennung der beiden Verbindungen aufzufinden. Es könnte übrigens vielleicht die Meinung entstehen, als ob durch unsere bisherigen Ergebnisse diese Aufgabe insofern nur unvollständig gelöst wäre, als wir zur Gewinnung des activen Amylalkohols von einem nach der Le Bel'schen Methode vorbehandelten Amylalkohol ausgegangen sind. Da nun diese Methode überhaupt keine Trennung, sondern nur eine ungleich schnelle Umwandlung der beiden Alkohole bewirkt, so wäre der Einwand berechtigt, wenn wir uns auf diesem Wege einen Alkohol beschafft hätten, welcher stärker activ war als derjenige, den man nach dem Pasteur'schen Verfahren sicher erhalten kann. Da aber dieses Verfahren mindestens die Gewinnung eines 75-procentigen, activen Alkohols gestattet — denn einen solchen hat Pasteur bereits dargestellt —, während wir von einem 62-procentigen Alkohol ausgegangen sind, so ist man also durch Combination der Pasteur'schen Methode mit der unseren zweifellos im Stande, die beiden Amylalkohole zu trennen.

Zum Schluss sei darauf hingewiesen, dass die zahllosen Amylalkoholderivate, welche in der Literatur beschrieben sind, Gemische darstellen. Insbesondere gilt dies für die nach Hunderten zählenden Derivate des »activen Amylalkohols«, welche durch die umfangreichen Untersuchungen von Guye, Walden, Frankland und vielen Anderen bekannt geworden sind. Nun ist die grosse Mehrzahl dieser Verbindungen aus 75–80-procentigem, activem Alkohol dargestellt worden. Man wird wenigstens durch Stichproben leicht controlliren können, ob man berechtigt ist, die Werthe des Drehungsvermögens jener Amylalkoholderivate nach der Mischungsregel für die reinen Verbindungen umzurechnen.

74. Paul Mayer: Ueber das Verhalten der *d*-Gluconsäure im Organismus.

[Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.]
(Eingegangen am 13. Februar.)

Seit der Entdeckung der Harnpentose durch E. Salkowski¹⁾ und deren Identificirung als racemische Arabinose durch C. Neuberg²⁾, sowie der Auffindung von Pentosen in den Nucleoproteiden, hat die Frage nach der Entstehung von Zuckern der Fünf-Kohlenstoffreihe ein besonderes Interesse für die Physiologie gewonnen.

Schon im Jahre 1893 hat A. Wohl³⁾ durch seine bekannte Abbaumethode mit Hilfe der Oxime einen Weg von den Hexosen zu den Pentosen gewiesen, der allerdings für die Erklärung der Vorgänge in der Natur nicht in Betracht kommen kann. Später eröffnete O. Ruff⁴⁾ durch sein Oxydationsabbaufahren einen neuen Weg, der die Bildung von Pentosen aus Hexosen in einer Weise zeigte, die nach der Ansicht des Autors geeignet ist, die Entstehung von Pentosen in der Natur zu deuten.

Bei Gelegenheit meiner Versuche über das Schicksal einiger Abbauproducte des Traubenzuckers im Organismus konnte ich nun feststellen, dass die *d*-Gluconsäure, welche bei der Oxydation mit Eisensalzen und Wasserstoffsuperoxyd *d*-Arabinose liefert, im Thierkörper in ganz anderer Weise oxydirt wird.

Salkowski⁵⁾ hat bereits gezeigt, dass Kaninchen 7 g per os verabreichter Gluconsäure vollkommen verbrennen und keine Pentose ausscheiden. Bringt man aber grössere Mengen Gluconsäure dem Thier subcutan bei, so entgeht ein Theil der Säure der totalen Oxydation und wird zur *d*-Zuckersäure oxydirt.

Versuch I.

Kaninchen von 2100 g erhält 15 g gluconsaures Natrium per os. Der innerhalb 24 Stunden gelassene Harn reagirt stark sauer, reducirt weder Fehling'sche noch ammoniakalische Silberlösung, ist optisch inactiv, gährt nicht und giebt keine Phenylhydrazinverbindung. Die Gluconsäure ist glatt verbrannt worden.

Versuch II.

Kaninchen von 2350 g erhält 15 g gluconsaures Natrium subcutan. Der in den nächsten 24 Stunden gesammelte Harn — 60 ccm —

¹⁾ E. Salkowski, Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1892, No. 19 u. 35.

²⁾ C. Neuberg, diese Berichte 33, 2243 [1900].

³⁾ A. Wohl, diese Berichte 26, 730 [1893].

⁴⁾ O. Ruff, diese Berichte 31, 1573 [1898].

⁵⁾ E. Salkowski, Zeitschr. f. phys. Chem. 27, S. 539.

reagirt stark sauer, reducirt stark ammoniakalische Silberlösung, aber nicht Fehling'sche Lösung; er gährt nicht und zeigt eine Rechtsdrehung von 1.2 pCt., auf Traubenzucker berechnet.

Aus dem Harn lässt sich durch 1½-stündiges Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin im Wasserbad eine Verbindung gewinnen, die sich nach ihrem Verhalten (positiver Ausfall der Bülow'schen Reaction; Schmelzpunkt von 211°) und nach der Analyse als das Doppelhydrazid der *d*-Zuckersäure erweist.

0.1410 g Sbst.: 0.2871 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 19.4 ccm N (14°, 762 mm).

C₁₈H₂₂O₆N₄. Ber. C 55.38, H 5.64, N 14.36.
Gef. » 55.53, » 5.60, » 14.22.

Die Ausbeute an Hydrazid betrug 1.541 g; nach der polarimetrischen Bestimmung hat das Thier 1.6 g Zuckersäure ausgeschieden.

Versuch III.

Kaninchen von 1950 g erhält subcutan 10 g gluconsaures Natrium. Es werden 120 ccm Harn entleert, der dieselben Eigenschaften wie in Versuch II zeigt, 0.8 pCt, auf Traubenzucker berechnet, nach rechts dreht und 1.268 g reines Hydrazid liefert, das mit dem oben beschriebenen identisch ist.

Versuch IV.

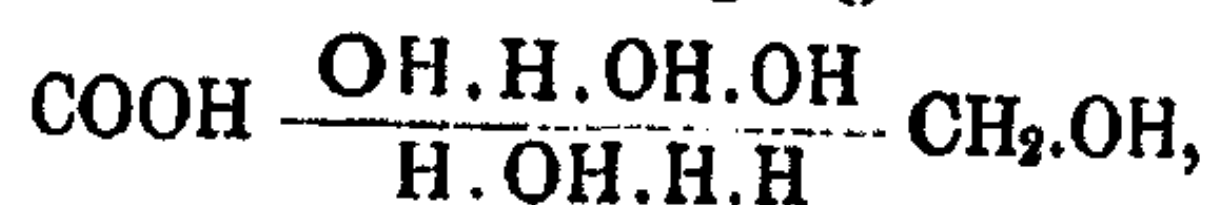
Kaninchen von 2430 g erhält subcutan 12 g freie Gluconsäure. Der entleerte Harn — 70 ccm — reagirt stark sauer und zeigt dieselben Eigenschaften wie in II und III. Rechtsdrehung von 1.6 pCt. Das gewonnene Hydrazid schmilzt bei 210° und erweist sich nach der Analyse als Doppelhydrazid der *d*-Zuckersäure.

0.1724 g Sbst.: 22 ccm N (17°, 747 mm).

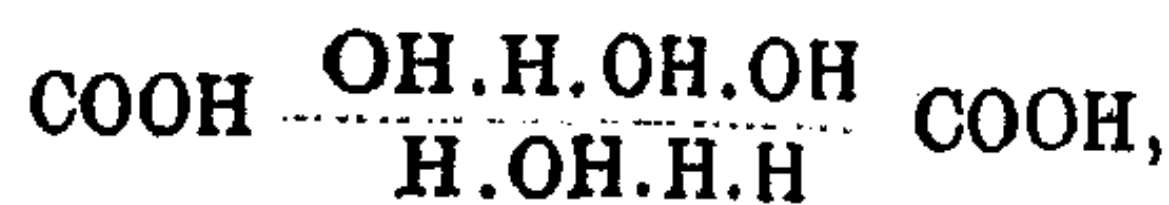
C₁₈H₂₂O₆N₄. Ber. N 14.36. Gef. N 14.56.

In keinem Falle konnten Pentosen im Harn nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Thierkörper jedenfalls keine Neigung besitzt, Monocarbonsäuren der Aldoheptosen durch Oxydation an dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom in Pentosen zu verwandeln, dass vielmehr die Oxydation die primäre Alkoholgruppe angreift, wie der Uebergang von *d*-Gluconsäure,



in *d*-Zuckersäure,



zeigt.

Dieses Resultat ist um so bemerkenswerther, als die der *d*-Zuckersäure so nahe stehende Glucuronsäure im thierischen Organismus, wie ich feststellen konnte, nicht zur Zuckersäure oxydirt wird.

Ueber diese, sowie die obigen Versuche soll ausführlich an anderer Stelle berichtet werden.

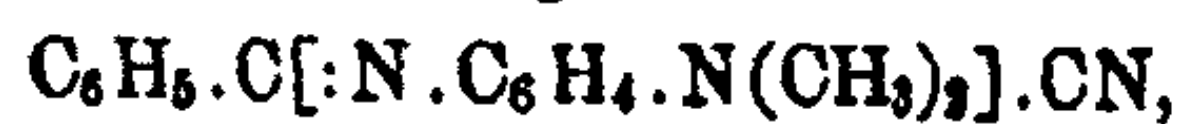
75. Franz Sachs: Ueber die Darstellung von Anilen der Säurecyanide.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die Darstellung von Anilen der Constitution $R.C(:N.C_6H_5).CN$ aus den entsprechenden Säurecyaniden $R.CO.CN$ ist durch Erhitzen mit Anilin nicht ausführbar, da sich die Säurecyanide dem Anilin gegenüber wie Säurechloride verhalten und demnach als Reactionsproducte nur Anilide $R.CO.NH.C_6H_5$ erhalten werden.

In meinen früheren Mittheilungen über die Condensation von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten¹⁾ habe ich bereits mehrere Körper beschrieben, welche Anile von Säurecyaniden darstellen. Diese Condensation geht in der Weise vor sich, dass aus $.CH_2.$ und $.NO$ unter Wasseraustritt die Azomethingruppe $.C:N.$ entsteht, welche ihrerseits durch Mineralsäuren wieder unter Wasseraufnahme in $.CO.$ und $.NH_2$ gespalten wird. Durch derartige Synthesen waren aus Nitroso-Monoalphyl- resp. -Dialphyl-Anilinen und Methylenderivaten, welche den Rest $.CH_2.CN$ enthielten, Condensationsproducte entstanden, die man auch als Derivate der Säurecyanide $.CO.CN$ auffassen kann. So erhielt ich aus Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid die Verbindung



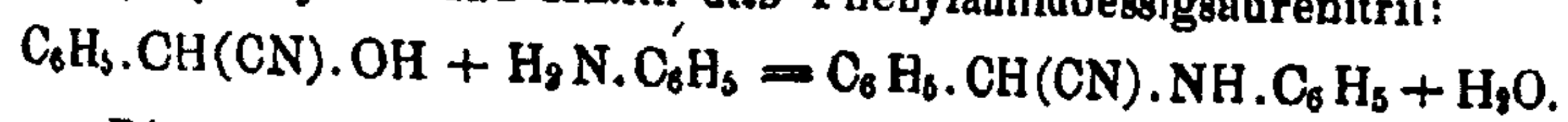
welche durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Dimethylphenylendiamin und Benzoylcyanid zerlegt wird. Analoge Condensationsproducte wurden aus Cyanessigester $CO_2R.CH_2.CN$, Cyanacetamid, $NH_2.CO.CH_2.CN$, und Malonitril, $CN.CH_2.CN$, erhalten. In diesen Verbindungen war jedoch das *p*-ständige Wasserstoffatom des Phenyls im Anilinrest substituirt. Ersatz des Nitrosodialphylanilins durch Nitrosobenzol musste zu den entsprechenden Anilinderivaten selbst führen. Dies ist in der That gelungen. Da jedoch bei dieser

¹⁾ P. Ehrlich, F. Sachs, diese Berichte 32, 2341 [1899]; F. Sachs, diese Berichte 33, 959 [1900]; F. Sachs, E. Bry, diese Berichte 34, 120 [1901].

Condensation sich leicht Nebenproducte in grosser Zahl und Menge bilden, lässt die Ausbeute oft zu wünschen übrig, wenn man nicht bestimmte Bedingungen einhält. Ich suchte daher, diese Anile noch auf einem anderen Wege zu erhalten.

Die Reduction der oben erwähnten Condensationsproducte aus Nitrosodialphylanilin und Methylenderivaten war mir bisher nicht gelungen, da bei den gewählten Versuchsbedingungen entweder das Molekül ganz zersprengt wurde, oder doch Theile, wie die Cyan-Gruppe, aus ihm entfernt wurden. Ich habe nunmehr gefunden, dass in neutraler Lösung sich alle bisher von mir beschriebenen Azomethinverbindungen leicht reduciren lassen. Ich wählte als Reduktionsmittel Zinkstaub und Chlorammonium oder Chlorcalcium, welche ich auf die alkoholische oder acetonische Lösung der Farbstoffe einwirken liess. Hierbei werden die Condensationsproducte in der Wärme meist sofort, sonst nach kurzem Kochen, entfärbt. Die Isolirung der entstehenden Reduktionsproducte ist indessen mit grossen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, da dieselben sich durch eine hohe Empfindlichkeit gegen Sauerstoff auszeichnen, die um so grösser ist, je saurer die mit der Nitrosogruppe in Reaction getretene Methylengruppe durch benachbarte negative Radicale war. Die experimentellen Angaben über die Reduction werden daher erst später mitgetheilt werden.

Andererseits kann man die Verbindungen, welche Tiemann und Piest¹⁾ beschrieben haben, als Reduktionsproducte von Azomethinen auffassen. Diese Autoren erhielten nämlich durch Erhitzen von Benzaldehydevanhydrin und Anilin das Phenylanilidoessigsäurenitril:



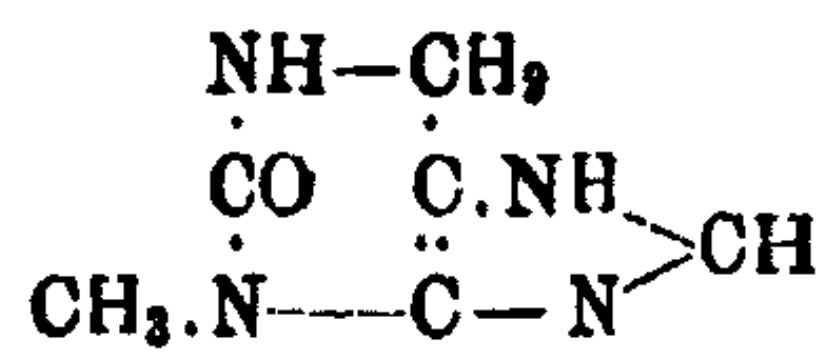
Dieses Nitril lässt sich nun, wie ich feststellen konnte, in der That leicht zu der um zwei Wasserstoffatome ärmeren Verbindung oxydiren. Noch leichter, schon beim Durchleiten von Luft, geht die Oxydation vor sich, wenn man anstatt des Anilins das Dimethyl-*p*-phenylendiamin anwendet. Das hierbei entstehende Oxydationsproduct $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C(CN):N.C}_6\text{H}_4\text{.N(CH}_3)_2$ erwies sich identisch mit dem aus Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid erhaltenen Condensationsproduct.

Damit war ein zweiter Weg zur Darstellung von Anilen der Säurecyanide gegeben. Man stellt das Cyanhydrin eines Aldehydes dar, condensirt dieses mit Anilin oder einem anderen aromatischen Amin und oxydirt die entstehende Verbindung. Es hat sich indessen gezeigt, dass diese Oxydation, wenigstens unter den bisher angewendeten Versuchsbedingungen, nicht immer durchführbar ist. Es scheint vielmehr hier eine bestimmte Gesetzmässigkeit vorzuliegen, indem nur

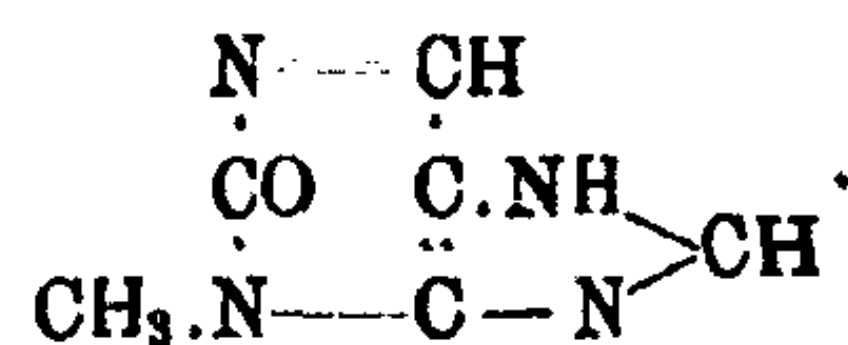
¹⁾ Diese Berichte 15, 2028 [1882].

diejenigen Verbindungen mit der Gruppierung .CH.NH. im Molekül sich zur Azomethinverbindung mit der Gruppe .C:N. oxydiren lassen, in denen die Wasserstoffatome durch benachbarte negative Radicale beweglicher gemacht worden sind, und zwar gelingt die Oxydation um so leichter, je negativer diese Radicale sind¹⁾, wie dies aus der oben angeführten Thatsache der grossen Empfindlichkeit der Reductionsproducte der Azomethinverbindungen gegen Sauerstoff hervorgeht. Andererseits ist die Oxydation z. B. bei der Verbindung aus Acetaldehydcyanhydrin und Anilin $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{CN}).\text{NH.C}_6\text{H}_5$ und der entsprechenden Chloralverbindung $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{CN}).\text{NH.C}_6\text{H}_5$ bisher nicht gelungen, während sie, wie gezeigt, beim Ersatz des Methyls durch das sauerere Phenyl im Benzaldehydderivat leicht ausführbar ist.

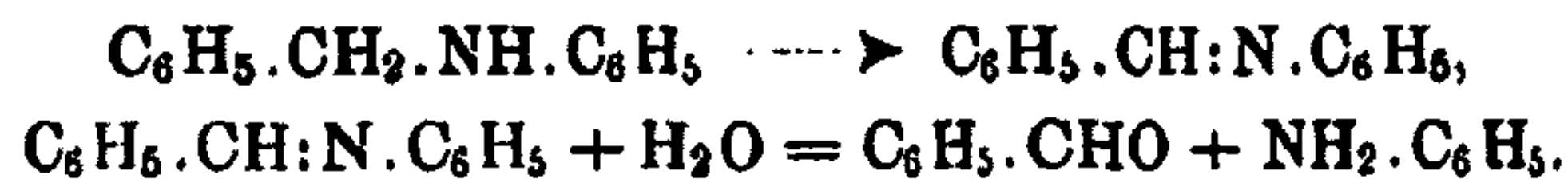
Auch in der Literatur finden sich Beispiele solcher Oxydationen. So erhält Tafel²⁾ durch Oxydation von



die Verbindung



Hier wirken als saure Gruppen CO und C:C (vergl. Henrich)³⁾. Dann gründet sich ein von den Höchster Farbwerken in zahlreichen Patenten⁴⁾ beschriebenes Verfahren zur Darstellung von Aldehyden auf eine Oxydation der Gruppe $>\text{CH}_2.\text{NH.}$ zu $>\text{CH:N.}$ und Spaltung dieser Anilverbindung in Aldehyd und Amin:



Hier wirken als negative Radicale die beiden Phenylgruppen, deren Stärke noch durch eingeführte Nitro- oder Sulfo-Gruppen erhöht wird. (Nach dem Patente 93539 geben Verbindungen, bei welchen bei der Herstellung der Benzylverbindungen anstatt des Anilins Anilinsulfosäuren verwendet wurden, bessere Resultate.)

Noch in einer zweiten Gruppe von Verbindungen ist eine leichte Oxydation von $\text{.CH}_2.\text{NH.}$ zu .CH:N. beobachtet worden; nämlich bei solchen, welche an den Stickstoff eine zweite Amidogruppe gebunden

¹⁾ Diese Berichte 33, 961 [1900] und Henrich, über die negative Natur negativer Radicale. Habilitationsschrift, Erlangen 1900.

²⁾ Diese Berichte 33, 3369 [1900]. ³⁾ Diese Berichte 31, 2103 [1898].

⁴⁾ D. R.-P. 91503, 92084, 93539, 97948, 98847, 99542, 104230, 109606, 109581, 110173.

enthalten. So geht z. B. nach Wohl und Oesterlin¹⁾ Benzylhydrazin, $C_6H_5.CH_2.NH.NH_2$, leicht in Benzalhydrazon, $C_6H_5.CH:N.NH_2$, über. Ferner beschreiben Thiele und Bailey²⁾ eine ähnliche Oxydation:

$NH_2.CO.NH.NH.CH(CN).CH_3$ giebt bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat in der Kälte $NH_2.CO.NH.N:C(CN).CH_3$. Thiele und Bailey nehmen hier an, dass zunächst durch Oxydation der Hydrazogruppe $NH.NH$ zur Azogruppe ein Zwischenproduct



entsteht, welches sich in die stabilere Form eines Semicarbazons umlagert. Eine ähnliche Erklärung könnte man auch bei der Wohl-Oesterlin'schen Verbindung annehmen.

Für die Oxydation galt es, eine Methode zu finden, bei der man in Wasser unlösliche Verbindungen auch in der Wärme schnell und in guter Ausbeute oxydiren konnte. Nach einigen Versuchen fand ich, dass es am geeignetsten sei, in Acetonlösung zu arbeiten. Ich stellte ferner die interessante und scheinbar allgemein unbekanntete Thatsache fest, dass sich Kaliumpermanganat in Aceton ziemlich leicht (bei 20° ca. 2.4 pCt., bei 40° ca. 4 pCt.) auflöst und es auch beim Sieden nicht merklich angreift. Mit einer Ausnahme ist dies nirgends erwähnt, so steht eine diesbezügliche Bemerkung weder in anorganischen Lehrbüchern, wie V. v. Richter, Krafft, Erdmann, noch in Handbüchern, wie Dammer, Ladenburg u. s. w. Nur in Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie³⁾ ist angeführt, dass nach den Untersuchungen von Pean de Saint-Gilles⁴⁾ Aceton Kaliumpermanganat auflöst und nicht von ihm angegriffen wird. Diese Bemerkung scheint aber überall übersehen worden zu sein. So ist auch unter einer grossen Zahl von Lösungsversuchen anorganischer Salze in Aceton, die St. v. Laszynski⁵⁾ gemacht hat, Kaliumpermanganat nicht enthalten. Die Oxydation geht in Acetonlösung glatt von statten, Braunstein scheidet sich ab, man filtrirt von diesem ab und verdampft das Aceton oder füllt mit Wasser, um das Oxydationsproduct so gut wie rein zu erhalten. Eine ähnliche Oxydation, bei der die zu oxydierenden Substanzen ebenfalls in Aceton gelöst werden, aber mit wässrigen Lösungen von Manganaten oder Permanganaten behandelt werden, ist im D. R.-P. 92084 der Höchster Farbwerke beschrieben.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2740 [1900]. ²⁾ Ann. d. Chem. 303, 77.

³⁾ 1897, II, 2, S. 513.

⁴⁾ Ann. d. Chem. (3) 55, 374 [1858]; Jahresbericht 1858, 58.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 2235 [1894]; cfr. auch Chem. Centralbl. 1892, II, 158.

Auch in Pyridin ist Kaliumpermanganat löslich und wird beim Erhitzen bis zum Siedepunkt nicht reducirt, hingegen scheidet sich aus seiner Lösung in Essigester beim Erwärmen bald Braunstein ab; in Chloroform, Ligroin, Benzol u. s. w. ist Kaliumpermanganat unlöslich.

Kurz erwähnen will ich noch die interessante Thatsache, dass Entfärbung von Kaliumpermanganat-Lösung, welche sonst als eines der besten Reagentien für das Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gilt, hier bei der Herstellung der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff auftritt. Man hat hier mithin ein schönes Beispiel für die grundsätzliche Verschiedenheit der doppelten Bindungen C:C und C:N.

Experimenteller Theil.

I. Condensationen von Nitrosoarylen mit Benzoylcyanid.

[Als vierte Mittheilung über die Condensation von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten.]

(In Gemeinschaft mit Herrn Eduard Bry.)

Im Folgenden beschreiben wir einige Verbindungen, die wir durch Condensation von Benzoylcyanid 1. mit Nitrosobenzol, 2. mit *p*-Nitrosotoluol, 3. mit *o*-Nitrosotoluol und 4. von Nitrobenzoylcyanid mit Nitrosobenzol erhalten haben. Während die in den Fällen 3 und 4 erhaltenen Producte die erwartete Zusammensetzung besaßen, d. h. aus den Componenten durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden waren, gaben die Beispiele 1 und 2 Analysenzahlen, die auf Verbindungen, welche wasserreicher sind, hindeuteten, und zwar betrug der Wasserüberschuss im Falle 1 $\frac{3}{4}$ Mol. Wasser, im Falle 2 $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser. Da die Analysenzahlen einigermassen unter einander übereinstimmten, nahmen wir an, dass einheitliche Körper vorlagen. Mehrere Molekulargewichtsbestimmungen schlossen ein höheres Molekulargewicht und damit eine Condensation von 1 Mol. Benzoylcyanid mit 2 Mol. Nitrosoaryl aus. Ferner trat beim Erhitzen mit Mineralsäuren Benzoylcyanid auf, wenn auch nicht in der erwarteten Menge.

Nachdem Hr. Bry das Universitätslaboratorium verlassen hatte, wurden auf anderem Wege (siehe unten) Verbindungen dargestellt, welche mit diesem identisch sein sollten. Dabei ergab sich nun, dass die nach der zweiten Methode dargestellten Körper rein waren und andere Schmelzpunkte besaßen. Der grössere Wassergehalt der von uns dargestellten Verbindungen dürfte wohl auf eine partielle Verseifung der Cyangruppe zur Säureamidgruppe zurückzuführen sein — ein Punkt, der noch durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden soll.

1. Nitrosobenzol und Benzylecyanid, Phenyl- μ -cyan-azomethinphenyl, Anil des Benzoylcyanides,
 $C_6H_5 \cdot C(CN) : N \cdot C_6H_5$.

4.28 g Nitrosobenzol wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und 4.6 g Benzylecyanid hinzugegeben. Darauf wurden in der Hitze 4 ccm 20-procentiger Sodalösung hinzugefügt. Die Condensation ging alsdann ohne weiteres Erwärmen beim Umschütteln vor sich, indem die Farbe der grünen Lösung in braunroth umschlug. Beim Erkalten krystallisirten hellgelbe Nadelchen aus, welche, aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt, bei 135° schmolzen. Die Verbindung ist löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin, Petroläther, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Zur Analyse wurde das Präparat, wie es durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten worden war, Schmp. 135° , verwendet. Die Zahlen stimmten jedoch nicht auf das erwartete Condensationsproduct, sondern wiesen auf eine Verbindung hin, die $\frac{3}{4}$ Mol. Wasser mehr enthielt.

0.1725 g Sbst.: 0.4869 g CO_2 , 0.0756 g H_2O . — 0.1439 g Sbst.: 0.4046 g CO_2 , 0.0614 g H_2O . — 0.2015 g Sbst.: 0.5652 g CO_2 , 0.0857 g H_2O . — 0.2905 g Sbst.: 32,8 ccm N (20° , 761 mm); — 0.2041 g Sbst.: 22.5 ccm N (20° , 754 mm); — 0.1856 g Sbst.: 20.2 ccm N (20° , 760 mm).

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 81.55, H 4.85, N 13.59.

$C_{14}H_{10}N_2 + \frac{3}{4}H_2O$.

Ber. C 76.58, H 5.24, N 12.75.

Gef. ν 76.94, 76.70, 76.50, μ 4.90, 4.78, 4.76, μ 12.99, 12.57, 12.51.

Molekulargewichtsbestimmungen I und II nach Landsberger, III kryoskopisch.

I. 0.2309 g Sbst. in 14.22 g Benzol: 0.210° ; II. 0.3737 g Sbst. in 12.52 g Benzol: 0.337° ; III. 0.2238 g Sbst. in 17.02 g Benzol: 0.320° .

$C_{14}H_{10}N_2$. Ber. 206. Gef. 206, 236, 205.

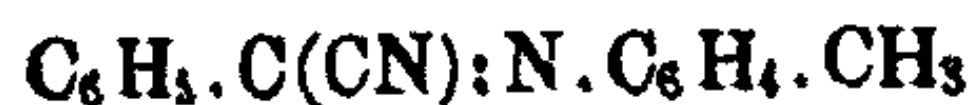
Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

0.5 g des eben beschriebenen Condensationsproductes wurden in 5 ccm concentrirter Schwefelsäure in der Kälte aufgelöst und die erhaltene gelbbraune Lösung in 200 g Wasser gegossen, nach Wiederholung der gleichen Operation erhielten wir sehr kleine weisse Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 141° schmolzen; Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, dass ein Anil des Benzoylcyanides + $1 H_2O$ vorlag. Unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure ist also, ebenso wie aus Benzylecyanid Phenylacetamid entsteht, auch hier das entsprechende Säureamid entstanden. Die Verbindung ist demnach das Anil des Amides der Benzoylameisensäure $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$.

0.1845 g Sbst.: 0.5098 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 761 mm). — 0.1584 g Sbst. in 12.44 g Benzol: 0.163° Siedepunkterhöhung (nach Landsberger).

C₁₄H₁₂NO₂. Ber. C 75.00, N 5.35, H 12.50, Mol.-Gew. 224.
Gef. » 75.37, » 4.63, » 12.36, » » 209.

2. *p*-Nitrosotoluol und Benzylcyanid, *p*-Tolil des Benzoylcyanids, 4-Methylphenyl- μ -cyan-azomethinphenyl,



Zur Condensation wurden 4.5 g *p*-Nitrosotoluol mit 4.5 g Benzylcyanid in 20 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und mit 2 ccm 2-procentiger Sodalösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen trat der charakteristische Farbumschlag ein; beim Erkalten schied sich ein gelbbraunes Oel aus, welches bei längerem Stehen zu centimeterlangen, gelben Nadeln erstarrte. Mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallirt, schmolzen sie bei 93–94°. Auch hier wurden unrichtige Analysen erhalten, da der später dargestellte reine Körper erst bei 96° schmilzt.

0.1961 g Sbst.: 0.5766 g CO₂, 0.0953 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 17.6 ccm N (22°, 766 mm).

C₁₅H₁₂N₂. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.78.

C₁₅H₁₂N₂ + 1/4 H₂O. Ber. C 80.18, H 5.57, N 12.47.
Gef. » 80.20, » 5.44, » 12.10.

3. *o*-Nitrosotoluol und Benzylcyanid, 2-Methylphenyl- μ -cyan-Azomethinphenyl,



Die in der gleichen Weise dargestellte Verbindung wurde in diesem Falle wasserfrei erhalten und gab stimmende Zahlen. Gelbe Nadeln aus 95-procentigem Alkohol, Schmp. 85°.

0.1615 g Sbst.: 0.4831 g CO₂, 0.0791 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 17 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₅H₁₂N₂. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.78,

Gef. » 81.30, » 5.47, » 12.72.

4. Nitrosobenzol und *p*-Nitrobenzylcyanid, Phenyl- μ -cyan-azomethin-4'-Nitrophenyl,



Dieser Körper entsteht beim Erwärmen einer Lösung von 2.14 g Nitrosobenzol in 30 ccm Alkohol bis zum Sieden und Hinzufügen von 3.2 g *p*-Nitrobenzylcyanid in 20 ccm Alkohol und 1 ccm gesättigter wässriger Sodalösung, unter heftigem Aufschäumen. Beim Erkalten fällt eine gelbbraune Substanz aus, welche abfiltrirt und mit 50-procentigem Alkohol nachgewaschen wird. Aus 95-procentigem

Alkohol krystallisirt sie in hellgelben Rhomben vom Schmp. 130°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser.

0.1890 g Sbst.: 20 ccm N(21°, 761 mm). — 0.2805 g Sbst.: 0.5635 g CO₂, 0.0777 g H₂O.

C₁₄H₉O₂N₃. Ber. C 66.93, H 3.58, N 16.73,
Gef. » 66.70, » 3.77, » 16.48.

In derselben Weise bilden sich aus *p*- oder *o*-Nitrosotoluol mit Nitrobenzylcyanid Condensationsproducte, welche orangefarbene Prismen darstellen und beide bei 121—122° schmelzen.

II. Ueber die Oxydation von Phenylanilidoacetonitril und seinen Homologen.

(In Gemeinschaft mit Hrn. C. Meredith Whittaker.)

Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton.

Die Oxydation wurde in den folgenden Fällen stets mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 125 ccm Aceton vorgenommen. Um das Aceton möglichst von oxydablen Substanzen zu befreien, destillirt man es mehrere Male über Kaliumpermanganat und trocknet es dann mit Kaliumcarbonat. Dieses Aceton nimmt dann bei 1-stündigem Schütteln 2.4 g Kaliumpermanganat auf 100 g bei 20° auf, bei 40° steigt die Menge des gelösten Permanganates auf 4 g, während die siedende Lösung noch mehr zu lösen vermag. Man kann mit einer solchen Lösung, die sich in der Kälte sehr gut hält, auch beim Siedepunkt des Acetons oxydiren, wenn man die Oxydation innerhalb einer Stunde beendet, nach dieser Zeit wird auch das Aceton spurenweise vom Permanganat angegriffen.

Anil des Benzoylcyanids C₆H₅.C(CN):N.C₆H₅.

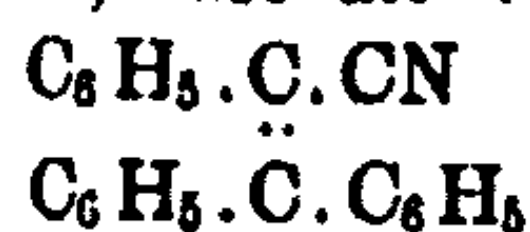
Das durch Condensation von Benzaldehydcyanhydrin und Anilin nebst etwas Alkohol (Erhitzen bei 100° nach Tiemann-Piest¹⁾) erhaltene Phenylanilidoacetonitril wurde in Aceton gelöst und eine 1-procentige Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton allmählich in die siedende Lösung unter Rückflusskühlung eingetropft. Nachdem dauernde Röthung eingetreten war, versetzt man mit wenigen Tropfen schwefliger Säure, um den Ueberschuss von Permanganat zu entfernen und dampft das Aceton ab, nachdem man vom Braunstein abfiltrirt hat. Den Verdampfungsrückstand nimmt man mit Alkohol auf, setzt Wasser bis zur Trübung zu und krystallisirt die sich ausscheidenden sechsseitigen Blättchen mehrere Male aus verdünntem Alkohol um. Gelbe Blätter Schmp. 72°. Nach der Analyse liegt hier

¹⁾ Diese Berichte 15, 2028 [1882].

das reine Anil des Benzoylcyanids vor: Diese Verbindung verhält sich jedoch gegen concentrirte Schwefelsäure anders als die durch Condensation von Benzylcyanid mit Nitrosobenzol erhaltene. Während sich diese sehr leicht in das Säureamid verwandeln lässt (siehe oben), findet hier die Verseifung überhaupt nicht statt. Giesst man die Lösung des Anils in concentrirter Schwefelsäure auf Eis, so fällt die angewandte Substanz quantitativ und unverändert wieder aus. Giesst man in Wasser, sodass Erwärmung stattfindet, so tritt Spaltung in Benzoylcyanid und Anilin ein. Möglicherweise liegen hier zwei isomere Verbindungen (Syn- und Anti-Form) vor. Solche sind leicht denkbar: $C_6H_5.C.CN$ und $C_6H_5.C.CN$



Von diesen müsste sich die erste leicht verseifen lassen, während bei der zweiten sterische Verhinderung eintreten kann. Ein Fall von solcher sterischer Hinderung ist von Heyl und V. Meyer¹⁾ beschrieben worden; sie fanden, dass die Verseifung des Nitrils



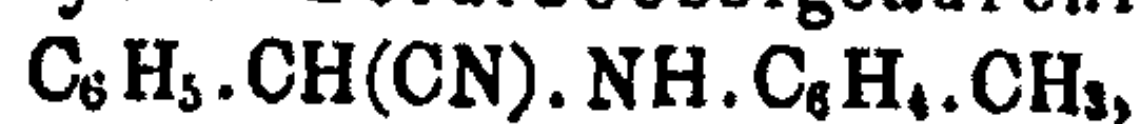
die grössten Schwierigkeiten bietet.

0.1836 g Subst.: 0.5474 g CO₂, 0.0825 g H₂O.

C₁₄H₁₀N₂. Ber. C 81.55, H 4.85.

Gef. » 81.33, » 5.03.

Phenyl-*o*-Toluidoessigsäurenitril,



wurde durch Erhitzen von 10 g Benzaldehydcyanhydrin und 8 g *o*-Toluidin mit 5 ccm Alkohol auf 100° im Rohr erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 71°. Weisse, krystallinische Masse.

0.1359 g Subst.: 13.8 ccm N (14°, 772 mm).

C₁₅H₁₄N₂. Ber. N 12.60. Gef. N 12.06.

o-Tolil des Benzoylcyanides, C₆H₅.C(CN):N.C₆H₄.CH₃.

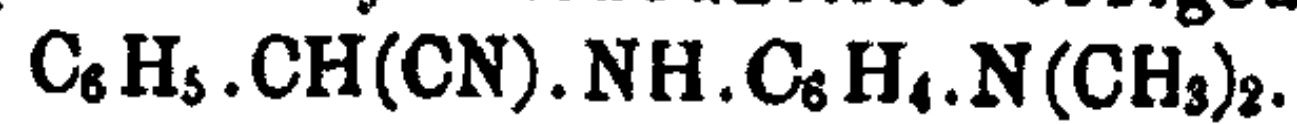
In derselben Weise wie die Anilverbindung dargestellt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 84—85°, die mit der aus *o*-Nitrosotoluol und Benzylcyanid erhaltenen Verbindung identisch sind.

0.254 g Subst.: 0.7581 g CO₂, 0.1228 g H₂O.

C₁₅H₁₂N₂. Ber. C 81.81, H 5.45.

Gef. » 81.39, » 5.41.

Phenyl-*p*-dimethylamidoanilido-essigsäurenitril,



Durch Erhitzen von Benzaldehydcyanhydrin mit der berechneten Menge Dimethyl-*p*-phenylendiamin wird ein braunrothes Oel erhalten,

¹⁾ Diese Berichte 28, 1798 [1895].

welches beim Erkalten erstarrt. Durch Umkrystallisiren erhält man ein rothes, krystallinisches Pulver, welches sich in Alkohol mit gelber Farbe löst. Es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol bei 104°.

0.1378 g Sbst.: 0.3842 g CO₂, 0.0858 g H₂O.

C₁₆H₁₇N₃. Ber. C 76.49, H 6.77.

Gef. » 76.03, » 6.92.

Oxydation zu C₆H₅.C(CN):N.C₆H₄.N(CH₃)₂ (4-Dimethylamido-phenyl- μ -cyan-azomethinphenyl).

Die Oxydation wurde in der üblichen Weise vorgenommen, das acetonsche Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether aufgenommen, dieser verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Oxydationsproduct ist ein schön krystallisirtes, orangegelber Körper, der sich in allen Beziehungen mit dem aus Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid erhaltenen Condensationsproduct¹⁾ als identisch erwies; so im Schmp. 90°, im Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren beim Erhitzen (Spaltung in Benzoylcyanid und Dimethyl-*p*-phenylendiamin) u. s. w.

Die Oxydationsfähigkeit der aus Benzaldehydcyanhydrin und Dimethylphenylendiamin entstandenen Base ist so gross, dass sie schon unter folgenden Bedingungen in ihr Oxydationsproduct übergeht. Man erhitzt die Lösung der Base in einem Kolben zum Sieden, der mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen versehen ist. Durch die eine Bohrung geht ein Rohr in die Flüssigkeit, durch die andere wird ein Rückflusskühler gesteckt, durch welchen man eine Stunde lang einen Luftstrom saugt.

In ähnlicher Weise wurden Condensationsproducte aus Benzaldehydcyanhydrin und Aminophenol, *p*-Phenylendiamin und anderen aromatischen Aminen dargestellt, über die später berichtet werden soll.

Ein Versuch, aus Benzaldehydcyanhydrin und Phenylhydrazin die Verbindung C₆H₅.CH(CN).NH.NH.C₆H₅ darzustellen, misslang, da nur eine Verbindung vom Schmp. 156° isolirt werden konnte, die sich als Benzaldehydphenylhydrazon erwies.

Ebenso ist es bisher nicht gelungen, die aus Acetaldehydcyanhydrin, resp. Chloraldehydcyanhydrin mit Anilin entstehenden Condensationsproducte vom Schmp. 92° resp. 117.5° zu oxydiren. In beiden Fällen wurden wieder die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2344 [1899].

76. Fr. Kutscher: Ueber das Antipepton.

[Aus dem physiologischen Institut in Marburg.]

(Eingegangen am 5. Februar.)

In seiner letzten, in diesen Berichten¹⁾ erschienenen Publication hat Siegfried nochmals versucht, meine Arbeit, die sich mit dem Antipepton Balke's¹⁾ beschäftigte und in welcher ich zeigte, dass das Antipepton Balke's ein Gemenge von Hexonbasen sowie Amidosäuren ist, als nicht beweiskräftig hinzustellen. Dies jedoch mit Unrecht, wie ich sofort zeigen werde.

Der einzige Einwand, den Siegfried gegen meine Arbeit machen kann, besteht nunmehr darin, dass ich das zur Peptondarstellung dienende Fibrin über fünf Wochen verdaute, während Balke die Verdauung nach vier Tagen abbrach. Der Einwand wäre sicher berechtigt, wenn nicht Siegfried²⁾ und Balke³⁾ sich bemüht hätten, durch Analyse und qualitative Reactionen die Identität der von ihnen isolirten Substanzen mit dem Antipepton von Kühne-Chittenden zu identificiren, von dem Siegfried⁴⁾ sagte: »Es ist doch staunenswerth, dass jene Forscher das Antipepton aus den Gemischen ähnlicher Körper in solcher fast reinen Form isolirt haben«. Sie nahmen daher ebenso wie Kühne eine absolute Widerstandsfähigkeit ihrer Substanzen gegen Trypsin an. Würden sie damals von denselben angegeben haben, dass sie der Trypsinverdauung nicht zu widerstehen vermögen, so hätten sie dieselben garnicht als »Antipepton«, sondern nur als »Hemipepton« einführen dürfen. Auch für mich hätten sie dann nicht das geringste Interesse gehabt. Aber Siegfried⁵⁾ machte zum Schluss seiner Untersuchungen, welche die Identität der »Fleischsäure« mit dem »Antipepton Kühne's« ergaben, sogar einen Verdauungsversuch, der ebenso wie diejenigen Kühne's die absolute Widerstandsfähigkeit des Antipeptons gegen Trypsin nachweist. Ich lasse denselben wörtlich folgen: »Es wurde ferner, um zu zeigen, dass trotz anhaltender Trypsinverdauung die Fleischsäure ebensowenig wie das Antipepton verändert wird, Fibrin einer ununterbrochenen, zwei-monatlichen, pankreatischen Verdauung unterworfen. Durch Chloroform und Thymol wurde die Fäulniss ausgeschlossen. Das Verdauungsgemisch gab schon nach wenigen Tagen eine äusserst intensive Tryptophanreaction und besass am Ende des Versuches noch wirksames Enzym. Auch hier wurde die Eisenverbindung der Fleischsäure

¹⁾ Diese Berichte 33, 3564 [1900].

²⁾ Archiv für Physiologie, physiol. Abth. 1894, 401.

³⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 22, 254.

⁴⁾ Archiv für Physiologie, physiolog. Abth. 1894, 415. ⁵⁾ l. c. 416.

erhalten. aus dieser die Säure selbst charakterisirt durch ihre Reactionen und das Silbersalz. Die Fleischsäure ist also identisch mit dem Antipepton von Kühne-Chittenden¹⁾. Das Antipepton ist demnach eine Säure der Formel $C_{10}N_3O_5H_{15}$.

Nach diesem Versuche Siegfried's, welcher die Widerstandsfähigkeit des Antipeptons gegen eine sechswöchentliche Verdauung erwies, war es mir zweifellos gestattet, meinen Verdauungsversuch über fünf Wochen auszudehnen. Meine Versuchsanordnung war im Gegentheil durchaus geboten, um das »Hemipepton« vollkommen zu zerstören, und so zu einem reinen »Antipepton« zu gelangen. Inzwischen hat allerdings Siegfried seine Ansichten über das »Antipepton« wesentlich geändert. Nach seinen letzten, in diesen Berichten erschienenen Publicationen²⁾ ist sein »Antipepton« nicht mehr identisch mit dem von Kühne-Chittenden, auch ist dasselbe jetzt durch Trypsin verdaulich geworden. Es ist also eigentlich ein »Hemipepton«, dem Siegfried ohne jede Berechtigung den Namen »Antipepton« beilegt.

Diese Aenderungen seiner früheren Angaben, die Siegfried unter dem Druck meiner Arbeiten vorgenommen hat, konnte ich natürlich nicht berücksichtigen, als ich das »Antipepton Balke's« untersuchte. Damals war eben noch das »Antipepton Siegfried-Balke« identisch mit dem »Antipepton Kühne-Chittenden«.

Auch die qualitativen Reactionen des resp. der Antipeptone Siegfried's sind in letzter Zeit andere geworden. Namentlich hebt Siegfried³⁾ hervor, dass die reinen »Antipeptone« entweder garnicht oder doch nur sehr unvollkommen durch Phosphorwolframsäure fällbar sind. Dadurch unterscheiden sie sich ganz wesentlich von den früheren Antipeptonpräparaten Siegfried's, sowie von dem »Antipepton Balke«. Denn für diese⁴⁾ war die Phosphorwolframsäure ebenso wie für das »Antipepton Kühne-Chittenden« eines der wenigen brauchbaren Fällungsmittel. Sind aber die oben citirten letzten Angaben Siegfried's über das Verhalten des Antipeptons gegen Phosphorwolframsäure richtig, so ergibt sich ohne Weiteres die Folgerung, dass die alten Antipepton-Präparate Siegfried's und Balke's stark verunreinigt gewesen sein müssen und zwar mit Substanzen, die durch Phosphorwolframsäure fällbar sind. Ich habe diese

¹⁾ Die zwei Worte Kühne-Chittenden sind von mir des Verständnisses halber eingefügt.

²⁾ Diese Berichte 33, 3566 [1900]. ³⁾ Diese Berichte 33, 2857 [1900].

⁴⁾ Archiv für Physiologie, physiol. Abth. Jahrg. 1894, S. 414 u. f. und Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 22, S. 255.

Substanzen aus dem »Antipepton Balke« isolirt, es waren die Hexonbasen.

Im Uebrigen ist zu bemerken, dass schon die durch Phosphorwolframsäure fällbaren Präparate Siegfried's und Balke's bei der Analyse Werthe lieferten, die für die Formel $C_{10}H_{15}N_3O_5$ stimmten und die alten Präparate Siegfried's und Balke's scheinbar zu chemischen Individuen stempelten. Dadurch wird der Werth der Analysen der neuen Antipeptonpräparate Siegfried's wesentlich beschränkt, denn auch die neuen Antipeptonpräparate Siegfried's brauchen, wie aus Vorstehendem sich ergibt, durchaus nicht chemische Individuen zu sein, um untereinander stimmende Analysenwerthe zu geben.

Dem Urtheil der Fachgenossen, denen Siegfried die Art meiner Discussion unterbreitet, sehe ich ruhig entgegen, nur bitte ich die Fachgenossen vor der Abgabe ihres Urtheils die Originalarbeiten Siegfried's und Balke's über das Antipepton nachlesen zu wollen.

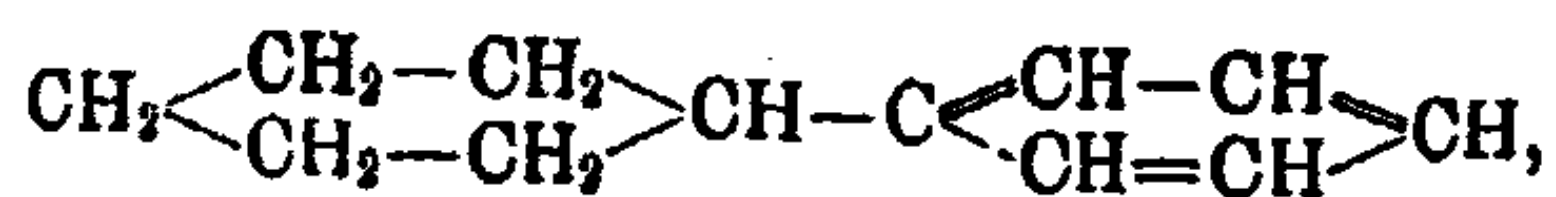
77. Richard Willstätter und Rudolf Lessing:
Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{16}$ aus Chinit.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Wir haben Schwefelsäure auf Chinit einwirken lassen, in der Absicht, dieses 1.4-Glykol in ein dem Cineol analoges Oxyd überzuführen. Dies gelang nicht. Unter den Reactionsproducten befand sich in beträchtlicher Menge eine durch Abspaltung von 2 Molekülen Wasser aus Chinit entstandene Verbindung von der empirischen Formel des Dihydrobenzols, nämlich ein Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{16}$, der sich wohl aus intermediär auftretendem Dihydrobenzol unter der Einwirkung von Schwefelsäure gebildet hat.

Dieser Kohlenwasserstoff ist gesättigt und enthält wahrscheinlich einen Benzolrest, da er bei der Nitrirung und darauf folgenden Reduction ein aromatisches Amin liefert. Es ist daher anzunehmen, dass in dem Kohlenwasserstoff das noch nicht beschriebene Phenylcyclohexan,



vorliegt.

Chinit.

Nach den Angaben von Baeyer's¹⁾ wurde durch Reduction von Diketoexamethylen Chinit dargestellt und theilweise mit Hilfe der Acetylverbindungen in die *cis* und *trans*-Modification geschieden.

Einfacher konnten wir die Trennung der *cis-trans*-isomeren Formen durch Krystallisation aus Acetonlösung bewirken. Nimmt man das bei der Reduction erhaltene Gemenge in siedendem Aceton auf, so scheidet sich nach dem Erkalten zuerst reiner *trans*-Chinit vollständig aus und erst darnach viel langsamer die *cis*-Form. Beide Chinite lassen sich aus Aceton gut umkrystallisiren. Die *trans*-Form, in warmem Aceton leicht, in kaltem viel schwerer löslich, bildete längliche, annähernd rechteckige Tafeln mit vier abgedachten Seiten; Schmp. 139°. Die *cis*-Modification, in warmem Aceton spielend und auch in kaltem leicht löslich, krystallisirte in Prismen vom Schmp. 102°. Die Schmelzpunkte stimmen also überein mit denjenigen, welche v. Baeyer für die mittels der Acetylverbindungen isolirten Chinite angiebt.

Der etwas schwieriger krystallisirende *cis*-Chinit liess sich durch Sublimation im Vacuum in schönen Krystallen (zugespitzte Prismen) erhalten.

Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₆.

Cis- und *trans*-Chinit gaben bei der Einwirkung von Schwefelsäure das nämliche Resultat, welches auch durch manche Abänderungen in den Versuchsbedingungen, z. B. in der Concentration der Schwefelsäure, nicht merklich beeinflusst wurde. 10 g Chinit wurden mit 30 g 60-procentiger Schwefelsäure im Kolben am Rückflusskühler über eine Stunde lang im Bade auf 100° erhitzt; die Flüssigkeit färbte sich dabei dunkelgrün, dann violett und braun; es schied sich eine grosse Menge dunkelgefärbten, in der Kälte erstarrenden Harzes aus, und es trat ein intensiver, oxydähnlicher Geruch auf. Den flüchtigen Theil der Reactionsproducte gewannen wir mit Hilfe von Wasserdampf als ein farbloses Oel, welches ein wenig leichter als Wasser war. Die Substanz enthielt eine Beimengung ungesättigter Natur und wurde zur Reinigung in kohlen-sauer-alkalischer Flüssigkeit mit Permanganat bis zum andauernden Bestehen der rothen Farbe versetzt. Darauf isolirte man die Verbindung abermals durch Wasserdampfdestillation und Abheben von der wässrigen Flüssigkeit und trocknete sie mit Chlorcalcium.

Bei der Destillation über metallischem Natrium begann das Oel gegen 100° zu sieden: es ging zunächst eine kleine Menge Vorlauf über in Form eines leicht beweglichen, intensiv und angenehm riechen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 88 [1894].

den Oeles, welches vielleicht das gesuchte Oxyd enthalten haben mag. Die Hauptmenge sott¹⁾ erst bei 230—233° (710 mm Druck; Quecksilber in Dampf bis 70°), und zwar nicht ganz constant, in Folge der Beimengung eines zähen, hochsiedenden Syrups, welcher zurückblieb.

Für die Analyse wurde die Substanz wiederholt destillirt; sie bildete ein farbloses, ziemlich consistentes Oel, dessen Geruch an Sesquiterpene erinnerte. Die Ausbeute betrug ca. 1.5 g.

0.2058 g Sbst.: 0.6792 g CO₂, 0.1885 g H₂O.

C₁₂H₁₆. Ber. C 90.00, H 10.00.

Gef.²⁾ » 90.01, » 10.18.

Die Dampfdichte des Kohlenwasserstoffs ermittelten wir nach V. Meyer's Methode.

0.0835 g Sbst.: 13.0 ccm (21.5°, 726 mm). — 0.0950 g Sbst.: 13.75 ccm (17.0°, 726 mm).

Ber. Dampfdichte 5.54, entsprechend dem Molekulargewicht 160.

Gef. I. 5.64, II. 5.97, entsprechend dem Molekulargewicht I. 163.2, II. 172.7.

Die Substanz erinnert einigermaassen an den nur kurz beschriebenen, ebenso zusammengesetzten Kohlenwasserstoff vom Sdp. 222°, welchen H. Abeljanz³⁾ beim Behandeln von Benzolkalium mit Bromäthyl oder mit Wasser erhalten hat.

Der Kohlenwasserstoff aus Chinit ist gegen Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig, wird aber von Brom, auch in Eisessiglösung, sofort unter Entbindung von Bromwasserstoff angegriffen. Während er gegen reine Salpetersäure recht beständig ist, lässt er sich mit Salpeterschwefelsäure leicht nitriren. Das Nitroderivat liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure ein neutral reagirendes, Kohlensäure nicht anziehendes Amin, dessen Chlorhydrat in Wasser schwer, in Salzsäure leichter löslich ist und gut krystallisirt (farblose Blättchen). Die daraus erhaltene Diazoverbindung kuppelt mit R-Salz. Dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, dass ein Benzolkern in dem Kohlenwasserstoff enthalten ist, welchen wir als Phenylhexamethylen aussprechen.

¹⁾ Der Siedepunkt konnte nicht ganz genau bestimmt werden.

²⁾ Die Substanz scheint schwer verbrennlich zu sein, da mehrere Analysen etwas zu wenig Wasserstoff ergaben.

³⁾ Diese Berichte 9, 10 [1876].

78. H. Simonis: Ueber die Einwirkung von primären Aminen auf Mucobrom- und Mucochlorsäure und deren Ester.

[I. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Simonis).

Nachdem durch das von mir beschriebene¹⁾ Verfahren zur Darstellung der Mucobrom- und Mucochlorsäure diese Säuren einer eingehenderen Untersuchung erschlossen sind, habe ich begonnen, dieselben hinsichtlich ihrer Condensationsfähigkeit mit verschiedenen Körperklassen zu prüfen. Gleichzeitig habe ich das reichlich vorhandene Material benutzt, einige Lücken in der Kenntniss der Derivate dieser Körper auszufüllen.

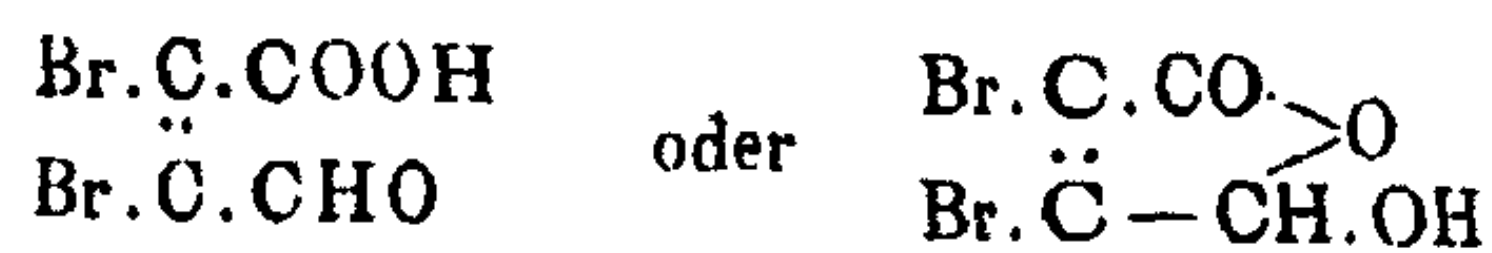
Zunächst habe ich die Einwirkung von primären aromatischen Basen untersucht, im Anschlusse an die Versuche von Bistrzycki und mir, welche die Reaction von Mucobromsäure auf Hydrazine und Hydroxylamin behandelten und die uns zu Pyridazonderivaten führten²⁾.

Liebermann hat ferner schon³⁾, gelegentlich seiner Untersuchungen über die aromatischen *o*-Aldehydsäuren, auf die Mucobrom- und Mucochlorsäure als aliphatische Vertreter dieser Verbindungsklasse



Anilin in der Erwartung reagiren lassen, hierbei zu einem Ringschluss zu gelangen; da aber die erhaltenen Producte diesen Bau nicht zeigten, hat er den Gegenstand bald wieder verlassen.

Die Frage, ob in der Mucobrom- und Mucochlorsäure die offene oder die cyclische Formel



vorliegt, ist noch nicht definitiv entschieden. Dunlap und Hill neigen zur Annahme der letzteren⁴⁾, da z. B. die Mucobromsäure beim Behandeln mit Benzol und Aluminiumchlorid Dibromdiphenylcrotonsäure liefert. Die Resultate meiner unten beschriebenen Versuche lassen sich nur durch Annahme der ersten Formel erklären. Auf das Vorliegen der Tautomerie kann man auch aus den Estern schliessen, denen, wenn sie aus den Säuren durch Kochen mit Alkohol entstanden sind, die *ψ*-Form zukommt, wie dies schon von Cornelson und Hill bei dem Studium der Oxime festgestellt wurde⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2084 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 32, 534 [1899].

³⁾ Diese Berichte 30, 694 [1897].

⁴⁾ Amer. chem. Journ. 19, 627 [1897].

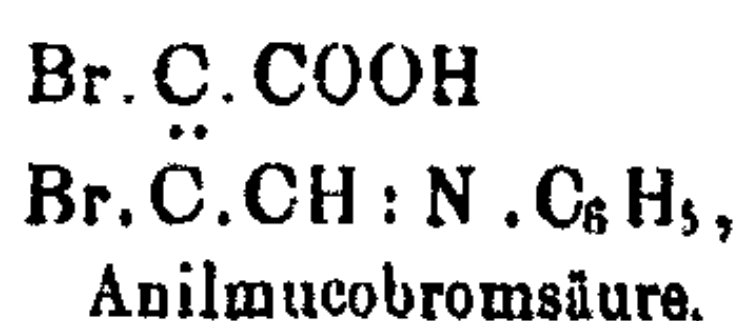
⁵⁾ Amer. chem. Journ. 16, 277 [1894].

Die Einwirkungsproducte von aromatischen Basen, Anilin, Toluidin u. s. w. auf die Ester unterscheiden sich demgemäss durchaus von denen, die aus den Säuren erhalten wurden.

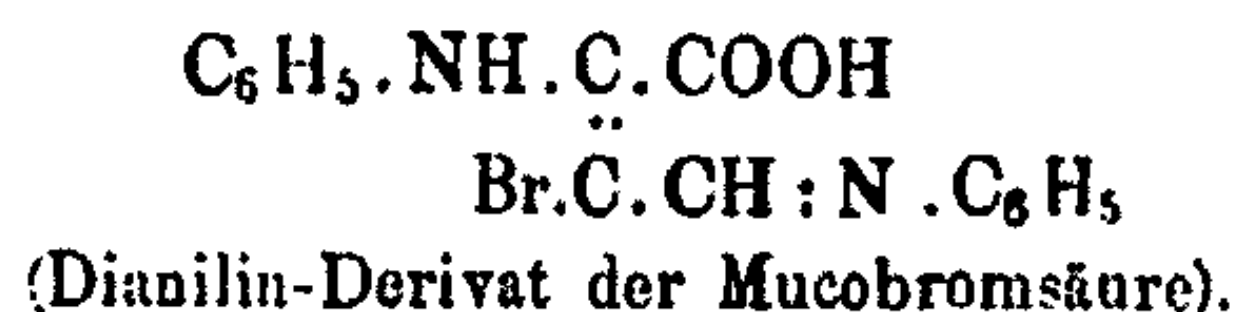
Anilin vermag auf Mucobromsäure in dreifacher Weise einzuwirken unter Inanspruchnahme 1) der Aldehydgruppe, 2) eines Bromatoms, 3) der Carboxylgruppe.

Bei den Estern scheidet die Fälle 1 und 3 aus.

Freies Anilin wirkt mit grosser Heftigkeit auf Mucobromsäure ein, und es ist deshalb nothwendig, in verdünnten Lösungen zu arbeiten und diese durch ein Kältegemisch stark abzukühlen. Die Reaction geht dann so vor sich, dass bei Verwendung von nahezu einem Mol.-Gew. Anilin nur die Aldehydgruppe unter Bildung einer sogenannten Schiff'schen Base angegriffen wird. Es entsteht eine Anilsäure

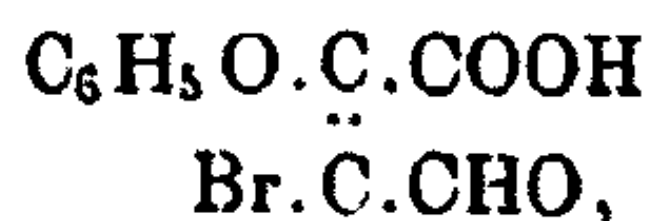


Bei Verwendung von zwei Mol.-Gew. Anilin tritt dann das zweite Molekül unter Eliminirung des Bromatoms in die α -Stellung zur Carboxylgruppe, und es entsteht die Anilmucoanilidobromsäure



Die Verbindungen sind im Gegensatz zu den ersten — farblosen — intensiv gelb gefärbt.

Der Eintritt in die α -Stellung ist, neben den schon früher gemachten Beobachtungen, z. B. bei der Mucophenoxybromsäure¹⁾,



deshalb wahrscheinlicher, weil die obige Dianilidosäure mit grösster Leichtigkeit Kohlendioxyd abspaltet unter Bildung der sauerstofffreien Verbindung,



Bei Verwendung von mehr als zwei Mol.-Gew. Anilin bildet sich dann das Anilinsalz obiger Anilmucoanilidobromsäure.

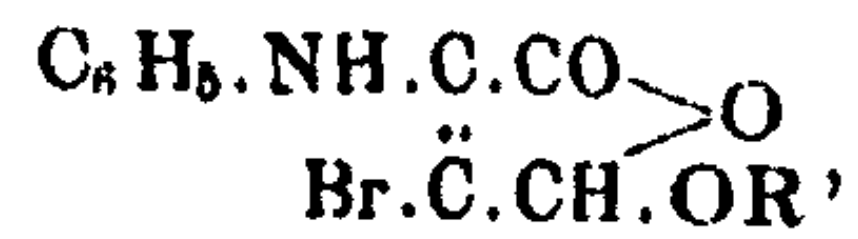
Ebenso verhält sich die Mucochlorsäure, jedoch ist hierbei wegen ihrer grösseren Reactionsfähigkeit noch grössere Vorsicht geboten.

Die mittels der Alkohole dargestellten Ester der Mucobrom- und Mucochlorsäure dagegen reagiren mit dem ersten Molekül Anilin so

¹⁾ Hill, Stevens, Amer. chem. Journ. 6, 188 [1884].

fort unter Bromwasserstoffaustritt, und ein weiteres Molekül Anilin vermag nicht einzutreten.

Es entstehen also die Mucoanilidobromsäureester von der allgemeinen Formel



welche auch als 1-Oxy-2-brom-3-anilido-4-ketofuranderivate aufgefasst werden können.

Da durch weitere ähnliche Reactionen, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin, diese Ester der Mucobrom- und Mucochlor-säure an Interesse gewannen, habe ich die noch unbekannteren (Methyl-) Propyl- und Allyl-Ester von Hrn. cand. Book darstellen lassen durch Kochen der Säuren in den entsprechend alkoholischen Lösungen unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Die schon von Liebermann beobachtete Thatsache, dass bei dieser Art der Esterificirung die ψ -Ester entstehen, hat sich also auch hier bestätigt. Sie reagiren alle gegen Anilin nur unter Bromwasserstoffaustritt.

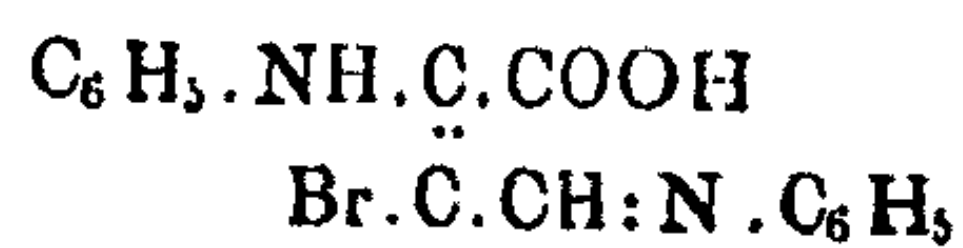
Da nun auch andere primäre Basen derartige Condensationsproducte zu liefern imstande sind, ist die Variation dieser Klasse von Verbindungen eine dreifache, und es lässt sich so eine grosse Anzahl derselben darstellen. Vorläufig wurden nur einige typische Beispiele untersucht, z. B.

Mucoanilidobromsäureäthylester,

Muco-*p*-toluidochlorsäuremethylester u. s. w.,

Verbindungen, die sich alle durch hervorragende Krystallisation (meist grosse farblose Prismen) auszeichnen.

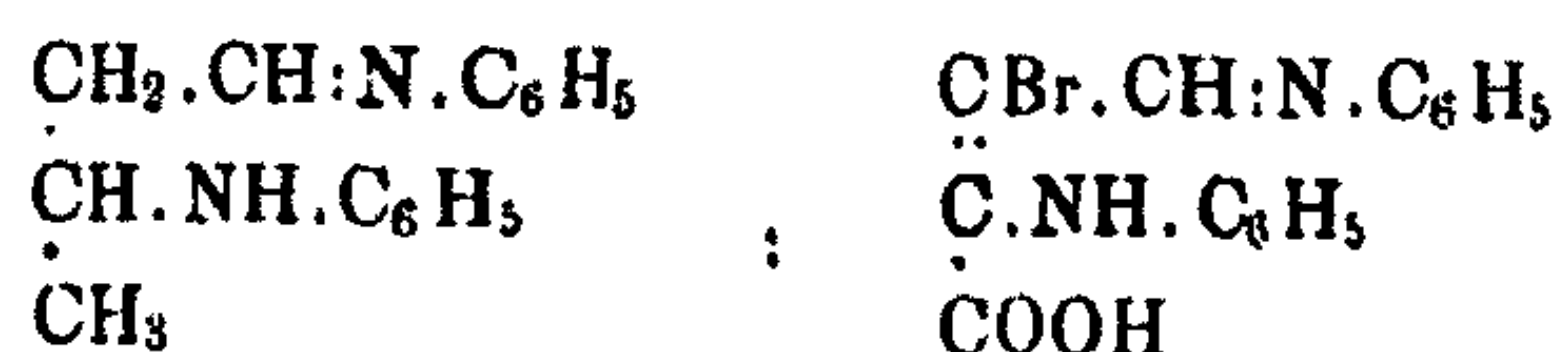
Von weit grösserem Interesse mussten jedoch die Anilsäuren sein, da sie infolge ihrer Constitution manche Reactionen ermöglichen müssen. Die Anilmucoanilidobromsäure z. B.



oder das entcarboxylirte Product musste als secundäre Base sich benzoyliren oder acetyliren lassen, als Schiff'sche Base vielleicht Anlagerungsproducte geben, z. B. mit Blausäure¹⁾, welche Nitrile dann wiederum Carbonsäuren liefern könnten. Mit diesen Versuchen bin ich noch beschäftigt, und ich gedenke hierüber nächstens zu berichten.

¹⁾ v. Miller und Plöchl, diese Berichte 25, 2020 [1892].

Die Versuche, durch Ringschluss Chinolinverbindungen darzustellen¹⁾, haben bis jetzt kein definitives Ergebniss gehabt; während es nämlich v. Miller gelang, das ähnlich constituirte Aethylidenanilin



durch Kochen mit Salzsäure in Chinaldin überzuführen, gelang dies bei der Anilmucoanilidobromsäure nicht. Die Schwierigkeit liegt in der Configuration der Mucobromsäure und demgemäss ihrer Anilidoverbindung als solcher von malenoïder Form $\text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$; bei dieser ist ein Pyridinringschluss (unter Anilinabspaltung) ohne vorhergehende Umlagerung nicht möglich.

Experimentelles.

Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Anilin auf Mucobrom- und Mucochlorsäure.



1.3 g Mucobromsäure und 0.4 g (helles) Anilin werden in je 4 ccm absolutem Alkohol gelöst, die Lösungen in ein Kältegemisch (Schnee und Kochsalz) gestellt und allmählich zusammengegossen. Die Lösung darf sich nicht sonderlich gelb färben. Nach einiger Zeit beginnt die Krystallisation, und sie wird durch Reiben mit einem Glasstab so weit gefördert, dass bald die Lösung erstarrt. Die gelblich-weissen Prismen werden sogleich abfiltrirt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Durch Lösen in Aether werden sie von Spuren Verunreinigungen befreit. Die Substanz ist dann durchaus einheitlich und analysenrein. Zersetzungspunkt 126°.

0.2021 g Sbst.: 0.2691 g CO₂, 0.0447 g H₂O. — 0.2142 g Sbst.: 8.6 ccm N (23°, 758.5 mm). — 0.1185 g Sbst.: 0.1337 g AgBr.

C₁₀H₇O₂NBr₂. Ber. C 36.04, H 2.10, N 4.20, Br 48.05.
Gef. » 36.31, » 2.48, » 4.54, » 48.01.

Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, krystallisirt die Verbindung beim Verdunsten derselben in farblosen Nadeln oder lanzettförmigen Prismen. Beim vorsichtigen Ansäuern der Sodalösung fällt sie unverändert aus. Sie zeigt jedoch ein der Mucobromsäure ähnliches Verhalten, indem bei längerer Behandlung mit Soda ein Theil des Broms ausgetauscht wird unter Bildung der Mucooxybromsäure-

¹⁾ v. Miller, diese Berichte 25, 2072 [1892].

verbindung. Bei Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure erzielt man dann oft völlige Lösung.

Durch Versetzen der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser werden noch beträchtliche Mengen reiner Substanz ausgeschieden, sodass die Gesamtausbeute bis 80 pCt. der Theorie betragen kann.

Eine neutrale wässrige Ammoniumsalzlösung wird durch Kupferacetat grünlich, durch Bleiacetat, Sublimat, Silbernitrat gelblich, durch Eisenchlorid hellbraun gefällt. Die Salze der alkalischen Erden sind wasserlöslich.

Silbersalz, gelbliche Flocken.

$C_{10}H_6O_2NBr_2Ag$. Ber. Ag 24.55. Gef. Ag 24.51.

Anilmucochlorsäure, $Cl.C.CO_2H$
 $Cl.C.CH:N.C_6H_5$

1.7 g Mucochlorsäure und 0.8 g Anilin wurden in der bei der Bromverbindung beschriebenen Weise condensirt, wobei auf besonders gute Kühlung geachtet wurde. Von mitgefällten Spuren salzsaurem Anilin und der Dianilidoverbindung wurde die Säure durch Lösen in Aether befreit, aus welchem sie in derben, farblosen Prismen krystallisirt. Zersetzungspunkt 132°.

0.1704 g Sbst.: 0.1999 g AgCl.

$C_{10}H_7O_2NCl_2$. Ber. Cl 29.09. Gef. Cl 29.00.

In den Lösungsverhältnissen stimmt die Verbindung mit dem Bromanalogon überein. Aus der Sodalösung fällt sie beim Ansäuern als weisses Pulver aus. In der Mutterlauge befinden sich noch höher schmelzende Nebenproducte, jedoch ist die Ausbeute befriedigend (bis 60 pCt. der Theorie).

Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Anilin.

Anilmucoanilidobromsäure, $C_6H_5.NH.C.CO_2H$
 $Br.C.CH:N.C_6H_5$

1.3 g Mucobromsäure werden in 4 ccm absolutem Alkohol gelöst und in eine Lösung von 0.95 g Anilin in 4 ccm Alkohol (in einer Kältemischung) eingetragen. Hierbei tritt intensive Gelbfärbung und nach kurzer Zeit, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, Krystallabscheidung und Erstarren des ganzen Gemisches ein. Die gelben Krystalle werden abfiltrirt, erst mit verdünntem Alkohol und dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Brom- und Anilin-Reaction ausgewaschen. Das so erhaltene Product ist in Soda fast vollkommen löslich und fällt beim vorsichtigen Ansäuern als gelbes Pulver unverändert aus. Dieses umzukrystallisiren, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, da kalte Lösungsmittel nicht lösen und heisse Solventien Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung verursachen. Das Gleiche be-

wirkt Trocknen der Substanz in der Wärme. Die erhaltenen Analysenzahlen sind deshalb etwas unscharf.

0.2708 g Sbst.: 0.5071 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.2087 g Sbst.: 8.33 ccm N (21.5°, 752.3 mm). — 0.1771 g Sbst.: 0.0960 g Ag Br.

C₁₆H₁₃O₂N₂Br.

Ber. C 53.65, H 3.77, N 8.11, Br 28.19.

Gef. » 55.14, 55.01, » 4.33, 4.21, » 8.33, 8.28, » 28.07, 28.14, 28.10.

Diese Säure zeigt keinen scharfen Zersetzungspunkt (infolge der Kohlensäureabspaltung); bei raschem Erhitzen bräunt sie sich und zersetzt sich bei 135–140°. Sie zeigt sehr geringe Löslichkeit, indem sie nur in Basen — Soda, Ammoniak, Barytwasser — sich unzersetzt löst.

Die neutrale Ammoniumsalzlösung giebt mit Lösungen von Schwermetallen meist gelbliche Fällungen. Das Kupfersalz ist grünlich.

Die Anilmucoanilidobromsäure kann man in schön krystallisirter Form auch auf folgende Weise erhalten: 1. 5 g Mucobromsäure werden in 50 ccm heissem Wasser gelöst. 2. 4 g Anilin (Ueberschuss) werden in 40 ccm Wasser + 6 g 50-procentiger Essigsäure gelöst. Beide Lösungen werden in $\frac{3}{4}$ L heissem Wasser portionsweise eingetragen. Beim Erkalten scheidet sich dann die Säure in langen, gelben Nadeln aus. Bei anderen Verhältnissen tritt meist völlige Verschmierung ein, indem die Säure in der Hitze sich zersetzt. Auch auf diese Weise gelingt die Darstellung nicht immer.

Wenn bei der ersten Methode nicht auf besonders gute Kühlung Rücksicht genommen oder das Reactionsproduct 24 Stunden stehen gelassen wird, so hat sich neben der Säure ein in Soda unlösliches Product gebildet, und in der Lösung befinden sich Kohlendioxydblasen. Die Trennung von der Anilmucoanilidobromsäure geschieht durch Behandeln mit Soda. Die unlöslichen gelben Flocken werden abfiltrirt, ausgewaschen und direct in Aether gelöst, aus dem sie beim Verdunsten in gelbbraunen Cuben krystallisiren. Dasselbe Product entsteht auch durch Erhitzen der Dianilidomucobromsäure auf 80°, wobei diese quantitativ Kohlendioxyd abspaltet.

1.2824 g Sbst.: 0.1667 g Verlust.

C₁₆H₁₃O₂N₂Br. Ber. CO₂ 12.75. Gef. CO₂ 13.00.

Die Verbindung ist das

Anil des α -Brom- β -anilidoacroleins,

C₆H₅.NH.CH

Br. C. CH: N. C₆H₅

ein schwerlöslicher, leicht zersetzlicher Körper, der sich einigermaßen aus Alkohol umkrystallisiren lässt und dann den Zersetzungspunkt 144–146° zeigt.

0.2112 g Sbst.: 0.4669 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.2130 g Sbst.: 17.3 ccm N (19°, 770.2 mm). — 0.1761 g Sbst.: 0.1080 g AgBr.

C₁₅H₁₃N₂Br. Ber. C 59.80, H 4.82, N 9.30, Br 26.58.
Gef. » 60.29, 59.13, » 4.96, 4.65, » 9.50, » 26.11.

Die Substanz ist wahrscheinlich identisch mit dem von Mabery und Krause¹⁾ erhaltenen Körper aus α, β -Dibromacrylsäure und Anilin für den eine Constitutionsformel nicht aufgestellt werden konnte²⁾.

Anilmucoanilidobromsaures Silber, C₁₆H₁₃N₂O₂BrAg,
wurde dargestellt durch Lösen der Säure in Ammoniak, Vertreiben des Ueberschusses des Letzteren durch einen Luftstrom und Füllen mit Silbrenitrat. Weisse Flocken.

C₁₆H₁₃N₂O₂BrAg. Ber. Ag 23.9. Gef. Ag 24.1.

Die Bestimmung wurde ausgeführt ähnlich der Halogenbestimmung nach Carius durch 2¹/₂-ständiges Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von einigen Körnchen reinem Bromkalium im Rohr auf 250°.

Benzoylverbindung der Anilmucoanilidobromsäure,
C₂₃H₁₇N₂O₃Br.

Die Benzoylirung wurde ausgeführt nach Schotten und Baumann durch Lösen der Säure in überschüssigem Kali und Schütteln mit Benzoylchlorid.

Die beim Ansäuern mitgefällte Benzoesäure wurde durch erschöpfende Behandlung mit Aether entfernt.

Das Benzoylproduct bildet hellgelbe Flocken vom Schmp. 103—105° und zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse und die gleiche Zersetzlichkeit wie die Säure selbst. Spuren der Letzteren konnten demgemäss nicht völlig entfernt werden.

C₂₃H₁₇N₂O₃Br. Ber. Br 17.8. Gef. Br 18.6.

Anilmucoanilidochlorsäure,

C₆H₅.NH.C.COOH

Cl.C.CH:N.C₆H₅

Diese Säure wurde erhalten aus Mucochlorsäure und 2 Mol.-Gew. Anilin in der bei der Bromverbindung beschriebenen Weise. Sie stimmt in den Eigenschaften mit ihrem Bromanalogon überein und zeigt den unscharfen Zersetzungspunkt 150°.

Blassgelbe Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte 22, 3308 [1889].

²⁾ vfr. Beilstein, Handbuch 2, 371, 1. Zeile [3. Aufl.].

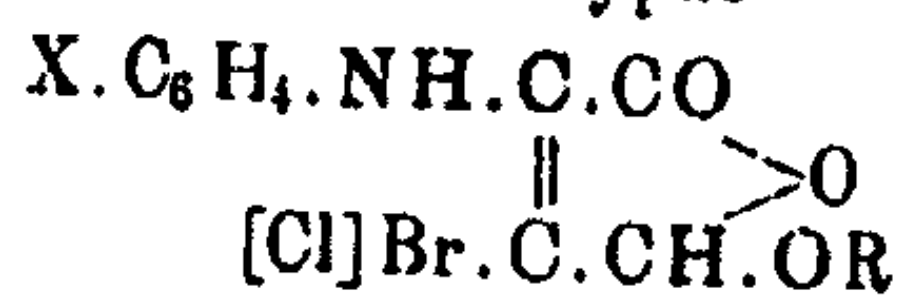
0.2175 g Sbst.: 0.4649 g CO₂, 0.0943 g H₂O. — 0.1497 g Sbst.: 10.0 ccm N (24°, 763.5 mm). — 0.1450 g Sbst.: 0.0740 g AgBr.

C₁₈H₁₇N₂O₂Br. Ber. C 57.91, H 4.56, N 7.51, Br 21.45.
Gef. » 58.29, » 4.87, » 7.57, » 21.72.

Auch diese Toluidosäure zeigt nur geringe Löslichkeit und ist leicht zersetzlich unter Kohlensäure-Abspaltung. Zersetzungspunkt unscharf 165–168°.

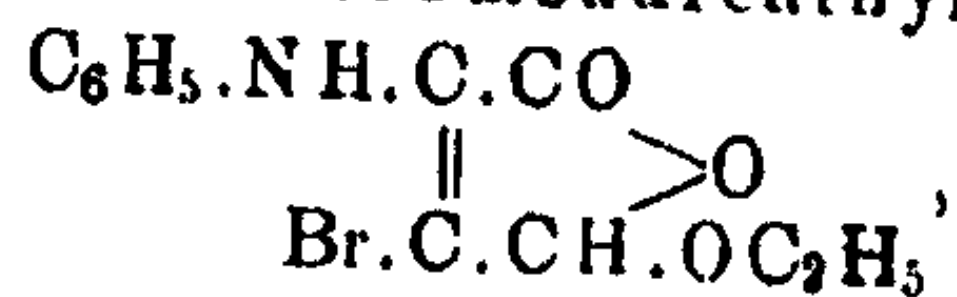
Einwirkung der Ester der Mucobromsäure und Mucochlor-
säure auf primäre aromatische Basen.

Die Verbindungen besitzen den Typus



und werden allgemein folgendermassen dargestellt: Die alkoholischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. des Anilins oder dessen Homologen und 1 Mol.-Gew. des Säureesters werden in einer Kältemischung zusammengegossen und 2 Tage kühl stehen gelassen. Dann wird das Reactionsproduct mit Wasser ausgefällt und die meist ölige Fällung mit verdünnter Säure und Wasser bis zum Festwerden behandelt. Dann wird auf Thon getrocknet, in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Das Reactionsproduct krystallisirt dann meist in farblosen grossen Prismen aus.

Mucoanilidobromsäureäthylester,



auf obige Weise aus Mucobromsäureäthylester und Anilin dargestellt, zeigt den Schmp. 114°.

0.1927 g Sbst.: 0.8433 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.1786 g Sbst.: 7.75 ccm N (23.5°, 766.4 mm). — 0.1930 g Sbst.: 0.1215 g AgBr.

C₁₂H₁₂BrNO₃. Ber. C 48.32, H 4.03, N 4.70, Br 26.85.
Gef. » 48.59, » 4.21, » 4.95, » 26.79.

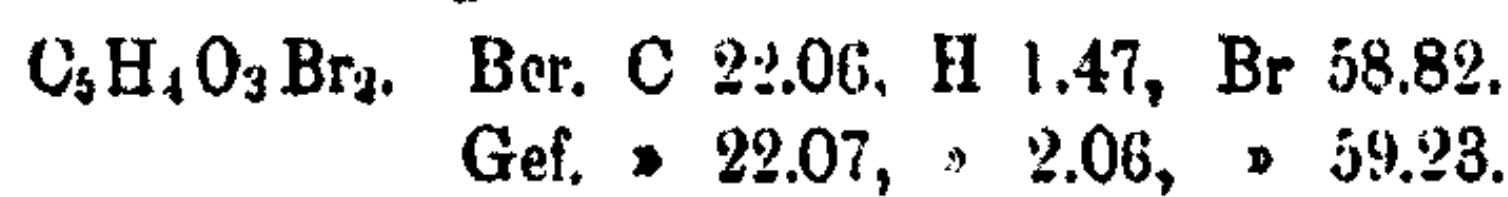
Die Verbindung ist in Soda unlöslich, ebenso in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich, auch in der Kälte. Beim Kochen mit Säuren wird Anilin abgespalten.

Mucoanilidobromsäuremethylester, C₁₁H₁₀O₃NBr,

wurde erhalten aus dem Methylester der Mucobromsäure. Dieser Letztere wurde dargestellt durch 2-stündiges Kochen von Mucobromsäure in überschüssigem Methylalkohol unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure.

Beim Uebersättigen und Waschen mit Wasser wurde er durch Eintauchen in ein Kältegemisch fest. Ausbeute quantitativ. Aus

Alkohol umkrystallisirt, bildet er rhombische Tafeln vom Schmp. 51°, die leichte Löslichkeit zeigen.



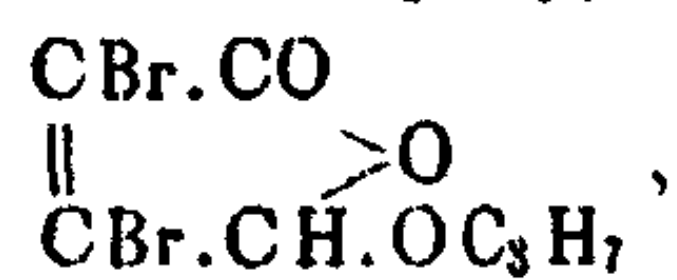
Das Anilincondensationsproduct bildet derbe Nadeln vom Schmp. 117° und wurde erhalten in einer Ausbeute von 75 pCt. der Theorie.

0.2118 g Sbst.: 0.1408 g AgBr.



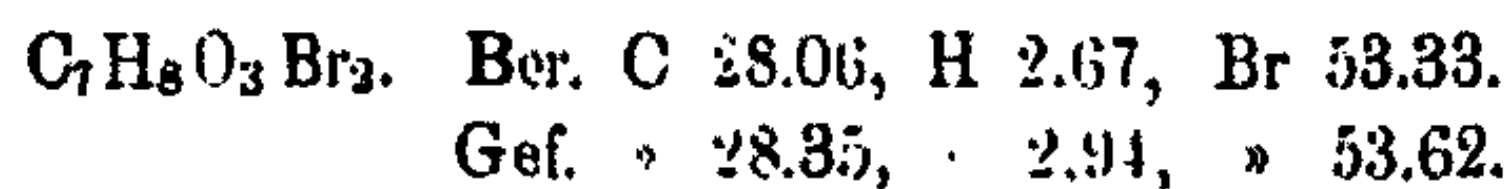
Die Verbindung löst sich leicht in kalten Lösungsmitteln, in Benzol in der Wärme. Sie färbt concentrirte Schwefelsäure grün. Beim Erwärmen mit Kali tritt starker Isonitritgeruch auf.

Mucobromsäurepropylester.



wurde nach vorstehender Methode der Veresterung in quantitativer Ausbeute erhalten und bildet rechteckige Tafeln vom Schmp. 31.5°.

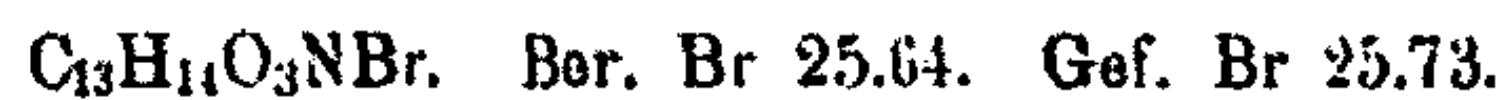
0.2180 g Sbst.: 0.2267 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.2240 g Sbst.: 0.2822 g AgBr.



Mucoanilidobromsäurepropylester.

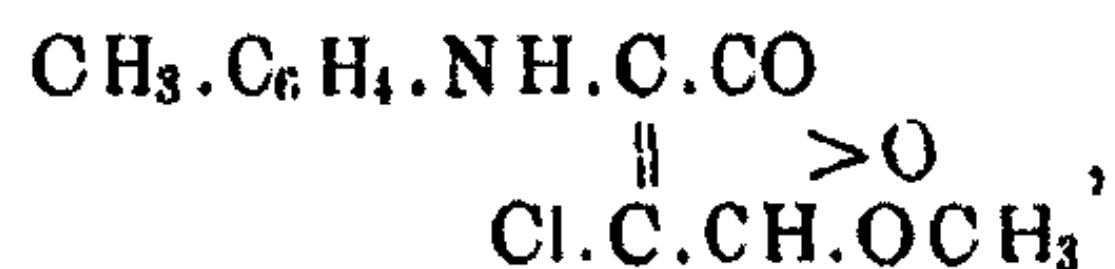
1 g Propylester wurde mit 0.6 g Anilin condensirt, wobei farblose flache Prismen vom Schmp. 80° erhalten wurden.

0.1905 g Sbst.: 0.1152 g AgBr.



Er zeigt die Eigenschaften der übrigen.

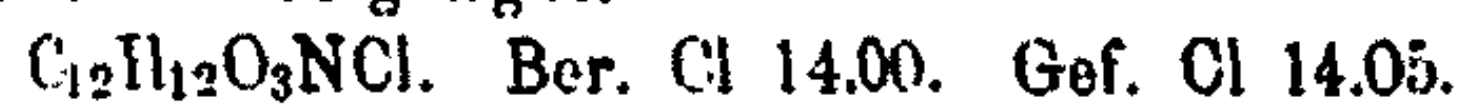
Muco-*p*-toluidochlorsäuremethylester.



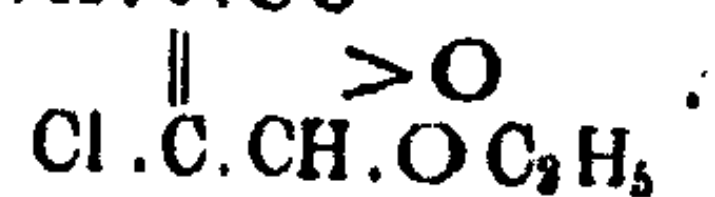
wurde dargestellt aus *p*-Toluidin und dem Methylester der Mucochlorsäure. Letzterer, auf dem gewöhnlichen Wege erhalten, krystallisirt in grossen farblosen Blättchen, die sich bei Zimmertemperatur verflüssigen.

Die *p*-Toluidinverbindung krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmp. 118°, von gleichen Eigenschaften wie die Bromverbindungen. Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine blaugrüne Färbung.

0.1748 g Sbst.: 0.0994 g AgCl.



Muco-*m*-xylidochlorsäureäthylester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{NH}.\text{C}.\text{CO}$



0.7 g Mucochlorsäureäthylester wurden mit 0.6 g *m*-Xylidin condensirt. Das Rohproduct wollte diesmal nicht fest werden, und der Ester wurde deshalb mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Letzteren blieb er in schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 114° zurück.

0.1312 g Subst.: 0.0685 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NCl}$. Ber. Cl 12.70. Gef. Cl 12.62

Die Ester der Mucochlorsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Sie reizen stark die Augenschleimbäute. Dargestellt wurden, ausser dem Methyl- und Aethyl-Ester, der Propyl- und Allyl-Ester. Letzterer ist leicht zersetzlich.

Der Allylester der Mucobromsäure dagegen besteht aus farblosen kleinen Prismen vom Schmp. 41°.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{Br}$. Ber. C 28.19, H 2.01, Br 53.69.
 Gef. » 28.02, » 2.34, » 53.96.

Mit aromatischen Basen wurde derselbe bis jetzt noch nicht condensirt.

Mit Hrn. L. Tochtermann untersuche ich die Condensationsproducte von Mucobrom- und Mucochlorsäure mit den Anilincarbonsäuren. Hierüber gedenken wir nächstens zu berichten.

Bei der vorstehenden Untersuchung bin ich von Hrn. cand. Book unterstützt worden, wofür ihm an dieser Stelle mein bester Dank abgestattet sei.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule Berlin.

79. Richard Willstätter und Adolf Bode: Zur Kenntniss
 der Ecgoninsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der
 Wissenschaften zu München.)

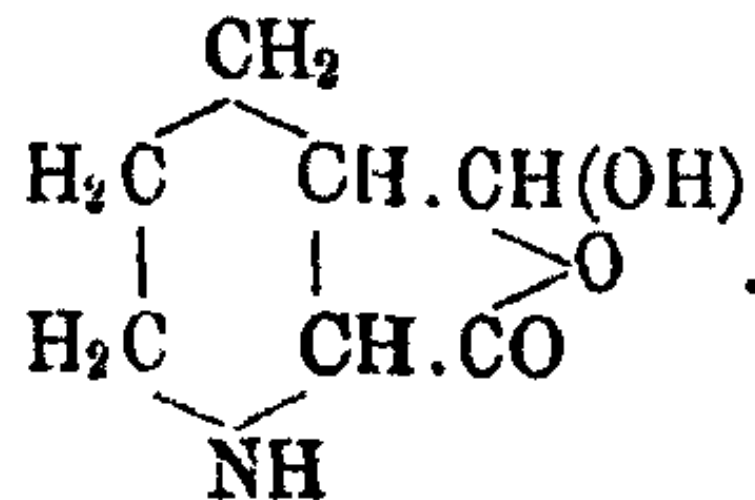
(Eingegangen am 13. Februar.)

Von den Abbauproducten des Tropins und des Ecgonins scheint nur noch die Ecgoninsäure der Aufklärung zu bedürfen. Zu diesem Ziele haben wir einige Versuche angestellt, die einen Schluss auf die Constitution der Ecgoninsäure erlauben; wir theilen unsere Ergebnisse im Folgenden mit, weil es uns nicht möglich ist, gemeinsam die begonnene Arbeit fortzuführen.

C. Liebermann¹⁾ hat vor mehr als zehn Jahren in einer wichtigen Arbeit über die Oxydation des Ecgonins die Ecgoninsäure, $C_7H_{11}O_3N$, als Nebenproduct der Oxydation von Tropin und Ecgonin mit Chromsäure aufgefunden: Links- und Rechts-Ecgonin lieferten die linksdrehende Modification vom Schmp. 117° , Tropin dagegen eine bei ca. 90° schmelzende Säure von zweifelhafter Reinheit. Liebermann hat die Frage noch offen gelassen, ob die Säuren beider Herkunft wirklich diesen Unterschied aufweisen oder ob der Schmelzpunkt der Säure aus Tropin durch eine Beimengung heruntergedrückt war.

In der That zeigen die Ecgoninsäuren aus Ecgonin und Tropin vollkommene Uebereinstimmung in ihrem Charakter und Verhalten, dagegen beträchtliche Unterschiede im Schmelzpunkt, in der Löslichkeit und Krystallform. Allein darin liegt nichts Auffälliges, da solche Differenzen zwischen Racemkörpern und activen Modificationen häufig beobachtet werden. Das Oxydationsproduct des Tropins ist die racemische Form der Ecgoninsäure.

Auch aus dem Tropigenin (Nortropin) glaubte Liebermann durch Chromsäureoxydation Ecgoninsäure zu erhalten nach einem vorläufigen Versuch, für welchen nur eine geringe Menge noch nicht genügend reinen Materials zur Verfügung stand. Das führte zu dem Vermuthen einer secundären Imidogruppe in der Ecgoninsäure, wie die folgende, von Liebermann mit allem Vorbehalt in Erwägung gezogene Formel einer der Opiansäure ähnlichen Aldehydcarbonsäure zeigt:



Wir haben den Methyl ester der Ecgoninsäure untersucht und bemerkt, dass derselbe kein Nitrosamin liefert und nicht benzoylirt werden kann. So wurden wir veranlasst, die Ecgoninsäure auf Methyl am Stickstoff zu prüfen, und es hat sich gezeigt, dass die Ecgoninsäure jeglicher Herkunft in der That die Gruppe $N \cdot \text{CH}_3$, also tertiären Stickstoff, enthält. Hr. Professor Dr. J. Herzig in Wien hatte die grosse Liebenswürdigkeit, die Methylbestimmung nach der trefflichen Herzig-Meyer'schen Methode²⁾ selbst ausführen zu lassen, und verpflichtete uns dadurch zu vielem Danke.

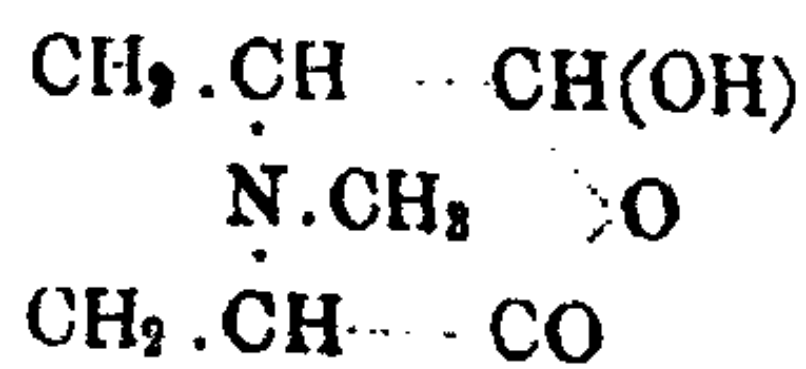
Bei der Isolirung der Ecgoninsäure aus Tropigenin handelte es sich um die Säure vom Schmp. 117° ; indessen könnte nicht die

¹⁾ Diese Berichte 23, 2518 [1890] und 24, 606 [1891].

²⁾ Monatshefte f. Chem. 15, 613 [1894] und 16, 599 [1895].

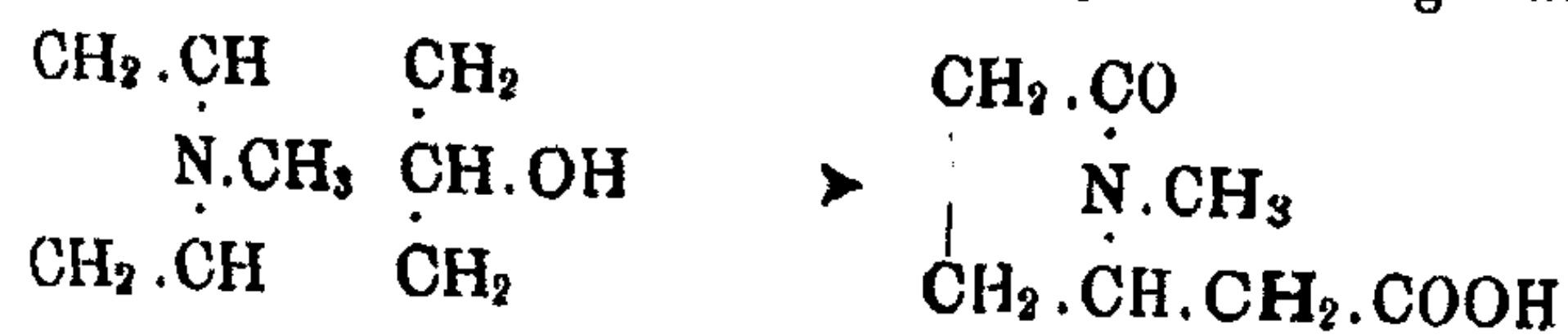
höher schmelzende (active) Form, vielmehr nur die racemische aus einem Tropinderivat gebildet werden. Möglicherweise war es ein analoges und wohl sehr ähnliches Oxydationsproduct des Tropigenins, das sich in Liebermann's Händen befand; bei der Analyse des Baryumsalzes konnte die Verschiedenheit leicht unbemerkt bleiben.

Die Idee der Constitutionsannahme von Liebermann würde nun, wenn man diesem Befund und auch der geänderten Anschauung über Tropin Rechnung trüge, in folgender Formel der Ecgoninsäure:



Ausdruck finden.

Damit stimmt aber das Verhalten der Substanz nicht gut überein. Weder Ecgoninsäure noch ihr Ester reagirt mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Die stark saure Natur der Ecgoninsäure und der neutrale Charakter ihres Esters, welcher mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur nicht reagirt und auch der ungemein hohe Siedepunkt des Esters weisen vielmehr darauf hin, dass die Verbindung ein cyclisches Amid ist. Wir halten es daher für wahrscheinlich, dass die Ecgoninsäure *N*-Methylpyrrolidin- α -essigsäure ist, und glauben, dass ihre Bildung aus Tropin und Ecgonin:



nach dieser Auffassung keines erläuternden Wortes bedarf.

Die Ecgoninsäure erscheint hiernach als ein Homologes der Pyrrolidincarbonsäure, welche Haitinger¹⁾, Anderlini²⁾ und Wolff³⁾ untersucht haben.

Wir haben nun gemeinsam mit Hru. Ch. Hollander Versuche zur synthetischen Darstellung der Ecgoninsäure in Angriff genommen und bitten, nach dieser Richtung kurze Zeit ungestört arbeiten zu dürfen.

r-Ecgoninsäure, (C₈H₁₀ON).CO₂H.

Bei der Oxydation von Tropin mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung erhält man *r*-Tropinsäure, gemengt mit Ecgoninsäure und mit syrupösen Nebenproducten. Beim Behandeln des Gemenges mit wenig wasserfreiem Alkohol bleibt die darin fast unlösliche Tropinsäure zurück, und man erhält sie quantitativ durch wiederholte Anwendung

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 3, 228 [1882].

²⁾ Gazz. chim. 19, 99 [1889].

³⁾ Ann. d. Chem. 260, 124 [1890].

dieses Verfahrens; aus der concentrirten alkoholischen Mutterlauge scheidet sich beim Stehen in der Kälte die Ecgoninsäure in harten, zu warzigen Aggregaten vereinigten Krystallkörnern ab; sie wird mit Thierkohle gereinigt und des öfteren aus Alkohol, Benzol und Essigester umkrystallisirt. Zu den Löslichkeitsangaben von Liebermann ist hinzuzufügen, dass die *r*-Ecgoninsäure sich in der Kälte leicht in Essigester, Aceton und Chloroform, etwas schwerer in Benzol löst und in allen Lösungsmitteln noch leichter in der Wärme.

Sie krystallisirt aus Essigester und Benzol in schönen farblosen Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind, bei ganz langsamem Auskrystallisiren aus verdünnter Lösung in sechsseitigen Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 93—95°. Die Reinheit der für die Methylbestimmung dienenden Substanz fand durch die Analyse Bestätigung.

0.2528 g Sbst.: 0.4957 g CO₂, 0.1617 g H₂O.
C₇H₁₁O₃N. Ber. C 53.45, H 7.07.
Gef. » 53.48, » 7.11.

Die Titration gab in der Kälte und bei Siedetemperatur denselben Werth: 0.2677 g wurden neutralisirt durch 17 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH; berechnet für (C₆H₁₀ON)CO₂H: 17.05 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

Die Methylbestimmung lieferte, zufolge gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Dr. Herzig, folgendes Resultat:

0.1826 g Sbst.: 0.2638 g AgJ.
(C₆H₉O₃)N.CH₃. Ber. CH₃ 9.55. Gef. CH₃ 9.18.

Der Versuch einer Aufspaltung von Ecgoninsäure mit Alkalien soll ausgeführt werden, sobald wir über eine genügende Materialmenge verfügen werden.

l-Ecgoninsäure.

Die aus Linksecgonin dargestellte Säure ist in verschiedenen Lösungsmitteln schwerer löslich als die racemische, so in siedendem Essigester ziemlich schwer und in heissem Benzol sehr schwer. Aus der Lösung in Letzterem scheidet sie sich beim Erkalten in charakteristischen, mehrere Centimeter langen, federförmigen Krystallen aus, dagegen aus Essigester gewöhnlich in undeutlich ausgebildeten, kurzen, zugespitzten Prismen. Sie schmilzt, wie auch Liebermann angiebt, bei 117—118°.

Methylbestimmung, mitgetheilt von Hrn. Prof. Herzig.
0.2449 g Sbst.: 0.3294 g AgJ.
(C₆H₉O₃)N.CH₃. Ber. CH₃ 9.55. Gef. CH₃ 8.58.

l-Ecgoninsäuremethylester, (C₆H₁₀ON)CO₂CH₃.

Liebermann¹⁾ hat den Aethylester der Säure dargestellt und angegeben, dass derselbe ein farbloses Oel bildet.

¹⁾ Diese Berichte 24, 611 [1891].

Der Methylester wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure gewonnen und ebenso wie Tropinsäureester isolirt; er stellt ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Oel dar und zeigt keine alkalische Reaction. Bemerkenswerth ist sein sehr hoher Siedepunkt: 275° (Therm. i. D. bis 20°) bei 13.5 mm Druck, welcher bei dem Vergleich mit den Siedepunkten der bekannten Pyrrolidone erklärlich erscheint.

0.1067 g Sbst.: 0.2184 g CO₂, 0.0759 g H₂O.

C₈H₁₃O₃N. Ber. C 56.08, H 7.67.

Gef. » 55.82, » 7.90.

Der Ester reagirt weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin; er liefert kein Nitrosamin und lässt sich weder nach der Schotten-Baumann'schen Methode noch durch Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid in Benzollösung benzoyliren; Jodmethyl ist in der Kälte ohne Einwirkung. Mit Pikrinsäure giebt der Ester keine Fällung, dagegen mit Goldchlorid ein krystallinisches Aurat.

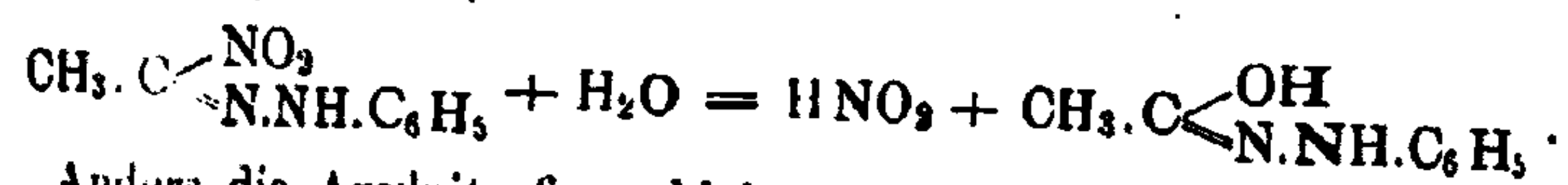
Bei der Verseifung mit Barytwasser wird Ecgoninsäure zurückgebildet.

80. Eug. Bamberger und Jac. Grob:

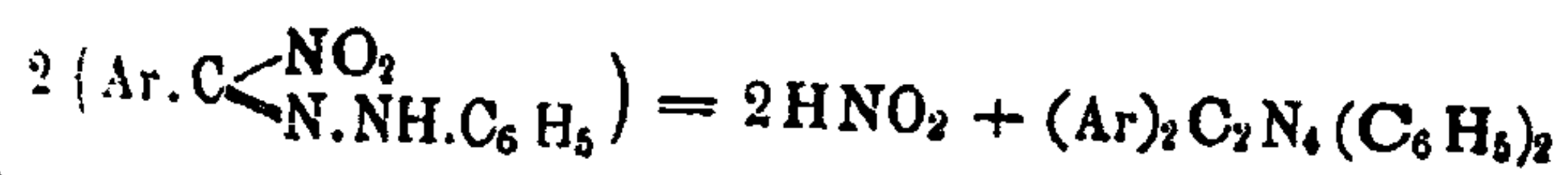
Ueber die Einwirkung von Natriummethylat auf Phenylnitroformaldehydrazon und die Oxydation des Benzaldehydrazons.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die Alkylnitroformaldehydrazone (V. Meyer's Producte der Einwirkung von Diazobenzol auf Nitroparaffine) werden durch Metallalkoholate oder Aetzlaugen hydrolytisch zerlegt in Nitrit und β -acylirte Phenylhydrazine¹⁾:



Anders die Arylnitroformaldehydrazone: dieselben (oder richtiger das Phenyl- und Paranitrophenyl-Nitroformaldehydrazon, denn nur diese wurden bisher untersucht) werden durch Natriummethylat im Sinne der Gleichung:

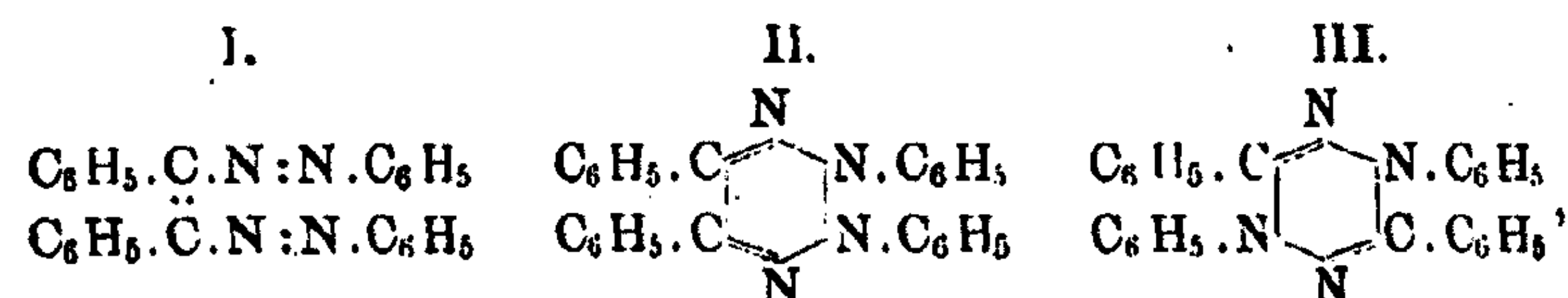


gespalten. So erhielten wir aus Phenylnitroformaldehydrazon und Methylat einen prachtvoll. krystallisirten, intensiv gelb gefärbten Körper (C₆H₅)₂C₂N₄(C₆H₅)₂, über dessen Bruttoformel C₂₈H₂₀N₄

¹⁾ Diese Berichte 31, 2626 [1898]

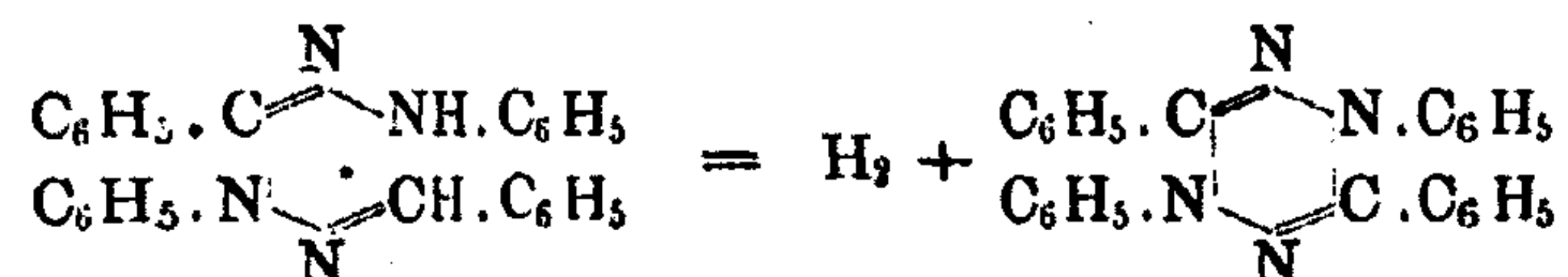
die Ergebnisse der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung keinen Zweifel lassen.

Die ausserordentliche Widerstandsfähigkeit der Substanz gegen chemische Agentien erschwerte anfänglich unsere Versuche, zwischen den zahlreichen, sich a priori darbietenden Constitutionsformeln zu entscheiden; erst die relativ glatt und bei verhältnissmässig niedriger Temperatur sich vollziehende Zinkstaubdestillation, welche den Körper $C_{26}H_{20}N_4$ zur Hauptsache in *Anilin* und *Benzonitril* zerlegt, ermöglichte eine engere Auswahl und beschränkte die Zahl der discutablen Symbole auf drei:



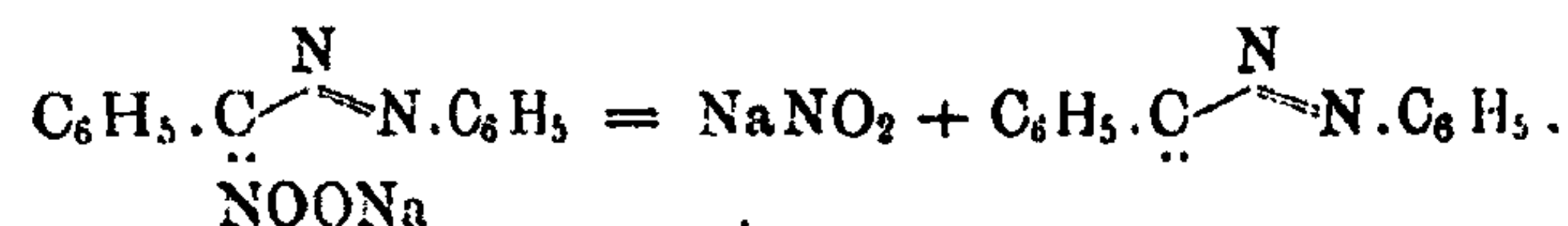
in welchen sowohl die Entstehungsweise aus Phenylnitroformaldehydrazon wie die Reducirbarkeit zu Benzonitril und Anilin einen gleich guten Ausdruck findet.

Formel I, Bisphenylazostilben darstellend, kommt nicht in Betracht, denn der Körper $C_{26}H_{20}N_4$ ist sehr schwer oxydirbar und zeigt in keiner Weise den Charakter einer ungesättigten Verbindung; zwischen Formel II und III konnte die Synthese entscheiden, denn ein Tetrphenyltetrazolin (III) — nicht aber eine dem Symbol II entsprechende Substanz — sollte sich durch Oxydation des Minunni'schen »Dehydrobenzalphenylhydrazons«¹⁾



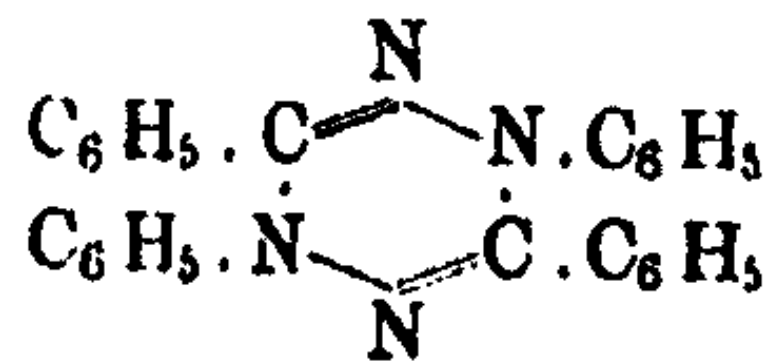
synthetisch darstellen lassen. Wir führten die Oxydation des Minunni'schen Hydrazons aus und überzeugten uns, dass das Product derselben identisch ist mit unserem Körper $C_{26}H_{20}N_4$. Damit ist derselbe zur Genüge als Tetrphenyltetrazolin charakterisirt.

Wie dieses Ringsystem aus dem Phenylnitroformaldehydrazon unter der Einwirkung des Natriummethylats hervorgehen kann, ist leicht einzusehen: das Natriumsalz des Isonitrokörpers (denn dieser wird ja wohl zunächst durch das Alkylat erzeugt) zerfällt in Nitrit und den Molekularrest ($C_{13}N_2H_{10}$)



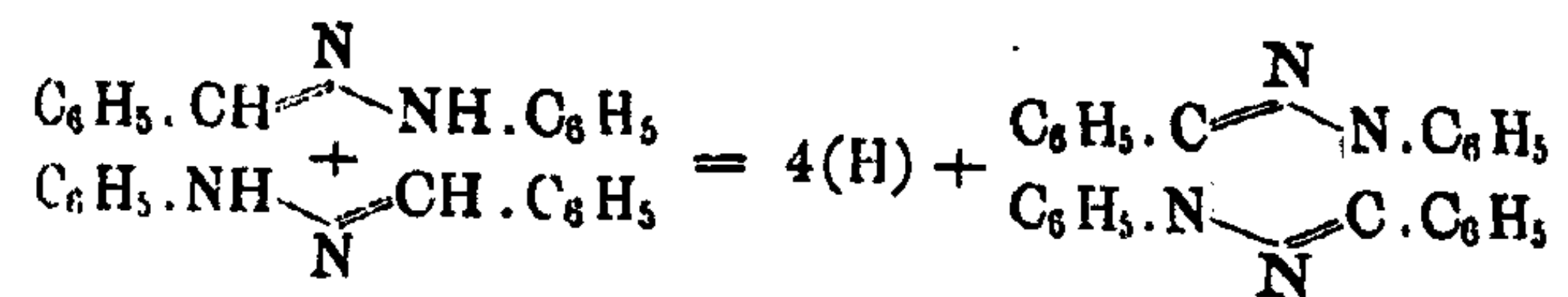
¹⁾ Minunni und Rapp, Gazz. chim. Ital. 26, I, 390 u. 441.

welcher sich sofort zum Tetrazolinderivat



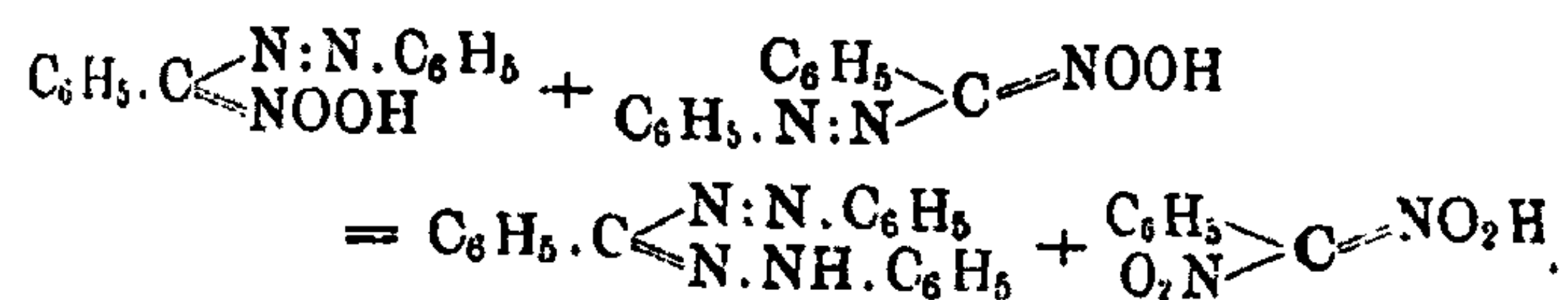
polymerisirt.

Einmal mit diesem wohlcharakterisirten Körper bekannt, konnten wir feststellen, dass er auch bei einer anderen, schon von Ingle und Mann¹⁾ studirten Reaction — nämlich bei der Einwirkung von Jod auf Natrium-Benzaldehydphenylhydrazon — neben dem bereits von den genannten Forschern aufgefundenen α -Benzilosazon und Dibenzaldiphenylhydrotetrazon²⁾ entsteht. Ob er auch hier aus primär erzeugtem (von uns vergeblich unter den Einwirkungsproducten gesuchtem) Dehydrobenzalphenylhydrazon hervorgeht, oder ob er als unmittelbares Oxydationsproduct des Benzaldehydrazons,



zu betrachten ist, entzieht sich der Beurtheilung.

Man erhält aus Phenylnitroformaldehydrazon und Natriummethylat bei richtig gewählten Versuchsbedingungen etwa 39 pCt. Tetraphenyltetrazolin; der Rest an Reactionsproducten entfällt auf Benzoesäure und Benzoesäuremethylester (reichlich 30 pCt.), ein wenig Benzanilid, sehr geringe Mengen einer krystallisirten, bei ca. 109° schmelzenden Base, Natriumnitrit und endlich 1.5 pCt. Phenylformazyl. Letzteres ist wohl als Product der Diazotirung einer Molekel Phenylnitroformaldehydrazon durch eine andere zu betrachten:



Das begleitende Iso-Phenyldinitromethan dürfte durch das Methylat in Natriumnitrit und Benzaldehyd gespalten werden³⁾.

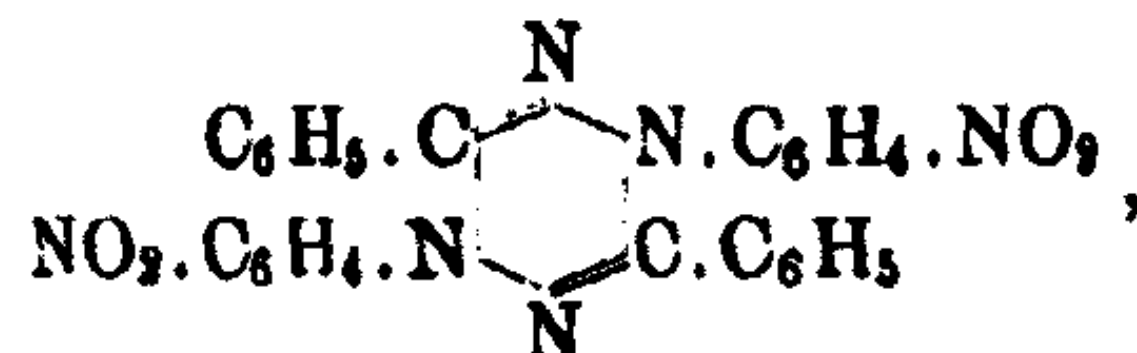
Analog dem Phenylnitroformaldehydrazon verhält sich sein Paranitroderivat gegen Natriummethylat: man erhält neben Nitrit (und

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 47, 610.

²⁾ Minunni, Gazz. chim. Ital. 22, II, 228; 26, I, 441; v. Pechmann, diese Berichte 26, 1045 [1893].

³⁾ Eine etwas andere Erklärung s. b. O. Schmidt, Dissert. 1898, 123.

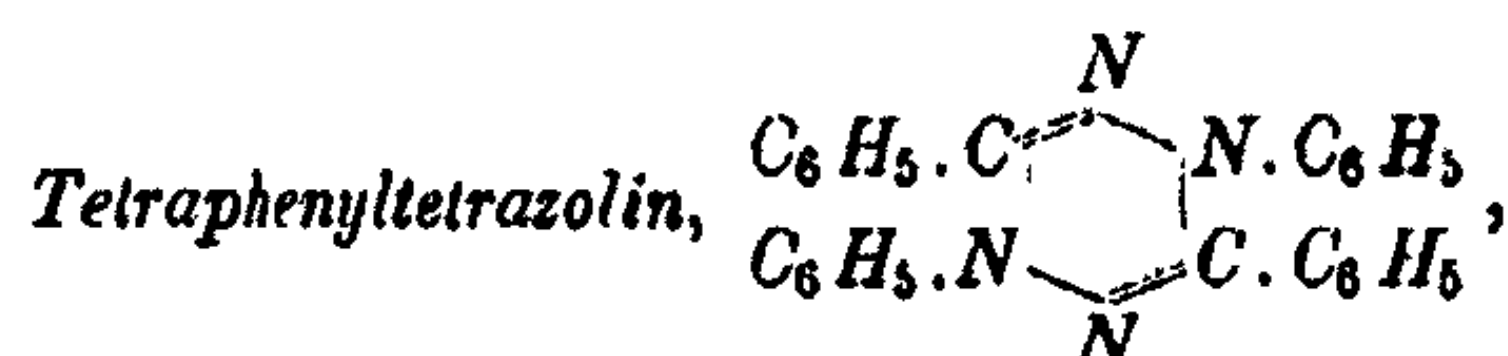
anderen nicht untersuchten Nebenproducten) das Di-*p*-dinitrophenyl-tetrazolin,



das wir als α bezeichnen — zum Unterschied von einem Isomeren (β), welches durch Nitrierung des Tetraphenyltetrazolins dargestellt werden kann. Die Stellung der Nitrogruppen im β -Körper ist nicht ermittelt worden.

Experimenteller Theil.

In eine mit Wasser gekühlte Lösung von 0.4 g Phenylnitroformaldehydrazon in 10 ccm Methylalkohol wurde im Verlauf einiger Stunden Natriummethylatlösung, aus 0.2 g Metall und 5 ccm Holzgeist bereitet, eingetragen. Die sich alsbald dunkelroth färbende Flüssigkeit hatte nach zwölfstündigem Stehen 0.1 g chemisch reiner Krystalle von



abgeschieden. Es bildet (z. B. aus einer Mischung von Benzol und Alkohol oder aus erkaltendem Ligroin anschiessend) prachtvoll bernsteingelbe oder auch intensiv goldgelbe, spröde, mehrere Millimeter lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 203—204°. Sehr schwer in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol, Aceton, kochendem Ligroin, ziemlich schwierig in kaltem Ligroin oder Petroläther löslich.

0.1694 g Sbst.: 0.4988 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.1889 g Sbst.: 0.5595 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 17.2 ccm N (23°, 722.5 mm).

C₂₆H₂₀N₄. Ber. C 80.41, H 5.15, N 14.43.

Gef. » 80.30, 80.77, » 5.31, 5.42, » 14.50.

Mol.-Gew.-Bestimmung. Ebullioskopisch nach Beckmann.

Chloroform = 18.10 g. K = 36.6.

Sbst.	Erhöhung	Mol.-Gew.	
0.1802	0.0885°	407.4	
0.2990	0.149°	401.5	M. Ber. = 388.
0.4280	0.215°	398.3	Gef. = 400.4.
0.5466	0.278°	394.0	

Mol.-Gew.-Bestimmung. Kryoskopisch.

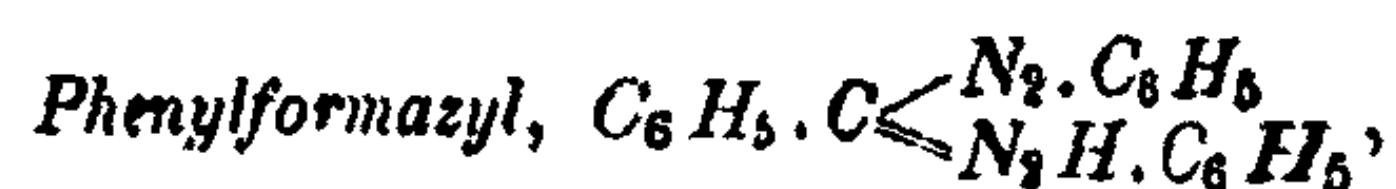
Benzol = 16.47. K = 54.34.

Sbst.	Erniedrigung	Mol.-Gew.	
0.2151	0.135°	383	M. Ber. = 388.
0.3616	0.322°	371	Gef. = 376.
0.5136	0.454°	373	

Die schwach gelbe Farbe der Lösung des Tetraphenyltetrazolins in concentrirter Schwefelsäure geht auf Zusatz von Kaliumbichromat in dunkles Violet über; die Acetonlösung wird auf Zusatz von Salzsäure und etwas Natriumnitrit dunkel violettbraun.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodmethyl und Holzgeist auf 130° erhält man ein Jodmethylat.

Zur Untersuchung der Nebenproducte kamen 11.4 g Phenylnitroformaldehydrazon zur Verarbeitung, welche in Portionen von je 1 g in 15 ccm Methylalkohol gelöst und auf kochendem Wasserbad innerhalb 30 Minuten mit 0.3 g Natrium, gelöst in 7.5 ccm Holzgeist, versetzt wurden. Nachdem sich aus der erkalteten Flüssigkeit bei einigem Stehen 3.2 g reines Tetraphenyltetrazolin abgeschieden hatten, fielen aus der Mutterlauge 0.5 g eines rothen Pulvers aus, welches durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und aus Ligroin in etwa 0.4 g Tetraphenyltetrazolin und 0.1 g



zerlegt werden konnte. Es krystallisirte aus erkaltendem Ligroin in braunrothen, metallisch grün schimmernden verfilzten Nadeln — genau wie ein auf anderem Wege hergestelltes Vergleichspräparat, mit welchem es auch im Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften übereinstimmte¹⁾.

Das alkoholisch-wässrige Filtrat wurde in bekannter Weise in neutrale (2.2 g), saure (1.2 g) und basische (0.2 g) Antheile zerlegt. Als die ersten mit wenig kaltem Aether übergossen wurden, blieb (in ziemlich geringer Menge) ein weisser Körper zurück, welcher aus erkaltendem Alkohol in glänzenden, constant bei 161—161.5° schmelzenden Blättchen krystallisirte, durch heisse, mit etwas Wasser versetzte, concentrirte Schwefelsäure in Benzoësäure und Anilin zerlegt wurde. mithin nur *Benzanilid* sein konnte, mit welchem er auch durch directen Vergleich identificirt wurde.

Das ätherische, nach Nitrobenzol riechende Filtrat enthielt *Benzoësäuremethylester*; der letztere wurde durch Dampfdestillation gereinigt und am Geruch und an seinen Verseifungsproducten erkannt.

Die sauren Reactionsproducte, im rohen Zustande nach Pheno riechend, bestanden zur Hauptsache aus *Benzoësäure*; die basischen enthielten einen aus erkaltendem Ligroin in schwach grau gefärbten, bei etwa 109° schmelzenden Nadeln krystallisirenden, zur genaueren Untersuchung in unzureichender Menge vorliegenden Körper.

In der wässrigen Lösung, aus welcher alle eben genannten Stoffe zuvor durch Ausäthern entfernt waren, fanden sich in reichlicher Menge salpetrige Säure und Salpetersäure, sowie etwas Ammoniak vor.

¹⁾ Diese Berichte 27, 158 [1894].

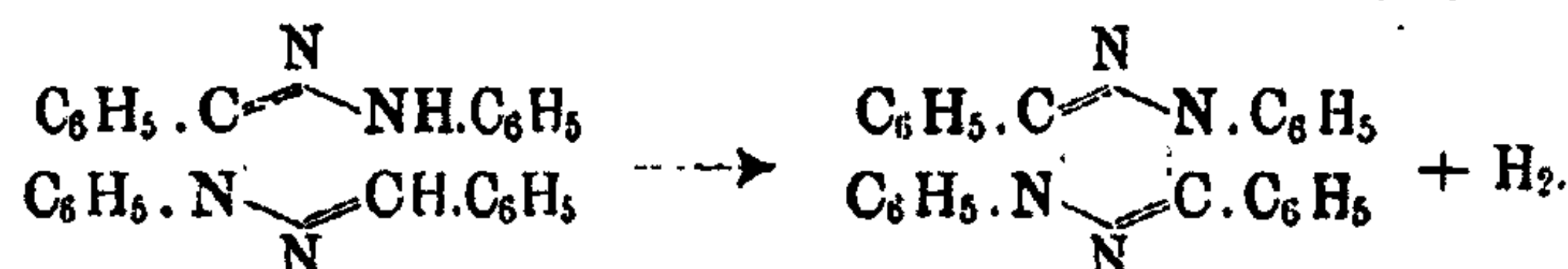
Zinkstaubdestillation des Tetraphenyltetrazolins.

Ein inniges Gemisch von 1 g Tetrazolin und 10 g Zinkstaub wurde in einer einseitig zugeschmolzenen, knieförmig gebogenen Verbrennungsröhre über eine 6–8 cm lange Schicht Zinkstaub destillirt. Schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur — weit unterhalb Rothgluth — geht ein nach Ammoniak, Anilin und Benzonitril riechendes Oel über. Es wurde mit Aether gesammelt und basische Antheile — 0.2 g Anilin — durch verdünnte Schwefelsäure entfernt. Als Aetherrückstand hinterbleibt ein Oel, in welchem weder Nitrobenzol noch Benzaldehyd nachweisbar ist und welches sich bei mehrstündigem Kochen mit doppeltnormaler Natronlauge und etwas Alkohol zu einem Gemisch von Benzamid und Benzoësäure (beide rein isolirt) verseifen lässt, mithin nichts anderes als Benzonitril ist. Seine Menge (leider war versäumt, es zu wägen) ist sehr beträchlich (etwa 0.3–0.4 g). Die verhältnismässig glatt verlaufende Zinkstaubdestillation machte es uns wahrscheinlich, dass die als Anilin und Benzonitril ausgelösten Atomgruppen



im Tetraphenyltetrazolin präformirt sind. Zur Bestätigung dieser Annahme diene die

Synthese des Tetraphenyltetrazolins aus Dehydrobenzalphenylhydrazon¹⁾,



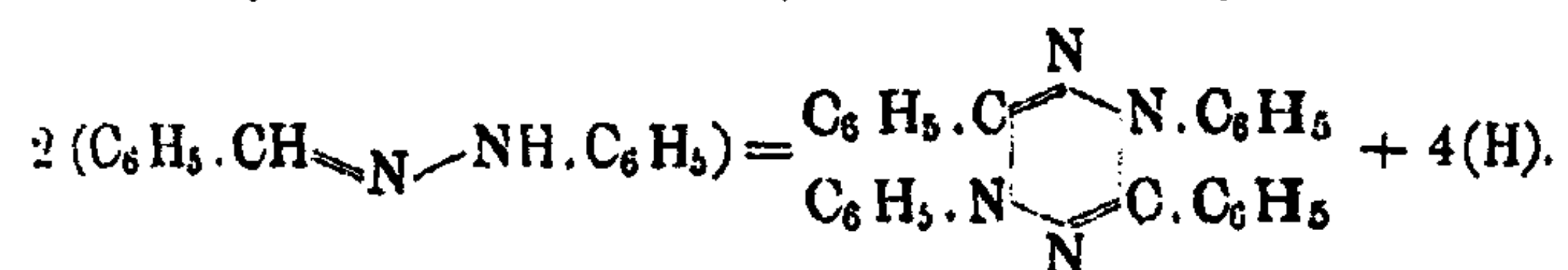
Eine benzolische Lösung des Minunni'schen Dehydrobenzalphenylhydrazons (3 g) versetzte man mit einer Lösung von Natrium (0.45 g) in absolutem Alkohol und dann allmählich unter Umschütteln mit benzolischer Jodsolution (1.7 g Jod). Nach anderthalbstündigem Stehen wurde das inzwischen ausgefallene Jodnatrium aus der dunkelrothen Flüssigkeit mit Wasser, unangegriffenes Jod mit Bisulfit entfernt und, nachdem die dann noch suspendirten Krystalle²⁾ abfiltrirt waren, das Benzol abdestillirt. Der zunächst graugrüne und harz-

¹⁾ Es gelang nicht, dasselbe durch Erhitzen von β -Benzoylphenylhydrazin darzustellen, analog der Synthese des Diphenyltetrazolins aus Formylphenylhydrazin, diese Berichte 30, 1263 [1897]; ebensowenig aus Benzotrichlorid, Phenylhydrazin und alkoholischem Kali, vergl. Rubemann. Journ. chem. Soc. 53, 850.

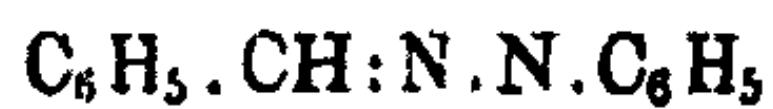
²⁾ Da sie uns nicht interessirten, wurden sie nicht untersucht; vielleicht bestanden sie aus v. Pechmann's Dibenzaldiphenylhydrotetrazon und Minunni's »drittem Oxydationsproduct« (Gaz. chim. Ital. 26, I, 444).

durchsetzte Rückstand wird durch kochenden Alkohol von färbenden und harzigen Beimengungen befreit, in Benzol gelöst und wieder mit Alkohol gefällt, wobei der Hauptantheil des Ausgangsmaterials zurückerhalten wird. Aus der zuvor etwas eingeeengten Mutterlauge schiessen beim Abkühlen gelbe Krystalle an, welche sich durch mechanische Auslese oder durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol-Benzol reinigen lassen. Auf diese Weise wurden im Ganzen 0.08 g¹⁾ (3 pCt.) analysenreines Tetraphenyltetrazolin gewonnen — in jeder Beziehung mit dem aus Phenylnitroformaldehydrazon dargestellten Präparat identisch. Zum Ueberfluss wurde es noch in das sehr charakteristische Dinitroderivat verwandelt (s. unten) und auch dieses durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften scharf agnoscirt.

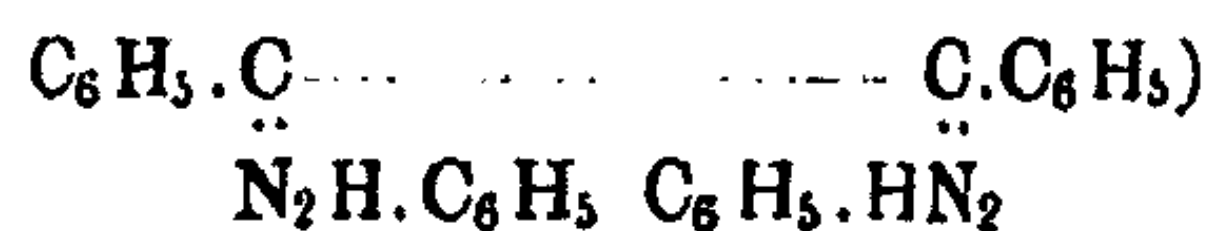
Directe Oxydation des Benzaldehydrazons zu Tetraphenyltetrazolin.



erfolgt, wenn man Jod bei Gegenwart von Natriumäthylat als Oxydationsmittel benutzt. Der nämliche Oxydationsprocess ist schon von Ingle und Mann studirt worden. Wir stellten fest, dass dabei ausser den von ihnen aufgefundenen Substanzen (Dibenzaldiphenylhydrotetrazon



und α -Benzilosazon



auch Tetraphenyltetrazolin in nicht ganz unbeträchtlicher Menge (etwa 8 pCt.) erzeugt wird:

Zu einer ätherischen Lösung von 30 g Benzaldehydphenylhydrazon gab man auf einmal in dünnem Strahl eine Lösung von 4.2 g Natrium in 60 cem absolutem Alkohol und aladann unter Umschütteln innerhalb 10 Minuten eine ätherische Lösung von 19.5 g Jod. Nach dreiviertelstündigem, durch öfteres Umschwenken unterbrochenem Stehen werden das mittlerweile ausgefallene Jodnatrium durch Wasser, das noch unverbrauchte Jod durch Bisulfit entfernt und dann geringe Mengen eines braungelben Körpers abfiltrirt, der sich nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Benzol als v. Pechmann's Dibenzaldiphenylhydrotetrazon erweist (durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure).

¹⁾ Im Ganzen ist natürlich mehr entstanden. Vermuthlich wird sich die Ausbeute erheblich verbessern lassen.

Das ätherische Filtrat hinterlässt einen harzigen, braunrothen Rückstand, welcher mit 100 ccm Alkohol erwärmt, heiss abgesaugt und mit 50 ccm warmem Alkohol ausgewaschen wird. Filtrerrückstand (I), hellgelbe Krystalle, Schmp. 190–200° (7.5 g). Aus dem Filtrat scheiden sich rothbraune Krystalle (II)¹⁾ ab; Schmp. ca. 160° (6.5 g). Beide sind Gemische von Benzilosazon und Tetraphenyltetrazolin; Ersteres überwiegt in I, Letzteres in II. Dieses enthält ausserdem noch unverändertes Ausgangsmaterial und ganz geringe Mengen von Dibenzaldiphenylhydrotetrazon.

I wird in warmem Chloroform gelöst und mit ungefähr dem gleichen Volumen Alkohol versetzt; beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Benzilosazons mit nur wenig Tetraphenyltetrazolin aus (Ia). Die auf ein Drittel eingeeengte Mutterlauge scheidet beim Abkühlen ein Gemisch beider Körper ab, welches wieder in derselben Weise in Krystalle und eine chloroformisch-alkoholische Lösung zerlegt wird; die Krystalle werden mit Ia, die Lösung mit der früheren Mutterlauge vereinigt. Concentrirt man die beiden Flüssigkeiten auf die Hälfte ihres Volumens, so krystallisirt das Tetraphenyltetrazolin schon in der Hitze in fast reinem Zustand in Form glitzernder, goldgelber Nadeln aus. Man saugt sie vor dem Erkalten ab und überlässt das Filtrat in einer flachen Schale freiwilliger Verdunstung; am Rand scheiden sich dann vollständig reine, mehrere Millimeter lange und leicht auslesbare Krystalle von Tetraphenyltetrazolin ab, während auf dem Boden eine Mischung von diesem und Benzilosazon als hellgelbes Krystallpulver hinterbleibt, welches wiederum der Behandlung mit Chloroform und Alkohol zu unterziehen ist. Das Osazon wird durch Alkohol zur Hauptsache ausgefällt, das Tetrazolin bleibt grösstentheils in Lösung.

Die Behandlung von II erfolgt in ähnlicher Weise wie die von I. Der Trockenrückstand der letzten Mutterlauge enthält in diesem Fall etwas unverändertes Benzaldehydphenylhydrazon und ganz kleine Mengen Dibenzaldiphenylhydrotetrazon; man entfernt sie durch etwas kochenden Alkohol und zerlegt das Zurückbleibende wie oben durch Chloroform und Alkohol.

Die Reinheit des Tetraphenyltetrazolins, von welchem insgesamt 2.3–2.4 g isolirt wurden, controllire man ausser durch den Schmelzpunkt durch die Lösungsfarbe gegenüber concentrirter Schwefelsäure, welche rein gelb sein muss. Zur Beseitigung von Beimengungen empfiehlt es sich, die heisse Benzollösung mit dem ungefähr doppelten Volumen Alkohol zu versetzen und diese Operation eventuell einige

¹⁾ Die Mutterlauge war für uns ohne Interesse, da sie kaum Tetraphenyltetrazolin enthält.

Male zu wiederholen. Fremdkörper pflegen in der Mutterlauge zu verbleiben.

Den Schmelzpunkt des α -Benzilosazons fanden wir etwas anders wie Ingle und Man¹⁾ und wie Biltz²⁾; bei sehr raschem Erhitzen bei 218°, bei mässig schnellem Tempo bei 214–215° (uncorr.). Hält man die Temperatur längere Zeit auf 205–210°, so kann man das Präparat auch schon innerhalb dieses Intervalls zum Schmelzen bringen. β -Benzilosazon verflüssigt sich nach unseren Beobachtungen³⁾ — sehr rasch erhitzt — bei 235–236°⁴⁾ (uncorr.).

β -Dinitrotetraphenyltetrazolin, $C_{26}H_{18}(NO_2)_2N_4$.

Giebt man zur heissen Lösung von 1 g Tetraphenyltetrazolin in 35–40 ccm Eisessig tropfenweis 1.5 g einer Mischung von 1 Gewichtstheil concentrirter Salpetersäure und 3 Gewichtstheilen Eisessig, so färbt sie sich zunächst dunkelblaugrün, nimmt bald einen schmutzigen Ton an, um schliesslich braunroth zu werden unter gleichzeitiger Abscheidung von 0.6 g braunrother, glänzender Krystalle. Die lauwarm abgesaugte und wiederum fast zum Sieden erhitzte Lösung setzt nach Zusatz weiterer 0.5 g obiger Salpetersäuremischung nochmals 0.28 g des nämlichen Körpers ab. — Derselbe kann auch durch Erwärmen der eisessigsäuren Lösung des Tetrazolins mit Amylnitrit dargestellt werden.

Aus kochendem Xylol, in welchem das Nitroproduct, sich leicht löst, krystallisirt es beim Erkalten reichlich in kurzen, braunrothen, glänzenden Nadelchen, welche schnell erhitzt bei 310°, langsam erhitzt, tiefer (bis zu 299°) [uncorr.] schmelzen und von Alkohol, Eisessig, Amylalkohol, Aceton schwer gelöst werden. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Krystalle mit grünstichig gelber, auf Zusatz von wenig Bichromat dunkelgrünbraun, durch mehr Chromat hellgrün werdender Farbe auf.

0.1783 g Sbst.: 0.4292 g CO_2 , 0.0634 g H_2O . — 0.1078 g Sbst.: 17.7 ccm N (18°, 725 mm). — 0.1099 g Sbst.: 18.2 ccm N (20°, 722 mm).

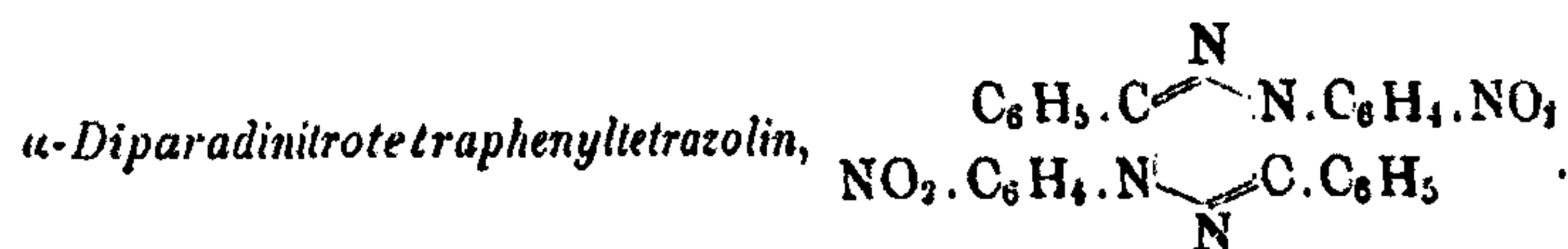
$C_{26}H_{18}N_4O_4$. Ber. C 65.28, H 3.76, N 17.57.

Gef. » 65.56, » 3.95, » 18.04, 17.95.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 67, 606. ²⁾ Ann. d. Chem. 305, 172.

³⁾ Vgl. Pickel, Ann. d. Chem. 232, 230 und Biltz, ibid. 305, 173.

⁴⁾ Zur Darstellung des Benzilmonophenylhydrazons (Schmp. 134°, uncorr.) verfähre man wie beim Osazon, d. h. man trage in die alkoholische, warme Lösung von 1 g Benzil (1 Mol.) allmählich 1.6 g feingepulvertes Phenylhydrazinchlorhydrat (reichlich 2 Mol.) ein, erwärme aber nicht 6–8 Stunden (Vorschrift für das Osazon), sondern nur $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stunde. Das Hydrazone wird direct fast rein erhalten. Vgl. Bülow, Ann. d. Chem. 236, 197.



Die Suspension von je 1 g Phenylnitroformaldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)^1$, in 20 ccm Methylalkohol wird ganz allmählich innerhalb mehrerer Stunden mit 7.6 ccm = 3 Mol. Natriummethylat (1 Na:25 CH₃.OH) versetzt. Aus der zunächst klaren, gelbbraunen Flüssigkeit krystallisiren nach einigem Stehen feine rothe Nadelchen aus (0.35 g). Sie wurden erst mit einer unzureichenden Menge Xylol ausgekocht und dann aus einem grösseren Volumen desselben Lösungsmittels umkrystallisirt. Die beim Erkalten anschiessenden, feinen, stark schimmernden, rothen Nadeln schmelzen noch nicht bei 300°, sind in Benzol, Xylol, Aceton schwer löslich und werden von concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber, auf Zusatz von Bichromat in schmutziges Grüngelb umschlagender Farbe aufgenommen.

0.1482 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1224 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 721 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$. Ber. C 65.27, H 3.76, N 17.57.
Gef. » 65.04, » 3.94, » 17.66.

In der (nicht näher untersuchten) Mutterlauge befinden sich Nitrit, Benzoësäureester und vielleicht



man erhält nämlich auf Zusatz von Wasser ein violettes, beim Reiben grünen Schimmer zeigendes Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe auflöst und seinem ganzen Verhalten nach wohl die genannte Formazylverbindung sein könnte.

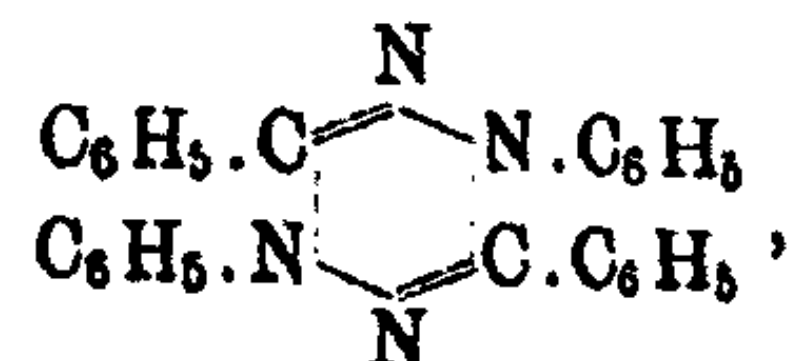
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ S. Dissert. von Grob, Zürich 1899.

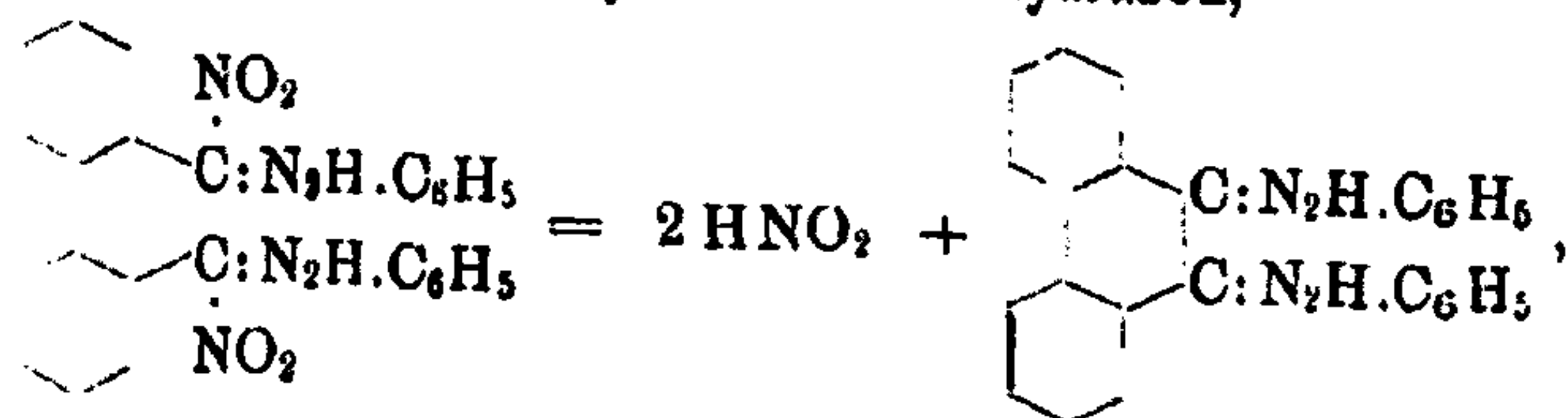
81. Eug. Bamberger und Jacob Grob: Ueber das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Aus der Einwirkung von Natriummethylat auf Phenylnitroformaldehydazone geht, wie in der voranstehenden Mittheilung auseinandergesetzt ist, ein gelb gefärbter Körper von der Formel $C_{16}H_{20}N_4$ hervor. Bevor wir in demselben das Tetraphenyltetrazolin,



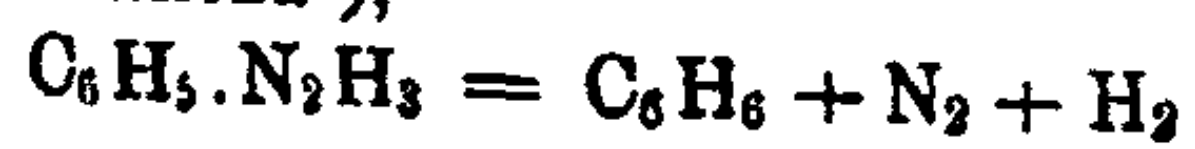
erkannt hatten, rechneten wir mit der Möglichkeit, in ihm das noch unbekanntes Osazon des Phenanthrenchinons in Händen zu haben, dessen Entstehung aus Phenylnitroformaldehydazone,



sehr wohl im Bereich der Wahrscheinlichkeit gelegen hätte.

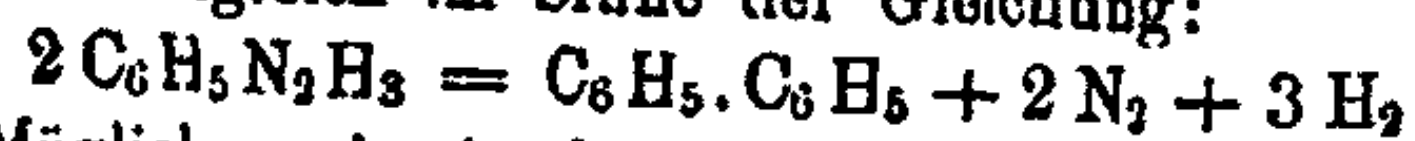
Zur Prüfung dieser anfangs in Erwägung gezogenen Hypothese versuchten wir, Phenanthrenchinonosazon darzustellen, waren aber in diesem Vorhaben nicht glücklicher als frühere Experimentatoren, welche aus Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin lediglich das Monohydrazon erhielten¹⁾. Immerhin beobachteten wir bei der Gelegenheit eine eigenthümliche Art der Wechselwirkung zwischen jenen beiden Stoffen, die aus der Mittheilung werth erscheint.

Phenanthrenchinon verwandelt sich unter der Einwirkung des Phenylhydrazins in eine hochmolekulare, äusserst widerstandsfähige Substanz von der Formel $C_{28}H_{17}NO$. Für die Beurtheilung ihrer chemischen Natur gab die Beobachtung, dass gleichzeitig Stickstoff und Benzol in reichlicher Menge entstehen, einen wichtigen Fingerzeig: offenbar hatte das Phenylhydrazin, in bekannter Weise in Benzol, Stickstoff und Wasserstoff zerfallend²⁾,



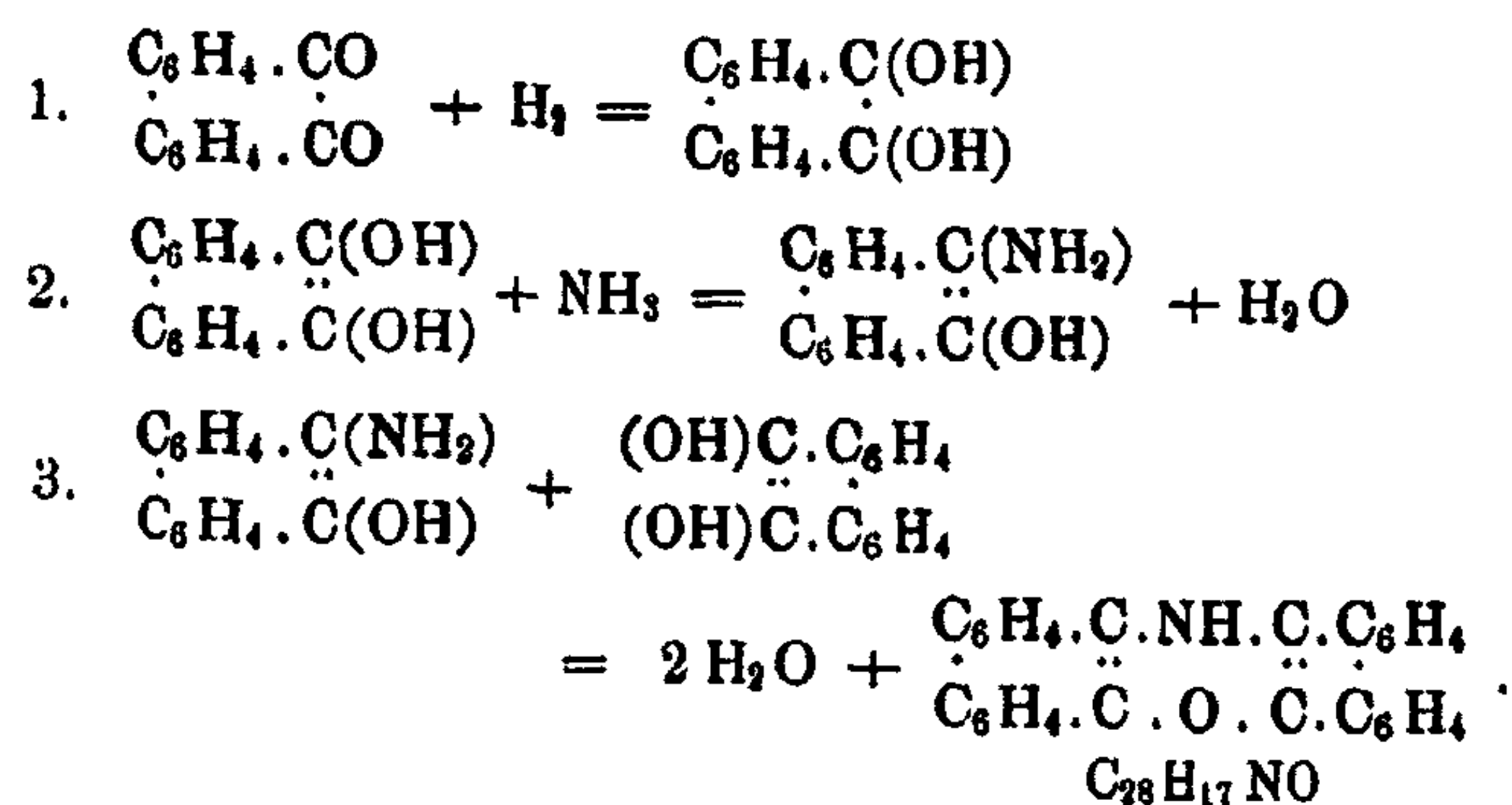
¹⁾ Zincke, diese Berichte 16, 1564 [1883].

²⁾ Da sich unter den Nebenproducten auch Diphenyl vorfindet, so mag das Phenylhydrazin zugleich im Sinne der Gleichung:



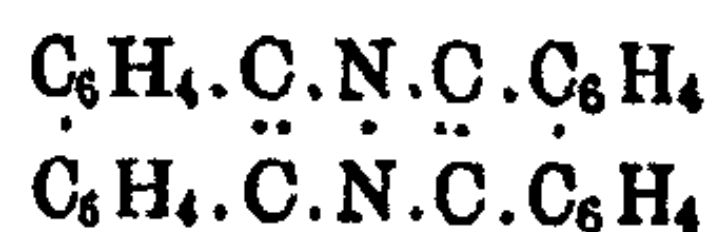
zerfallen sein. Möglicherweise ist das Phenylhydrazin zunächst zu Diazobenzol oxydirt und aus diesem Diphenyl erzeugt werden.

auf das Phenanthrenchinon als Reduktionsmittel eingewirkt und dasselbe in Phenanthrenhydrochinon verwandelt; dieses war aller Wahrscheinlichkeit nach der Generator des Körpers $C_{28}H_{17}NO$. Für die Frage, wie derselbe aus Phenanthrenhydrochinon entstanden sein mochte, ist eine weitere Beobachtung von Wichtigkeit: dass nämlich ausser $C_{28}H_{17}NO$, Benzol und Stickstoff zugleich beträchtliche Mengen Ammoniak — als Reduktionsproduct des Phenylhydrazins oft beobachtet — erzeugt werden. Vermuthlich ist das Phenanthrenhydrochinon zunächst durch das Ammoniak in Oxyamidophenanthren verwandelt worden und Letzteres hat sich dann mit noch unverändertem Hydrochinon zu obigem Reaktionsproduct $C_{28}H_{17}NO$ condensirt. Nach unserem Dafürhalten setzt sich demnach die Reaction zwischen Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin bzw. dem aus Letzterem entwickelten Wasserstoff und Ammoniak aus folgenden Theilvorgängen zusammen:



Dass mit dieser Auffassung das Richtige getroffen ist, geht weniger aus der (an sich nicht viel beweisenden) Acetylirbarkeit des Körpers $C_{28}H_{17}NO$, als vor allem aus der Thatsache hervor, dass es möglich ist, die nämliche Substanz aus Phenanthrenhydrochinon und Ammoniak zu erzeugen, d. h. die Prozesse 2. und 3. zu verwirklichen.

Der letzte Zweifel schwand, als die erhitze Nitrobenzollösung unserer hochmolekularen Substanz einem Strom gasförmigen Ammoniaks ausgesetzt wurde; sie verwandelte sich dabei in das seit langem bekannte Phenanthrazin, dessen Constitution



als festgestellt betrachtet werden kann¹⁾. Dieser Uebergang macht die oben abgeleitete Vermuthung über die Constitutionsformel des

¹⁾ Japp, Chem. Soc. 1886, 1, 843 und Leuckart, Journ. für prakt. Chem. 41, 335.

fast völlig. Im Kühler, aus welchem viel Ammoniak entweicht, condensirt sich Wasser und Benzol; von Letzterem liessen sich etwa 5 ccm in reinem Zustand herausfractioniren (Sdp. 79.5—80°).

Der Kolbeninhalt wurde mit 20 ccm siedendem Alkohol verrieben, in der Hitze abfiltrirt und dann in der gleichen Weise noch 2—3 Mal mit je 10 ccm Alkohol ausgelaugt. Der Rückstand — ein braunrothes Krystallpulver im Gewicht von etwa 6 g — ist durch Krystallisation aus kochendem Nitrobenzol oder grossen Mengen siedenden Xylols (noch besser Cumols) leicht zu reinigen; noch empfehlenswerther ist siedendes Naphtalin als Krystallisationsmittel; der erstarrte Kohlenwasserstoff wird nach dem Erkalten mittels Aether weggelöst.

Phenanthroxazin bildet feine, intensiv bronzeglänzende Nadelchen von metallischem grünem Oberflächenschimmer, welche (im Salpeterbad) bei 350—355° schmelzen (uncorr.) und höher erhitzt — nur zum kleinen Theil unzersetzt — als ein prächtiger Regen rothbrauner Krystalschüppchen sublimiren. Die grünen Krystalle bilden zerrieben ein rothbraunes Pulver. Kaum löslich in den üblichen Solventien; am reichlichsten, aber immerhin noch schwer, wird es von Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, viel weniger von Xylol, Cumol und Benzoösäureäthylester aufgenommen; alle diese Medien scheiden beim Erkalten nur geringe Mengen der gelösten Substanz wieder aus.

Phenanthroxazin verhält sich gegen Alkalien und Säuren indifferent; concentrirte Schwefelsäure löst es (etwas schwierig) mit violetter, beim Verreiben mit einem Bichromatkryställchen in Blau, dann schmutziges Grünbraun umschlagender Farbe. Concentrirteste rauchende Salpetersäure (D = 1.52) nimmt Phenanthroxazinstäubchen mit tief violettrother, fuchsinähnlicher Farbe auf; vorsichtiges Hinzufügen von Wasser bewirkt Uebergang in Grünblau, mehr Wasser die Abscheidung grünblauer Flocken von kupferrothem Oberflächenglanz (Nitroderivat?); bei Verwendung grösserer Substanzmengen ist die Farbe der salpetersauren Lösung tief violett.

0.1532 g Sbst.: 0.4888 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.0941 g Sbst.: 3.6 ccm N (22°, 722 mm). — 0.1240 g Sbst.: 0.3989 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1913 g Sbst.: 6.8 ccm N (19.5°, 726 mm).

C₂₁H₁₇NO. Ber. C 87.42, H 4.44, N 3.66.

Gef. » 87.02, 87.72, » 4.42, 4.63, » 4.10, 3.88.

Kochendes Essigsäureanhydrid ist selbst im Verlauf mehrerer Stunden ohne Wirkung auf Phenanthroxazin; fügt man aber Chlorzink hinzu, so färbt sich die Suspension violett und nach wenigen Minuten Kochens scheidet sich beim Eingiessen in Wasser ein braunes Pulver ab, das durch fractionirten Zusatz von Petroläther zur benzolischen Lösung gereinigt wird. Krystallisirt man die reinsten Abscheidungen aus kochendem Amylalkohol um, so erhält man feine,

reines und nach ein- oder zwei-maligem Umkrystallisiren aus siedendem Cumol analysenreines Phenanthrazin, identisch mit dem von Sommaruga als »Diphenanthrenazotid« bezeichneten und von verschiedenen Forschern aus Phenanthrenchinon und Ammoniak dargestellten Körper $C_{28}H_{18}N_2$ ¹⁾. Concentrirte Schwefelsäure löst im ersten Moment orangeroth, dann blau; rauchende Salpetersäure erst orange, dann gelb. Phenanthrazin schmilzt bei 440–441° und löst sich in heissem Cumol mit blavioletter Fluorescenz. Wir identificirten unser Präparat — schwach grünstichig strohgelbe, glitzernde, flache Nadeln (aus Cumol) — durch directen Vergleich mit einem nach Leuckart aus Phenanthrenchinon und Ammoniumformiat hergestellten und analysirten es:

0.0904 g Sbst.: 0.2919 g CO_2 , 0.0384 g H_2O . — 0.2070 g Sbst.: 0.6685 g CO_2 , 0.0774 g H_2O . — 0.0841 g Sbst.: 5.8 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{28}H_{18}N_2$. Ber. C 88.42, H 4.21, N 7.37.

Gef. » 88.07, 88.08, » 4.72, 4.16, » 7.39.

Es ist wahrscheinlich, dass Phenanthrazin auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenanthrenchinon entsteht, besonders wenn dieselbe längere Zeit andauert.

Der oben erwähnte Rückstand A enthält Phenanthrazin und unverändertes Phenanthroxazin; beim Sublimiren wird Letzteres grösstentheils zersetzt, während das Phenanthrazin sich in Form federleichter Krystallschüppchen in fast reinem Zustand verdichtet. Geringe Mengen desselben finden sich auch in den ursprünglichen Nitrobenzolmutterlaugen vor.

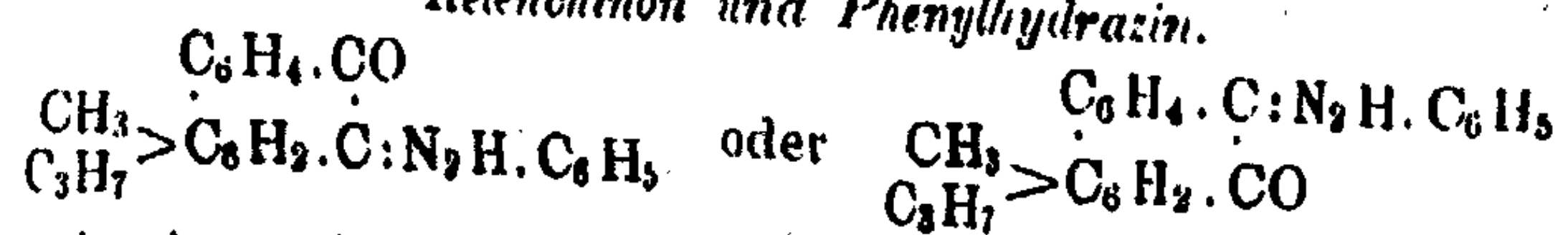
Phenanthrenhydrochinon und Ammoniak.

Phenanthroxazin und Phenanthrazin.

In eine auf 120–130° erhitze Cumollösung von 1.5 g Phenanthrenhydrochinon wurde trocknes Ammoniak eingeleitet und das sich alsbald abscheidende braunschwarze Krystallpulver nach 10 Minuten abgesaugt (I. 0.8–0.9 g); nach weiterem einstündigem Durchleiten von Ammoniak krystallisirt aus der heiss filtrirten Flüssigkeit ein gelbbraunes feines Pulver (II. höchstens 0.1 g); im Ableitungsröhr condensirt sich Wasser. I besteht ganz überwiegend aus Phenanthroxazin, II hauptsächlich aus Phenanthrazin. Ersteres bleibt in reinem Zustand zurück, wenn I einige Male mit wenig Nitrobenzol ausgekocht wird; es wurde durch den Schmelzpunkt und alle übrigen, oben angegebenen Eigenschaften identificirt. Aus II lässt sich reines Phenanthrazin am einfachsten durch Sublimation erhalten.

¹⁾ Graebe, diese Berichte 7, 785 [1874]; Zincke, ibid 12, 1643 [1879]; Anschütz und Schultz, Ann. d. Chem. 196, 54; Sommaruga, Wiener Monatshefte I, 159; Japp, Journ. Chem. Soc. 1886, 1, 843; Leuckart, Journ. für prakt. Chem. 41, 335.

Retenchinon und Phenylhydrazin.



1 g in wenig Aether suspendirtes Retenchinon wurde auf einmal mit 1 g Phenylhydrazin versetzt. Das Chinon löst sich beim Umschütteln bald unter Gas- und Ammoniak-Entwicklung auf. Wenn die Reaction nachgelassen hat, wird der Aether entfernt und der Rückstand eine Stunde auf 130–140° erhitzt, wobei weitere Ammoniakabspaltung, sowie Bildung von Wasser und Benzol zu beobachten ist; das Benzol wurde als *m*-Dinitroderivat (Schmp. 90°) identificirt. Das braune, etwas schmierige Reactionsproduct wird mit einigen cem Alkohol aufgeköcht, abgesaugt (0.3–0.5 g) und aus kochendem Ligroin oder einem Gemisch gleicher Theile Benzol und Alkohol umkrystallisirt.

Haarfeine, leuchtend orangerothe, stark verfilzte Nadeln von schwachem Metallschimmer (aus Ligroin). Schmp. 159.5–160.5°. Leicht löslich in kochendem Ligroin, Benzol, Aceton, Eisessig, Aether, spielend in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol.

0.1681 g Sbst.: 0.4998 g CO₂, 0.0953 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 9.2 cem N (22°, 725 mm). — 0.201 g Sbst.: 15.3 cem N (25°, 724 mm).

C₂₄H₂₂N₂O. Ber. C 81.36, H 6.21, N 7.91.
Gef. » 81.09, » 6.29, » 8.10, 8.06.

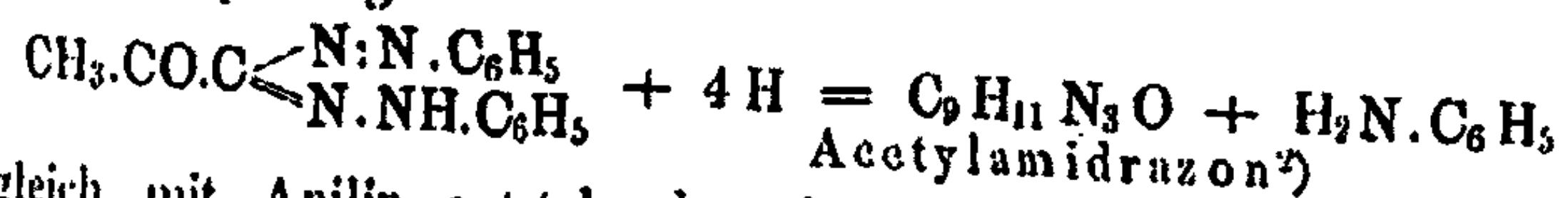
Wir haben uns vergeblich bemüht, neben dem Hydrazon das auf Grund der Ammoniak- und Benzol-Bildung erwartete »Retenoxazin« aufzufinden.

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

82. Eug. Bamberger und Jac. Grob: Ueber das Acetylamidrazon.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Unter diesem Namen ist vor längerer Zeit von Bamberger und Lorenzen¹⁾ ein aus Formazylmethylketon als Product »normaler Azospaltung

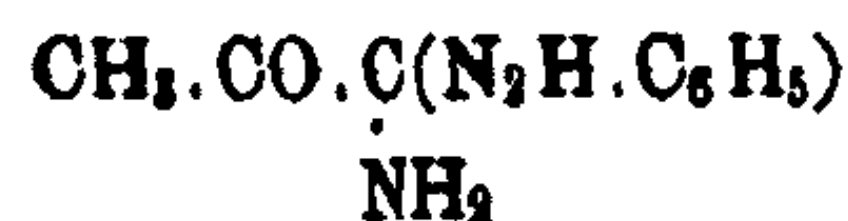


zugleich mit Anilin entstehendes, basisches Reductionsproduct be-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3541 [1892] und bes. Bamberger u. de Gruyter, diese Berichte 26, 2783 [1893] und Jagersbacher, diese Berichte 28, 1283 [1895].

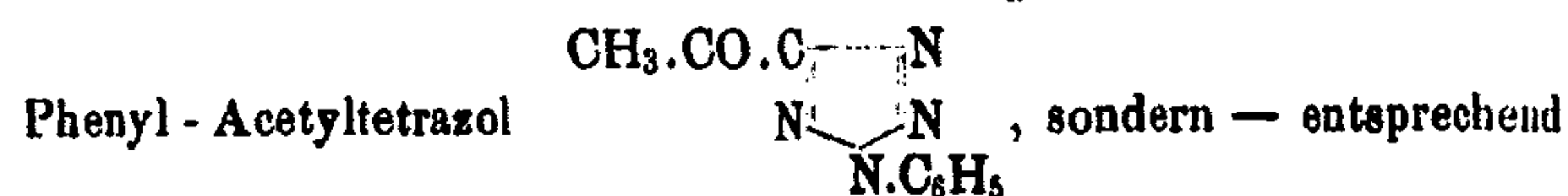
²⁾ Pinner, welcher die Körperklasse, zu der das Acetylamidrazon gehört, entdeckt hat, nennt sie »Hydrazidine«, vgl. diese Berichte 27, 3273 [1894] und 28, 1283 [1895].

geschrieben worden, welchem nach Ausweis der in der Fussnote citirten Mittheilungen die Formel

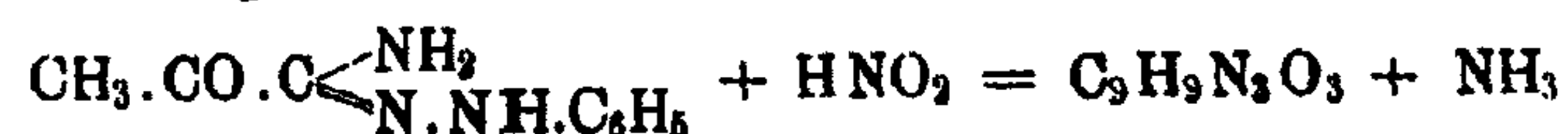


zuzuweisen ist. Die bisherige Begründung derselben liess indes eines vermissen: den directen experimentellen Nachweis, dass das Acetylamidrazon in der That ein Abkömmling der Brenztraubensäure ist. Wir haben diese Lücke auf folgende eigenartige Weise ausgefüllt:

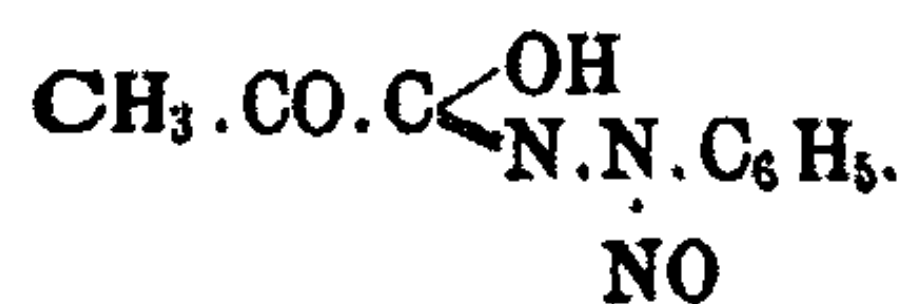
Ueberlässt man eine mineralische Lösung des Acetylamidrazons der Einwirkung salpetriger Säure, so entsteht nicht etwa, wie man auf Grund der Bladin'schen Untersuchungen erwarten sollte, ein



der Gleichung

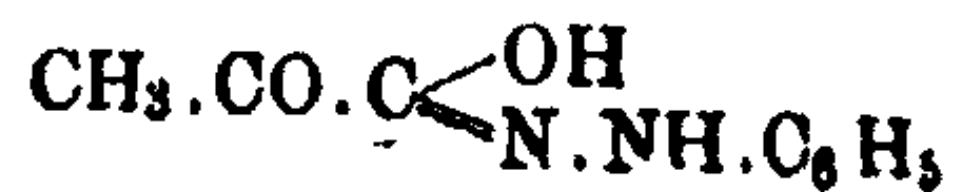


neben einer Molekel Ammoniak (deren Menge titrimetrisch bestimmt wurde) eine äusserst leicht zersetzliche, nicht nur in Aetzlaugen, sondern auch in Soda und Ammoniak lösliche Säure, welche sich durch die Fähigkeit zur Liebermann'schen Reaction und durch die ausgesprochene Neigung, unter den verschiedensten Umständen salpetrige Säure abzuspalten, als Nitrosamin charakterisirt. Die Annahme, dass das Nitrosylradical in Form der Atomgruppe $\cdot\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ vorliegt, wird durch die Beobachtung nahe gelegt, dass die Säure $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ auf dem Wege intramolekularer Oxydation (unter der Einwirkung von Mineralsäuren) Nitrosobenzol zu liefern vermag¹⁾. Von ihren drei Sauerstoffatomen functionirt eines als Carbonylsauerstoff, denn man erhält mit Hilfe von Arylhydrazinen mit grösster Leichtigkeit Hydrazone. Das letzte Sauerstoffatom liegt in Form von Hydroxyl vor, wie die ausgesprochene Acidität des Körpers $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ beweist. Mit Natriumamalgam behandelt, liefert er Ammoniak, Phenylhydrazin und Anilin. Combinirt man alle diese Thatsachen mit seinen Entstehungsbedingungen zu einer Constitutionsformel, so ergibt sich die folgende:



¹⁾ Bisher haben sich nur Substanzen, welche die Atomgruppe $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \end{smallmatrix}$ enthalten, durch Säuren in Nitrosobenzol verwandeln lassen.

Dies Symbol stellt das Nitrosamin einer Säure



dar, welche sich vermuthlich aus Brenztraubensäureester und Phenylhydrazin wird darstellen lassen; wir bezeichnen sie als Brenztraubensäurephenylhydrazid, denn sie ist nichts anderes als die tautomere Form dieser noch unbekanntes Substanz.

Bestimmend für uns, das Reactionsproduct $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ als Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazid,

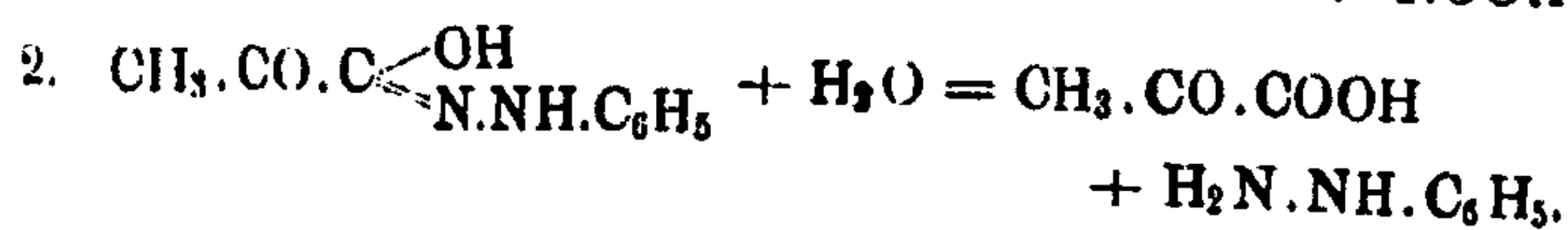
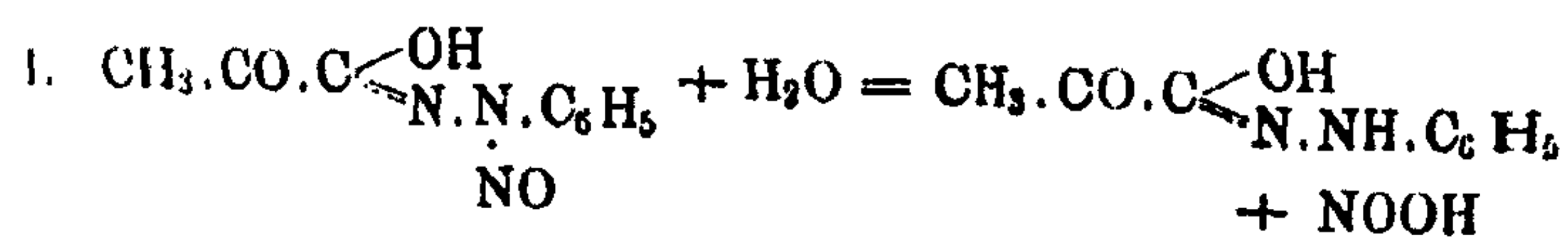


anzusprechen, ist ausser den oben angeführten Thatsachen (Nitrosamincharakter, Anwesenheit von Hydroxyl und Carbonyl etc.) vor Allem sein Verhalten gegen Salzsäure. Erwärmt man es nämlich mit dieser, so verwandelt es sich unter Entwicklung von Strömen nitrosen Gase in das bekannte Phenylhydrazon der Brenztraubensäure. Offenbar wird es durch die Salzsäure zunächst denitrosirt

zum Hydrazid der Brenztraubensäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \swarrow \\ \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, und

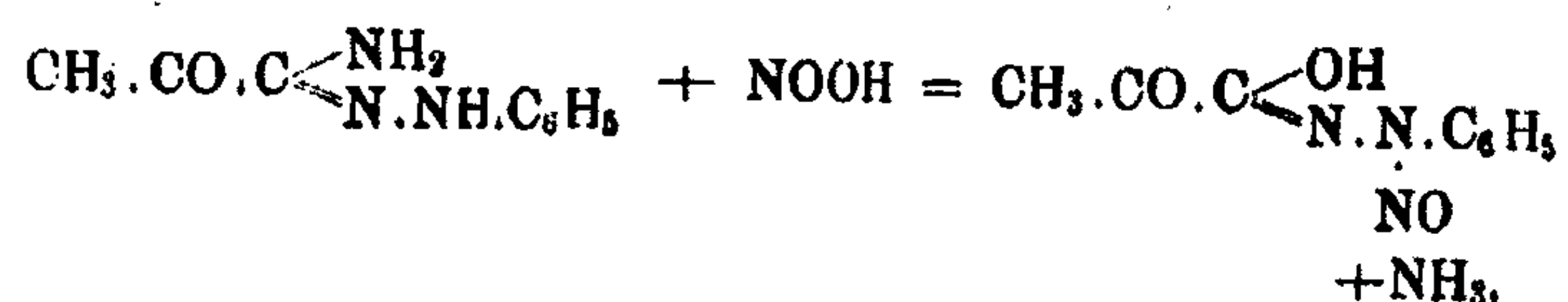
dieses lagert sich dann in das beständigere Hydrazon $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \begin{array}{l} \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

um — eine Isomerisation, welche man selbstverständlich auf die Aufeinanderfolge zweier Theilvorgänge — Hydrolyse zu Brenztraubensäure und Phenylhydrazin und Vereinigung beider — zurückführen kann:



Neben den drei Hauptproducten der Salzsäurereaction (Brenztraubensäure, Phenylhydrazin, salpetrige Säure) findet sich in geringer Menge eine Reihe accessorischer Substanzen vor: Diazobenzolchlorid, Phenol, Anilin, Nitrosobenzol und ein neutrales, dampffüchtiges Oel, welches vermuthlich Diazobenzolimid ist, resp. enthält. Das Diazoniumsalz verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Phenylhydrazin (und auch auf Anilin), und das eventuell gebildete Diazobenzolimid mag als Zersetzungsproduct primär abgespaltenen Nitrosophenylhydrazins, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \swarrow \\ \text{NH}_2 \end{array}$, zu betrachten sein.

Nachdem die Structur des aus Acetylamidrazon und salpetriger Säure sich bildenden Körpers als diejenige eines Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazids festgestellt ist, lässt sich auch seine Entstehungsweise formuliren:



Die mit der Nitrosirung Hand in Hand gehende Hydrolyse macht es begreiflich, warum in diesem Fall aus dem Amidrazon kein Tetrazolkörper erzeugt wird. Zugleich weisen unsere Beobachtungen auf die Möglichkeit hin, dass der Uebergang von Hydrazidinen (Amidrazonen) in Tetrazolverbindungen nicht, wie wohl meist¹⁾ angenommen wird, durch die Zwischenstufe der Diazokörper, sondern über die Nitrosamine führt:



Experimenteller Theil.

Zum Beweis, dass das Acetylamidrazon eine primäre Aminbase ist, haben wir — in Ergänzung früherer Mittheilungen — zunächst festgestellt, dass sich dasselbe in äquimolekularem Verhältniss mit Aldehyden zu Schiff'schen Basen condensirt, welche im Gegensatz zur Stammsubstanz von Mineralsäuren nicht aufgenommen werden.



Das Gemisch von 2 g Acetylamidrazon und der gleichen Menge Benzaldehyd verflüssigt sich, wenn es auf dem Wasserbad erwärmt wird, allmählich unter Bildung von Wassertröpfchen, um bei längerem Erhitzen zu einem Krystallkuchen zu erstarren. Man verreibt denselben mit wenig Alkohol, saugt ab und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Sprit um, aus welchem beim Erkalten langsam, aber reichlich, stark lichtbrechende, orangerothe, diamantglänzende Prismen anschliessen: Schmp. 159 — 159.5° (corr.) (bei 156° beginnendes Erweichen). Löslichkeit:

Alkohol heiss ziemlich leicht, kalt schwer — Chloroform kalt leicht, heiss spielend — Aether mässig leicht — Petroläther sehr schwer.

Ligroin kochend ziemlich leicht, kalt schwer.

¹⁾ s. Bladin, diese Berichte 18, 1550 [1885]; Pinner, diese Berichte 27, 994 [1894].

0.1629 g Sbst.: 0.4312 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 0.418 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.096 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 719 mm).

C₁₅H₁₅N₃O. Ber. C 72.45, H 5.66, N 15.84.

Gef. » 72.19, 72.22, » 5.84, 5.95, » 16.34.

Erhitzt man die Benzalverbindung mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure (1:1), so entwickelt sich intensiver Geruch nach Benzaldehyd. Diese Thatsache und das Analysenresultat zeigen, dass der vorliegende Körper (worauf man nach Bladin's Erfahrungen¹⁾ hätte

denken können) kein Triazolderivat $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{N} \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ darstellt.

Methylen-Acetylamidrazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Eine heiss gesättigte, alkoholische Lösung von 5 g Acetylamidrazon wird anderthalb Stunden mit 2.1 g 40-procentigen Formalins auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisiren (2.3 g) orangegefärbte, glänzende Nadeln, aus deren Mutterlauge sich weitere, mit Ausgangsmaterial vermischte Parthien erhalten lassen. Zur Entfernung des Letzteren laugt man das Reactionsproduct in der Kälte mit verdünnter Salzsäure aus. Der Rückstand wird aus kochendem Ligroin umkrystallisirt.

Gelbe, bei 136—136.5° schmelzende Nadeln, spielend in Benzol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Aether und Alkohol und äusserst schwer in heissem Wasser löslich.

0.1513 g Sbst.: 0.3603 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 0.3471 g CO₂, 0.0791 g H₂O. — 0.0994 g Sbst.: 20.4 ccm N (17.5°, 722 mm).

C₁₀H₁₁N₃O. Ber. C 63.49, H 5.82, N 22.22.

Gef. » 63.68, 63.82, » 5.98, 5.88, » 22.40.

Krystallisirt man die aus Ligroin anschliessenden, constant bei 136—136.5° schmelzenden Nadeln aus Alkohol um, so steigt der Schmelzpunkt der nur spärlich und mit hellgelber Farbe ausfallenden Substanz auf 180—190° (ganz unscharf); auch Umlösen aus Aceton und Wasser erhöht den Schmelzpunkt. Alle diese Solventien scheinen zersetzend einzuwirken. Uebrigens machen wir unsere Angaben über die Methylenverbindung mit allen Vorbehalt, da die eigenthümlichen Schmelzpunktverhältnisse eine eingehendere Untersuchung wünschenswerth erscheinen lassen.

Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{NO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Um diese sehr zersetzliche Säure in befriedigender Ausbeute und in reinem Zustand zu erhalten, ist die Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen erforderlich; wir können die folgenden empfehlen:

¹⁾ Diese Berichte 22, 796 [1889].

Die auf 0° abgekühlte Lösung von 1.5 g ganz reinem Acetylamidrazon in 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 Vol. concentrirter Säure + 4 Vol. Wasser) wird mit einer eiskalten Lösung von 0.58 g (fast 1 Mol.) Natriumnitrit in 15—20 ccm Wasser tropfenweise unter fleissigem Umrühren versetzt. Nach beendigtem Mischen scheiden sich bald gelblich-braune, schnell krystallinisch werdende Flocken und kurz darauf ein reichlicher, schwerer Krystallniederschlag ab. Man lässt 30—40 Minuten in Eis stehen, saugt ab, wäscht mit Eiswasser nach und trocknet das schwach bräunliche oder röthlich-gelbe Präparat im Exsiccator über Schwefelsäure. Bei richtig geleiteter Operation findet weder Gasentwicklung noch Harzbildung statt; sollte sich etwas Harz bemerkbar machen, so kann es — da es sogleich nach eben beendtem Nitritzusatz erscheint — durch möglichst rasche Filtration noch vor Absonderung der Nitrosaminkrystalle beseitigt werden.

Aus 1.5 g Acetylamidrazon erhält man 1.2 g der Letzteren; sie sind so rein, dass sie ohne Weiteres für weitere Verarbeitung benutzbar sind. Zum Zweck der Analyse wurden sie in möglichst wenig gekühltem Aether gelöst, wenn nöthig von etwas braunen Flöckchen abfiltrirt und mit ziemlich viel Petroläther ausgefällt. Beim Unkrystallisiren ist jede Erwärmung zu vermeiden.

Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazid bildet glasglänzende, völlig farblose (in der Regel aber etwas fleischfarbige) Nadeln, welche in einem auf 75° vorgeheizten Bad unter Bräunung und starkem Aufschäumen bei 85—85.5° schmelzen, aber schon bei etwa 78° erweichen; aus verdunstendem Aether erhält man sternförmig gruppirte, glashelle Prismen. Bei der grossen Zersetzlichkeit der Säure ist es nöthig, sie aus ihren Lösungen so schnell wie möglich zur Krystallisation zu bringen. Da sie sich auch in trockenem Zustand¹⁾ langsam zersetzt, so kann sie nicht bis zur Gewichtsconsanz getrocknet werden. Das Analysenmaterial wurde erst kurze Zeit an der Luft, dann 10 Stunden im Vacuum bei 0° aufbewahrt.

0.1515 g Sbst.: 0.2902 g CO₂, 0.061 g H₂O. — 0.1415 g Sbst.: 25.25 ccm N (15°, 728 mm).

C₉H₉N₃O₃. Ber. C 52.17, H 4.35, N 20.29.
Gef. » 52.24, » 4.47, » 19.94.

Die Säure löst sich sehr schwer in Wasser, spielend in Aether, leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit permanganatartiger Farbe auf. Ihre al-

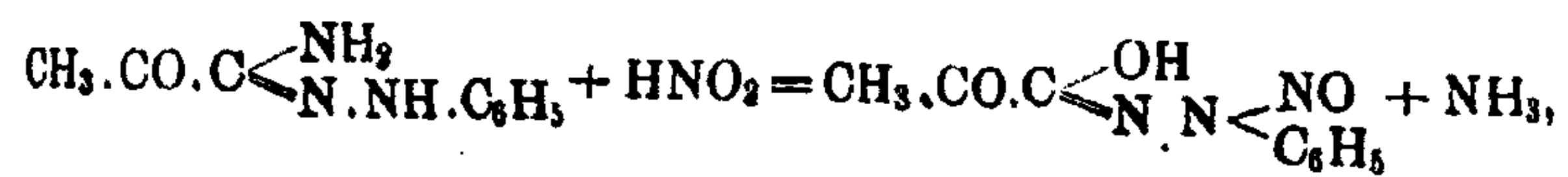
¹⁾ Die analysenreinen Krystalle nehmen schon in wenigen Tagen klebrige Beschaffenheit an; nach längerer Zeit wittern glänzende Schüppchen aus der inzwischen braun gewordenen Masse aus.

alkalische Lösung ist äusserst empfindlich gegen Oxydationsmittel und wird z. B. von Permanganat, Hydroperoxyd, Ferricyankalium momentan oxydirt. Aus Fehling's Lösung scheidet sie beim Kochen Kupferoxydul aus.

Die wässrig-alkoholische Lösung röthet Lakmus; dem entsprechend löst sich das Hydrazid leicht in Alkalien — einschliesslich Soda und Ammoniak — auf und ist durch baldigen Säurezusatz als glänzend krystallinisches Krystallpulver wieder fällbar. Die alkalischen Lösungen zersetzen sich aber ziemlich schnell, besonders beim Erwärmen. Vermischt man die (durch unzureichende Mengen Ammoniak hergestellte) ganz schwach alkalisch reagirende Lösung des Ammoniumsalzes mit Quecksilber- oder Blei-Lösung, so fällt ein voluminöser, im ersten Fall weisser, im zweiten Fall gelblicher Niederschlag aus; beide Salze zersetzen sich beim Erwärmen. Noch viel veränderlicher ist das als dicker Niederschlag auftretende Silbersalz; so lange es feucht ist, bewahrt es seine schneeweisse Farbe; auf Thon gestrichen, dunkelt es aber schnell, um nach einer halben Stunde (auch bei Lichtabschluss) ganz schwarz zu werden. Seine ammoniakalische Lösung scheidet beim Erhitzen unter Gasentwicklung Silber ab; die wässrige Suspension liefert beim Erwärmen einen Metallspiegel.

Alle Versuche, Ester der Hydrazidsäure aus ihren Metallsalzen in reinem Zustand darzustellen, waren erfolglos.

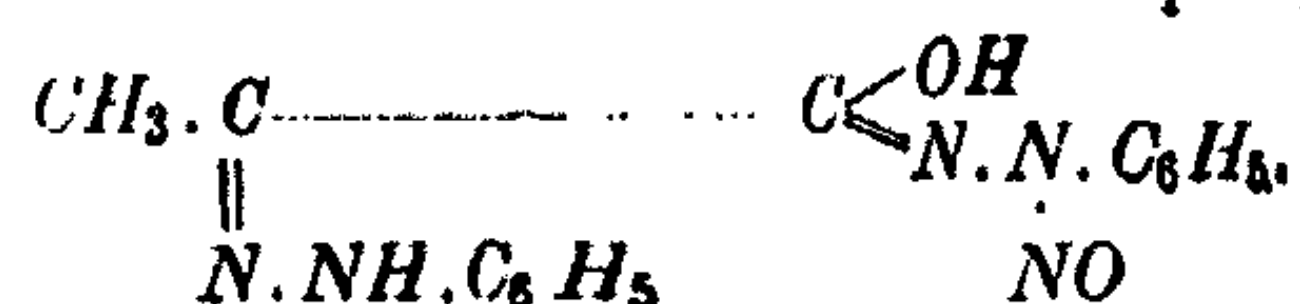
Zum Zweck des Nachweises, dass aus Acetylamidrazon und salpetriger Säure, neben dem Nitrosamin, eine Molekel Ammoniak erzeugt wird:



wurde die Nitrosirung unter Anwendung analysenreinen Amidrazons wiederholt und das Filtrat der nach $\frac{1}{4}$ Stunden abgesaugten Hydrazonsäure nach dem Zusatz ammoniakfreier Natronlauge bis auf etwa $\frac{1}{3}$ seines Volumens abdestillirt; besondere Versuche überzeugten uns, dass die Hydrazidsäure (ein geringer Theil derselben bleibt ja unvermeidlicher Weise gelöst) bei der Einwirkung von Alkalien keine mit Dampf flüchtigen Stoffe alkalischer Natur erzeugt; ihre geringen Zerzeugungsproducte waren daher ohne Einfluss auf das Resultat.

Das Ammoniak wurde in $\frac{1}{10}$ -norm. Salzsäure aufgefangen und der Ueberschuss der Säure mit äquivalentem Barytwasser zurücktitirt. Indicator: Rosolsäure oder empfindliches Lakmuspapier (Tüpfeln). In drei Versuchen wurde erhalten aus:

Acetylamidrazon	0.4417 g.	Ammoniak	0.0445 g . .	10.07 pCt.	
»	0.6156 »	»	0.0609 » . .	9.88 »	Ber. 9.60 pCt.
»	0.7401 »	»	0.0740 » . .	9.99 »	

Phenylhydrazon des Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazids.

Versetzt man die concentrirte alkoholische, mit wenig Wasser verdünnte Lösung der Hydrazidsäure (1.5 g) mit Phenylhydrazin (0.78 g), so trübt sie sich nach wenigen Minuten, um nach kurzer Zeit weisse, glänzende Nadeln des fast reinen Hydrazons (1.1 g) auszuscheiden; die Mutterlaugen der nach halbstündigem Stehen abgessaugten Krystalle ergeben beim Anspritzen mit Wasser weitere, aber unreinere Parthien. Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz in wenig kaltem Chloroform gelöst und mit Petroläther bis zur beginnenden Krystallisation verdünnt.

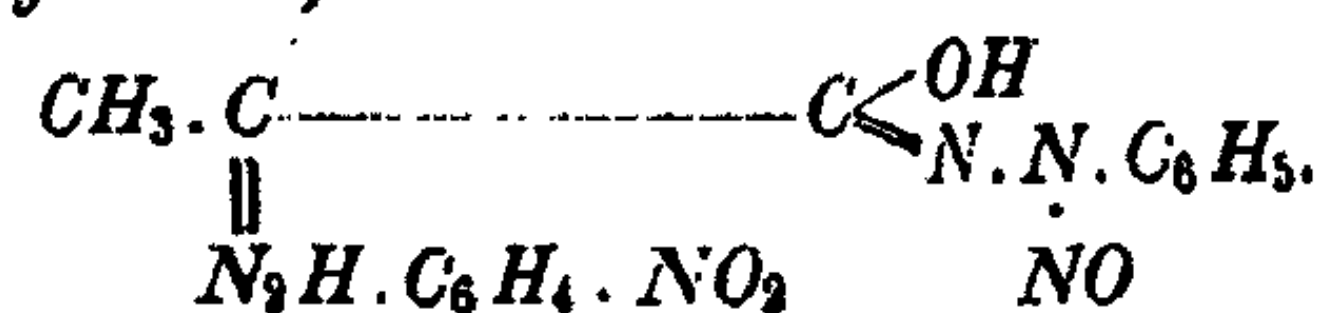
Schwach strohgelbe, fast weisse, seideglänzende Nadeln, deren sehr vom Tempo des Erhitzens abhängiger Schmelzpunkt bei Anwendung eines auf 110—115° vorgeheizten Bades bei 128—129° liegt. (Zersetzung und vorherige Bräunung.) Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, viel reichlicher in heissem, kaum in Wasser und Petroläther. Obwohl wesentlich haltbarer als die Stammsubstanz, kann auch das Hydrazon wegen spontaner (aber sehr langsam fortschreitender) Selbstersetzung nicht zur Gewichtskonstanz gebracht werden. Es wurde trockengepresst, eine Stunde an der Luft und 10 Stunden im Vacuumexsiccator belassen.

0.1698 g Sbst.: 0.373 g CO₂, 0.799 g H₂O. — 0.2042 g Sbst.: 0.4512 g CO₂, 0.099 g H₂O. — 0.196 g Sbst.: 39.3 ccm N (14°, 727.5 mm).

C₁₅H₁₅N₅O₇. Ber. C 60.61, H 5.05, N 23.57.
Gef. » 59.91, 60.26, » 5.23, 5.32, » 24.05.

Das Hydrazon löst sich — nicht ganz so leicht wie der Stammkörper — in Aetzlauge, etwas schwieriger in Ammoniak und wird wenn es nicht zu lange mit diesen Agentien in Berührung war, durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Vollkommen beständig und durch besonderes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet ist das

Paranitrophenylhydrazon¹⁾ des Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazids.

welches nach viertelstündigem Stehen in Form strahlig gruppirter, kurzer, brauner Krystalle (0.95 g) erscheint, wenn man 1.2 g der

¹⁾ Auf das schon früher (diese Berichte 32, 1806 [1899]) zum Nachweis und zur Abscheidung von Carbonylverbindungen empfohlene Paranitrophenylhydrazin sei hiermit nochmals für den besonderen Fall, dass es sich um leicht zersetzbare Untersuchungsobjecte handelt, besonders aufmerksam gemacht.

Nitrosaminsäure in eine möglichst concentrirte, alkoholische Lösung von 0.89 g *p*-Nitrophenylhydrazin einträgt; das im Vacuum etwas eingedampfte Filtrat liefert weitere 0.15 g.

Das Rohproduct ist fast analysenrein; wenn man es aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, so operire man schnell, da in der Hitze Zersetzung zu befürchten ist.

Prächtigt goldglänzende, stark irisirende, jodbleiähnliche Schuppen oder Blättchen, welche bei 147—148° (Bad 135°) unter Aufschäumen schmelzen und sich beliebig lange unzersetzt aufbewahren lassen. In Alkohol leicht, in kaltem Chloroform schwer, in Benzol wenig löslich.

0.398 g Sbst.: 0.2708 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.0994 g Sbst.: 22.8 ccm N (21°/721 mm).

C₁₅H₁₁N₃O₄. Ber. C 52.63, H 4.09, N 24.56.
Gef. » 52.83, » 4.26, » 24.75.

Mit tief dunkelrother Farbe leicht in Aetzlaugen löslich und durch Säuren in Form voluminöser, hellgelber Flocken wieder fällbar; ziemlich leicht auch in Soda und Ammoniak löslich.

Verhalten des Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazids gegen Säuren.

Ob man eine Mineralsäure oder Eisessig anwendet, auf alle Fälle lässt sich die Abspaltung von salpetriger Säure und Diazobenzol (bezw. auch Phenol) nachweisen. Hängt man über die kalte, essigsäure Lösung des Nitrosamins ein Jodkaliumstärkepapier, so wird es gebläut und die Flüssigkeit kuppelt nach kurzem Stehen mit α -Naphthol. Aehnlich verhält sich die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung; letztere wird bereits beim Alkalisiren schwach roth — eine Folge der Einwirkung des ziemlich rasch erzeugten Diazobenzols auf sein Zersetzungsproduct, das Phenol.

Zum genaueren Studium der Reaction wurden 20 g Nitrosobrenztraubensäurephenylhydrazid in Portionen von je 2 g mit je 50 ccm einfach normaler Salzsäure am absteigenden Kühler 10—15 Minuten lang der Dampfdestillation unterworfen; noch bevor der Siedepunkt erreicht ist, entweichen Ströme nitroser Gase, während die grösstentheils noch ungelöste Substanz stark aufschäumend auf der Oberfläche schwimmt und erst, wenn die ersten Tropfen destilliren und damit auch die Entwicklung des Stickstoffperoxyds beendet ist, bis auf etwas Harz in Lösung geht. Nachdem einige dunkelgefärbte Tropfen übergegangen sind, folgt ein grünes, im Kühler farblos erstarrendes Oel, durch diese Erscheinung und durch seinen Geruch unverkennbar als *Nitrosobenzol* gekennzeichnet; es tritt so vorübergehend auf, dass es besonderer Aufmerksamkeit bedarf, um nicht übersehen zu werden; ihm folgt sehr rasch ein gelbliches, nach Diazobenzolimid riechendes Oel. Destillat = A.

Nach viertelstündigem Dampfdurchleiten filtrirt man den ursprünglich dunkel-braunrothen, inzwischen aber hellgelb gewordenen, heissen

Kolbeninhalt von reichlichen Mengen braunen Harzes ab; das Filtrat scheidet im Verlauf mehrstündigen Stehens ein gelbes Krystallpulver (2.3 g) aus, welches man absaugt; die Mutterlauge wird nochmals $\frac{3}{4}$ Stunden mit Dampf behandelt (Destillat B) und aus dem Rückstand nach gleichartiger Behandlungsweise weitere 2 g der nämlichen Krystalle erhalten. Durch Auskochen der jedesmaligen Harzabscheidung mit Ammoniak und Ausäuern, vor Allem aber durch Ausäthern der sauren Mutterlauge, lässt sich eine dritte Parthie im Gewicht von 0.7 g isoliren, sodass die Gesamtausbeute an der unflüchtigen Substanz aus 20 g Nitroso-Brenztraubensäurephenylhydrazid sich auf etwa 5 g beläuft.

Brenztraubensäurephenylhydrazon,



Aus erkaltendem Alkohol krystallisirt es in glitzernden, weissen Nadeln, welche sich leicht in Alkalien lösen, durch Säure wieder abgeschieden werden, bei 180° (Bad auf 160° vorgeheizt) unter Aufschäumen schmelzen und bei kurzem Kochen mit Salzsäure unter Abscheidung von Phenylhydrazin zerlegt werden. Das dadurch als Phenylhydrazon der Brenztraubensäure charakterisirte Einwirkungsproduct wurde durch directen Vergleich mit einem Controllpräparat und durch die folgende Analyse identificirt.

0.1872 g Sbst.: 0.4174 g CO₂, 0.1014 g H₂O. — 0.1780 g Sbst.: 25.4 ccm N (28°, 725 mm).

C₉H₁₀N₂O₂. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73.

Gef. » 60.79, » 6.00, » 15.73.

Zur Abscheidung der basischen Reactionsproducte wurde das saure Filtrat des Brenztraubensäurephenylhydrazons, nachdem die letzten Reste dieses Körpers durch Ausäthern entfernt waren, alkalisirt und mit Aether ausgeschüttelt; in dem harzreichen Extract liess sich aber nur Anilin mit Sicherheit nachweisen. Die wässrig-saure Schicht enthält Ammoniak und vielleicht geringe Mengen Hydroxylamin (?).

Die Destillate A und C enthalten ausser Phenol ein bei der Reduction Anilin lieferndes Oel vom neutralem Charakter — vermuthlich Diazobenzolimid (wenig) —, ferner sehr geringe Mengen einer nicht aus alkalischer, wohl aber aus mineralsaurer Lösung mit Dampf abtreibbaren Substanz, die aus erkaltendem Ligoïn in sternartig gruppirten, goldgelben, bei 130° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sich in Laugen (einschliesslich Soda und Ammoniak) mit tiefrother Farbe löst und beim Ansäuern wieder ausfällt.

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

Nächste Sitzung: Montag, 11. März 1901, Abends 8 Uhr präzise,
 übernächste Sitzung: Montag, 25. März 1901, Abends 8 Uhr präzise,
 im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu No. 4.

	Seite		Seite
Sitzung vom 25. Februar 1901	549	92. Emmerling, O., Synthetische Wirkung der Hefenmaltase	600
Mittheilungen:		98. Freund, Martin, und Friedmann, Adolf, Zur Kenntniss des Cytisins	605
83. Curtius, Th., und Franzen, H., Darstellung von asymmetrischen secundären Benzylhydrazinen aus Benzaldazinen	552	94. Schmidt, Julius, Ueber die beiden stereoisomeren asymmetrischen Diphenyldinitroäthylene (Dinitrostilbene, Tolandinitrite)	619
84. Herzfeld, A., Atomgewichts-Bestimmung des Calciums	559	95. Schmidt, Julius, Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Stilben und über das symmetrische Diphenyldinitroäthan (Stilbendinitrit)	623
85. Kraft, F., und Steiner, O., Ueber Verdrängungen in der Schwefel-Selen-Tellur-Gruppe	560	96. Schmidt, Julius, Synthese des $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylpiperazins. (Vorläufige Mittheilung)	627
86. Kraft, F., und Neumann, R., Ueber Verdrängungen in der Phosphor-Arsen-Antimon-Gruppe	565	97. Fischer, Emil, Ueber einige Derivate des Helicins	629
87. Steiner, O., Ueber Diphenyltellurid und das Atomgewicht des Tellurs	570	98. Ladenburg, A., Eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons	631
88. Röhm, Otto, Ueber die Darstellung von Acrylsäuremethylester	578	99. Harries, C., Zur Kenntniss des Formaldehyds	635
89. Bamberger, Eug., u. Schmidt, Otto, Ueber das Phenylhydrazon des Nitroformaldehyds	574	100. Kunckell, Franz, Neue Darstellungsweise substituierter Imidazole. (Vorläufige Mittheilung)	637
90. Ipatiew, W., Eine neue Synthese von Methylheptenon	594		
91. Ipatiew, W., Ueber pyrogenetische Reactionen organischer Substanzen. (Vorläufige Mittheilung)	596		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bamberger, E. 574.	Harries, C. 635.	Röhm, O. 578.
Curtius, T. 552.	Herzfeld, A. 559.	Schmidt, J. 619. 623.
Emmerling, O. 600.	Ipatiew, W. 594. 596.	627.
Fischer, E. 629.	Kraft, F. 560. 565.	Schmidt, O. 574.
Franzen, H. 552.	Kunckell, F. 637.	Steiner, O. 560. 570.
Freund, M. 605.	Ladenburg, A. 631.	
Friedmann, A. 605.	Neumann, R. 565.	

Sitzung vom 25. Februar 1901.

Vorsitzender: Hr. J. H. van't Hoff, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende macht im Anschluss an die Todesnachricht, welche er der Gesellschaft in der letzten Sitzung übermittelte, die Mittheilung, dass noch eine Anzahl von Abdrücken der Medaille, welche die Deutsche chemische Gesellschaft im September 1899 ihrem Ehrenmitgliede Max von Pettenkofer widmete (diese Berichte 82, 2547), in vergoldeter Bronze zur Verfügung stehen, dass der Vorrath indessen sich dem Ende zuneigt¹⁾.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn:

Mikutowski-Pomorski, Prof.	Toeche-Mittler, S.,	Kiel;
J., Dublang;	Meyer, C.,	»
Krems, R., München;	Grevel, F.,	»
Petri, W., »	Peltz, W.,	»
Schlegelmilch, F., »	Stenger, E.,	»
Thamm, R., »	Thomahewsky, Dr. P.,	»
Weber, W., »	Herzberg, M., Berlin;	
Seybel, E., Charlottenburg;	Bunge, Prof. G. v., Basel;	
Fischer, E., »	Pribram, Hofrath A., Prag;	
Caedwell, W., Würzburg;	Kattwinkel, P., Charlottenburg;	
Leimbach, Dr. R., Rendwitz;	Heike, R.,	»
Meiner, A., Leipzig;	Dombrowski, W.,	»
Scott Nicholls, W., Brockley;	Fischer, C.,	»
Lublin, Dr. A., Leiden;	Wolff, A.,	»
Tschitschibabin, A., Moskau;	Kumagai, T.,	»
Kužma, B., Prag;	Wurl, E.,	»
Weigand, F., Kiel;	Engelskirchen, P., Berlin;	
Heymann, F., »	Salinger, M.,	»
Kamann, O., »	Siemiradzki, B. v., Rom.	
Lehmann, W., »		

¹⁾ Der Vertrieb der Medaille geschieht durch die Firma J. Littauer, Kunstsalon, München, Odeonsplatz 2.

- Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:
- de Sanctis, Dr. G., Rom, Via Panisperma. Istit. chim. farmac.
(durch P. Jacobson und F. Sachs);
- Blume, Ernst, Hauptstr. 64,) Erlangen (durch M. Busch
Walter, August, Ob. Karlstr. 5,) und F. Henrich);
- Huidmarsh, Leonard, B. A., Leipzig, Linnéstr., Phys.-
chem. Inst. (durch G. Bredig und J. R. Bailey);
- Riess, Gustav, Hölderlinstr. 6³,
Zoeppritz, Rudolf, Olgastr. 6,)
Deiglmayr, Ivo, Grabenstr. 7,) Tübingen (durch
Manz, Paul, Hölderlinstr. 63,) H. v. Pechmann
List, Georg, Mohlstr. 18,) und C. Bülow);
Santermeister, Constantin, Münz-
gasse 12.
- Seeberger, Dr., Kgl. Reallehrer, Landau, Pfalz, Rheinstr. 28
(durch A. v. Baeyer und A. Einhorn);
- Weger, Dr. Max, Leipzig, Neustadt, Eisenbahnstr. 21 (durch
P. F. Schmidt und B. Rassow);
- Byers, Prof. Dr. H. G., Seattle, Wash., Univ. of Wash.
(durch I. Remsen und E. Renouf);
- Brewes, Prof. Charles Edward, Ph. D., Wake Forest,
N. Car., Wake For. Coll. (durch W. R. Orndorff und
Th. Whittelsey);
- Nuttall, Walter H.,) Bern, Chemiegebäude, org. Abth. (durch
Lloyd, Lorenzo L.,) St. v. Kostanecki u. J. Tambor);
- Sierp, Prof. H., Feldkirch, Privatgymnasium (durch P. Ja-
cobson und F. Sachs);
- Fresenius, Ferd., Wetterg. 38,)
Bruncke, Herm., Ketzerb. 7,) Marburg
Grüters, Max, Renthofstr. 4,) (durch Th. Zincke und
Unverzagt, Wilh., Lahnstr. 5,) F. Schenck);
- Guttmann, Oscar, Berlin N., Lindenstr. 130 II, (durch
A. Stock und R. Gley);
- Skita, Dr. Aladar, Berlin NW., Philippstr. 16 II (durch
R. Pschorr und A. Wohl);
- Bruck, Naum, Charlottenburg, Kantstr. 108 (durch W.
Marckwald und W. Hinrichsen);
- Lewin, Dr. Naum, Odessa (Russland) Puschkinskaja 46 I
(durch M. W. Goldenberg und R. Stelzner);
- Kahn, Dr. Robert, Voss-
gasse 10,)
Bode, Dr. Konrad, Süde-) Münster i. W.
felderstr. 17,) (durch H. Salkowski und
G. Kassner);

Fritzweiler, Dr. R., Berlin NW., Klopstockstr. 19/20
 (durch F. W. Semmler und K. Auwers);
 Porter, John J., Cincinnati, Univ. of Cinc., Dep. of techn.
 Chem. (durch Th. Evans und F. J. Shepherd);
 Liebermann, Max, Berlin NW., Karlstr. 32 (durch O.
 Diels und F. Sachs);
 Cohn, Arthur, Brückenallee 6a,
 Haldschinsky, Ernst, Thiergarten- } Berlin (durch
 strasse 8d, } R. J. Meyer und
 Samter, Victor, Courbièrstr. 17, } A. Rosenheim).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

208. Roure-Bertrand fils: Wissenschaftliche und industrielle Berichte
 (1), 2, October-November 1900. Evreux 1900.
 1050. R. A. Wischin: Die Naphtene. Braunschweig 1901.
 1051. G. Bredig: Anorganische Fermente. Leipzig 1901.
 1052. Die chemische Industrie des Deutschen Reiches im Besitze von Actien-
 Gesellschaften. Ausgabe 1901. Leipzig 1901.
 1053. A. Classen: Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. I. Band,
 unter Mitwirkung von H. Cloeren. Braunschweig 1901.
 1054. Katalog der Bibliothek des Kaiserlichen Patentamtes. Berlin 1900.
 1055. J. W. Brühl: Die Pflanzenalkaloide. Herausgegeben mit Edv. Hjelt
 und O. Aschan. Braunschweig 1901.
 281. Dictionnaire de chimie pure et appliquée de A. d. Wurtz et Ch.
 Friedel. II. Suppl. 39^{ème} fascicule. Paris 1901.
 773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, heraus-
 gegeben von F. B. Ahrens. VI. Band, 2-4 Heft: Ed. Donath
 und B. M. Margosches: Das Wollfett. Stuttgart 1901.

Der Vorsitzende:
 J. H. van't Hoff.

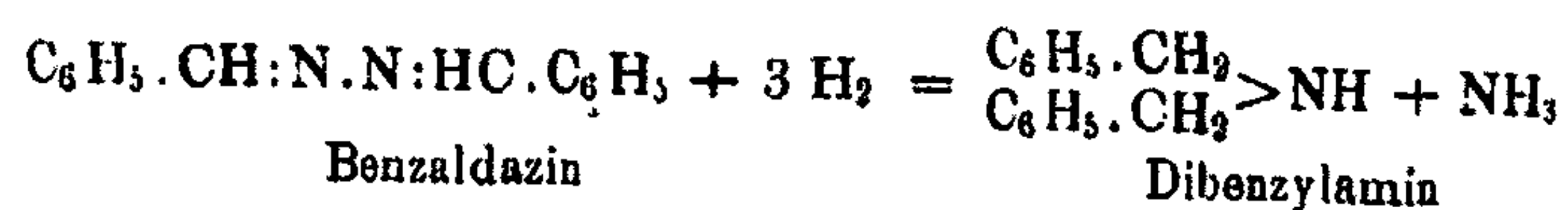
Der Schriftführer:
 W. Will.

Mittheilungen.

83 Th. Curtius und H. Franzen: Darstellung von asymmetrischen secundären Benzylhydrazinen aus Benzaldazinen.

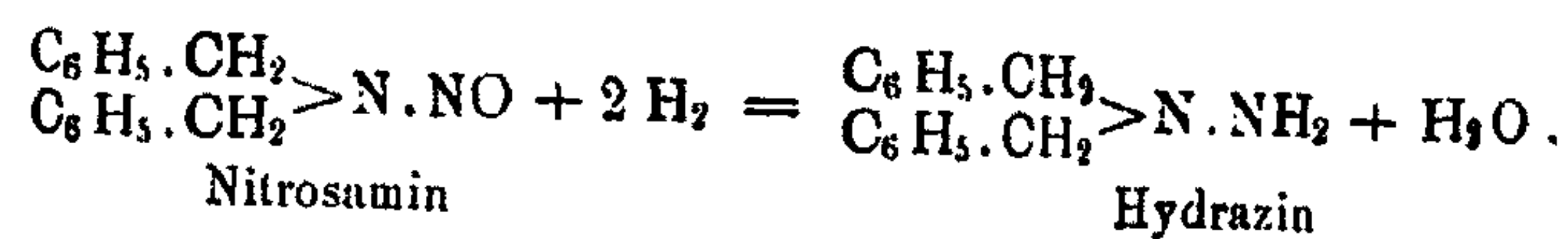
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.)
(Eingegangen am 11. Februar 1901.)

Der Eine von uns¹⁾ hat in Gemeinschaft mit den HHrn. Haager²⁾ und Propfe³⁾ die Beobachtung beschrieben, dass aromatische Aldazine unter der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig im Sinne der Gleichung, z. B.



in Dibenzylamin und Ammoniak zerfallen. Die betreffenden Versuche wurden mit dem 4-Methylbenzaldazin und dem 2,4-Dimethylbenzaldazin ausgeführt. Haager hat ausserdem auch das gewöhnliche Benzaldazin in Dibenzylamin übergeführt. Wir hatten die letzteren Versuche und ebenso die Reduction des von Harding⁴⁾ genauer untersuchten 2,4,5-Trimethylbenzaldazins mit Zinkstaub und Eisessig bereits durchgeführt und die Reduction der aus den secundären Aminen gewonnenen Nitrosamine in Angriff genommen, als eine Mittheilung von Busch und Bruno Weiss⁵⁾ »Ueber *as*-Dibenzylhydrazine« erschien.

Diese beiden Forscher haben danach das auf anderem Wege gewonnene Nitrosodibenzylamin, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{N} \cdot \text{NO}$ und das ebenso erhaltene *o*-Nitronitrosodibenzylamin reducirt, ohne jedoch im Sinne der Gleichung



unmittelbar zu den betreffenden *as*-Hydrazinen zu gelangen, nachdem es ihnen bereits gelungen war, dieselben *as*-Dibenzylhydrazine durch

¹⁾ Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 83 ff.

²⁾ Ebenda und Dissert.: »Ueber die Reduction von *Metaxylobenzalazin*«, Heidelberg, K. Rössler 1900.

³⁾ Ebenda und Dissert.: »Ueber die Reduction des *p*-Tolylazins«, Heidelberg, K. Rössler 1900.

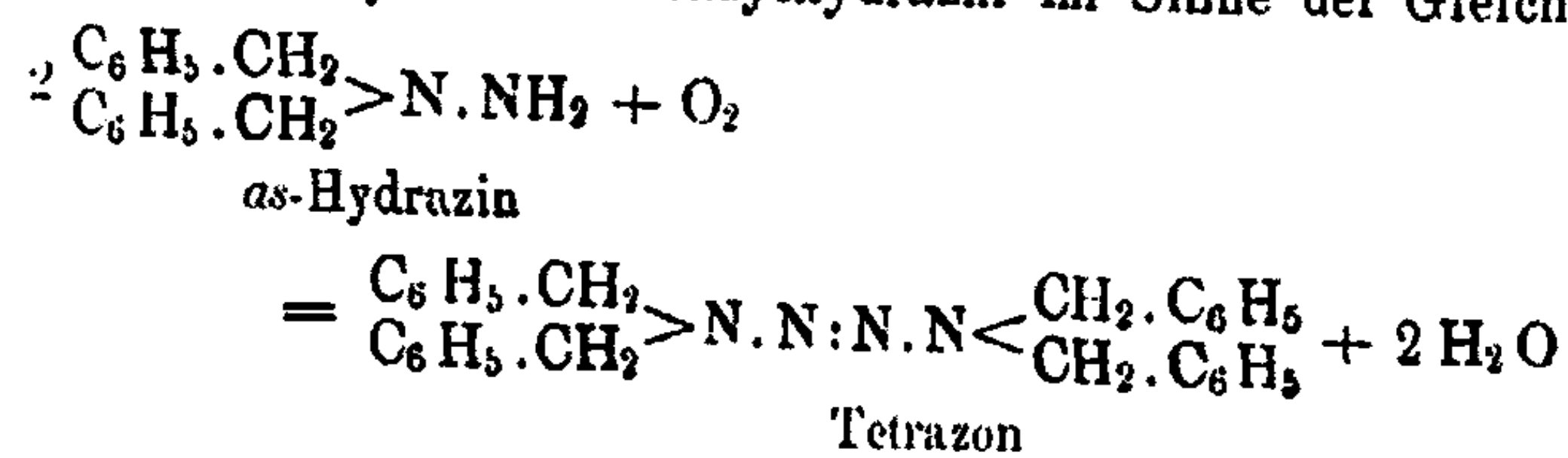
⁴⁾ Ebenda S. 121 ff.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 2701 (1900).

Einwirkung von Benzylchloriden auf Hydrazinhydrat darzustellen. Wie wir gefunden haben, kann man indess die Reduction der Dibenzylnitrosamine unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln ganz normal und glatt im Sinne obiger Gleichung durchführen. Da manche substituirte Benzylchloride, namentlich solche mit fetten Alkylen, schwer zugänglich sein werden, die entsprechenden substituirten Benzaldazine dagegen überall da leicht zu bereiten sind, wo der betreffende Aldehyd darstellbar ist, wird unsere Methode: die *as*-Hydrazine aus den Benzaldazinen darzustellen, in vielen Fällen den Vorzug verdienen. In manchen Fällen sogar die einzig mögliche sein. Ein solcher Fall liegt beim 2.4.5-Trimethyldibenzylhydrazin vor, da das Trimethylbenzylchlorid — um aus ihm durch Einwirkung von Hydrazinhydrat das secundäre Hydrazin zu bereiten — nicht zugänglich ist. Nachdem es sich gezeigt hatte, dass das 2.4.5-Trimethyldibenzylnitrosamin glatt in das secundäre Hydrazin überging, haben wir auch die Versuche von Busch und Weiss: Dibenzylnitrosamin zu reduciren, selbst wiederholt und hier ebenfalls unsere beim 2.4.5-Trimethyldibenzylnitrosamin gewonnenen Resultate bestätigt gefunden.

Da die genannten Forscher das aus Benzylchlorid und Hydrazinhydrat gewonnene *as*-Dibenzylhydrazin bereits ausführlich untersucht haben, nehmen wir von weiteren Arbeiten mit diesem Körper Abstand, werden dagegen aus den aromatischen Aldazinen nach unserer Methode leicht darstellbare substituirte Hydrazine weiter untersuchen.

Busch und Weiss¹⁾ ist es nicht gelungen, durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Dibenzylhydrazin im Sinne der Gleichung



zum Tetrazon zu gelangen. Wir haben unter den unten beschriebenen Bedingungen auch dieses stickstoffreiche, wohlcharakterisirte Product sehr leicht darstellen können.

Experimentelles.

Reduction von 2.4.5-Trimethylbenzaldazin,
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, in saurer Lösung.

Das schon bekannte Aldazin wurde aus dem nach der Gattermann'schen²⁾ Methode hergestellten Pseudocumylaldehyd durch Schütteln

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Graff, Diss.: »Ein Beitrag zur Kenntniss der aromat. Aldehyde«, Heidelberg, Druck von L. Hörning 1899.

mit wässriger Hydrazinsulfatlösung dargestellt. 30 g reines Aldazin wurden mit 50 g Zinkstaub innig verrieben. 10 g dieser Mischung giebt man in einen mit 500 ccm Alkohol beschickten Kolben, erhitzt zum Sieden und fügt 20 ccm einer Lösung von 60 g Eisessig in 100 g Alkohol hinzu. Nach einer halben Stunde fügt man wieder 10 g Aldazinmischung und 20 ccm Eisessiglösung hinzu und so fort, bis Alles verbraucht ist. Hierauf wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Man giesst die Flüssigkeit von unverändertem Zinkstaub ab in 2 L mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, wobei sich sofort ein dicker, flockiger Niederschlag von schwefelsaurem 2.4.5-Trimethyldibenzylamin abscheidet, den man absaugt, mit Wasser auswäscht und trocknet. Die Verarbeitung der Mutterlauge lohnt sich nicht, da das Sulfat in Wasser sehr schwer löslich ist. Man erhält bis zu 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an secundärem Amin.

2.4.5-Trimethyldibenzylamin, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{CH}_2]_2\text{NH}$.

Das Sulfat wird in Wasser suspendirt, mit Kalilauge versetzt und so lange erwärmt, bis die Base sich als ölige, in der Kälte krystallinisch erstarrende Masse abscheidet. Man erhält aus Alkohol schnee-weiße Nadelchen vom Schmp. 78°. In Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, löslich auch in den übrigen organischen Solventien.

0.2758 g Sbst.: 13.1 ccm N (30°, 754 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}$. Ber. N 4.98. Gef. N 5.11.

2.4.5-Trimethyldibenzylaminsulfat,
 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{CH}_2]_2\text{NH}, \text{H}_2\text{SO}_4$.

Das bei der Reduction gewonnene Sulfat bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, weiße Nadelchen vom Schmp. 189°. Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem, noch schwerer in kaltem Wasser. Beim Lösen in Wasser muss mit Schwefelsäure angesäuert werden, da sonst Trübung eintritt; auch in Benzol ziemlich leicht löslich.

0.1986 g Sbst.: 7.6 ccm (24°, 755 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{NS}$. Ber. N 4.24. Gef. N 4.26.

Salzsaures 2.4.5-Trimethyldibenzylamin,
 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{CH}_2]_2\text{NH}, \text{HCl}$.

Man fällt eine concentrirte, alkoholische Lösung der freien Base mit concentrirter, wässriger Salzsäure. Weiße Nadelchen aus Alkohol vom Schmp. 226°. Schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser löslich. In Alkohol ziemlich leicht löslich, ebenfalls in Benzol.

0.2064 g Sbst.: 7.5 ccm N (14°, 769 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NCl}$. Ber. N 4.41. Gef. N 4.22.

Salpetersaures 2.4.5-Trimethyldibenzylamin,
 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}, \text{HNO}_3$.

Auf Zusatz von Salpetersäure zu einer heissen, concentrirten Lösung des Sulfats oder Hydrochlorids scheidet sich sofort das Nitrat als weisser, flockiger Niederschlag quantitativ ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es schöne, weisse Nadelchen, welche bei $203-204^\circ$ unter Gasentwicklung schmelzen.

Das Platinchloriddoppelsalz der Base erhält man durch Fällen einer heissen, concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorids mit Platinchlorid nach dem allmählichen Erkalten in schönen, braungelben Blättchen. Schwer löslich in Alkohol.

Salpetrigsaures 2.4.5-Trimethyldibenzylamin,
 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}, \text{NO}_2\text{H}$.

Man versetzt eine kalte, concentrirte Lösung des Sulfats oder Chlorids mit salpetrigsaurem Natrium; es scheidet sich sofort ein weisser, flockiger Niederschlag aus. Man krystallisirt aus Alkohol um. Das Salz muss beim Absaugen gut mit Aether nachgewaschen werden, um etwa gebildetes Nitrosamin zu entfernen. Aus Alkohol bildet es weisse Nadelchen, die bei 148° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol. Bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol geht es unter Wasserabspaltung nur sehr allmählich in das Nitrosamin über.

0.2097 g Subst.: 16.3 ccm N (21° , 758 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.73.

2.4.5-Trimethyldibenzylnitrosamin. $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2]_2\text{N}\cdot\text{NO}$.

Man erwärmt das Nitrit 8 Stunden lang mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbt sich allmählich immer dunkler, bis sie zuletzt eine braungelbe Farbe angenommen hat. Man dampft zum Schluss den Alkohol ab und krystallisirt die erstarrte, abgesaugte Krystallmasse aus Alkohol um. Kugelig aggregirte, etwas gelblich gefärbte Nadelchen vom Schmp. 85° . In Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem. Leicht löslich in Aether.

Reduction des 2.4.5-Trimethyldibenzylnitrosamins.

In ein mit Rührwerk versehenes Gefäss giebt man 80 g Zinkstaub und 200 ccm Alkohol und kühlt auf ca. 12° ab. Hierzu lässt man, unter fortwährendem Umrühren, durch einen Tropftrichter eine Lösung von 10 g Nitrosamin in 200 ccm Alkohol und 40 ccm Eisessig tropfen. Die Temperatur wird auf $10-15^\circ$ gehalten.

Nachdem alles zugetropft ist wird noch eine Stunde gerührt, dann vom überschüssigen Zinkstaub abgesaugt, und die alkoholische Lauge in 1½ L mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegossen. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der aus unverändertem Nitrosamin und den Sulfaten des secundären Hydrazins und secundären Amins besteht. Man saugt ab und extrahirt mit Aether, um das unveränderte Nitrosamin zu entfernen.

Das Salzgemenge besteht nunmehr aus etwa 75 pCt. Trimethyldibenzylhydrazinsulfat und 25 pCt. Trimethyldibenzylaminsulfat.

Stickstoff-Bestimmung in dem Gemisch beider Salze.

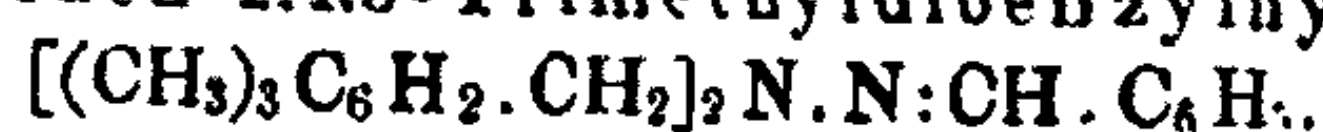
0.1865 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 755 mm).

Gef. N 6.23.

Ber. Aminsulfat N 4.24.

Hydrazinsulfat 7.11.

Benzyliden-2.4.5-Trimethyldibenzylhydrazin.



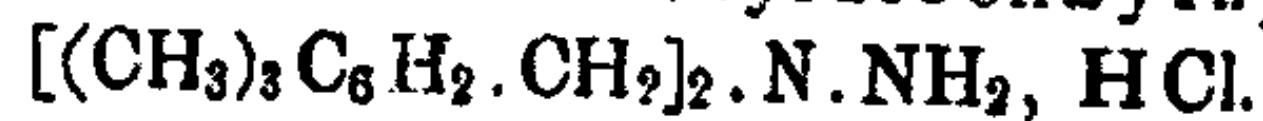
Zur Gewinnung des Benzylidenhydrazins wurde das beschriebene Salzgemisch mit Kalilauge zerlegt, die abgeschiedenen festen Basen abgesaugt und eine Stunde mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade erwärmt. Die so erhaltene Schmelze wird noch heiss in Wasser gegossen, und mit Dampf der überschüssige Benzaldehyd abgetrieben. Das zurückbleibende ölige Product erstarrt auf Zusatz von Alkohol krystallinisch.

Aus Alkohol krystallisirt das Benzylidenhydrazin in weissen, etwas gelblich gefärbten, verfilzten, flachen Nadelchen von Schmp. 119°. In heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. Ebenfalls in den übrigen organischen Solventien löslich.

0.1514 g Sbst.: 9.9 ccm N (20°, 752 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_2$. Ber. N 7.29. Gef. N 7.40.

Salzsaures 2.4.5-Trimethyldibenzylhydrazin.



Das Benzylidenhydrazin wird mit verdünnter Salzsäure übergossen und so lange mit Wasserdampf behandelt, bis kein Benzaldehyd mehr übergeht.

Nach dem Erkalten wird die bröckelige Masse abgesaugt und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Schneeweisse Nadelchen, die nicht ganz scharf bei 203° schmelzen. In kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich; in Wasser leichter löslich als das entsprechende secundäre Aminsalt. Ebenfalls in Benzol löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Salpetersäure einen weissen flockigen Niederschlag des Nitrats.

0.1722 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 762 mm). — 0.2860 g Sbst.: 0.0812 g AgCl.

$C_{20}H_{20}N_2Cl$. Ber. N 8.42, Cl 10.68.
Gef. » 8.32, » 10.84.

Reduction des Benzaldazins, $C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5$, in saurer Lösung.

Die Reduction des Benzaldazins wurde mit kleinen Mengen bereits von Hauger¹⁾ ausgeführt. Wir haben die Reduction in grösserem Maassstabe als beim 2.4.5-Trimethylbenzaldazin unternommen und auch hier ausschliesslich secundäres Amin in sehr guter Ausbeute erhalten.

30 g Benzaldazin wurden mit 90 g Zinkstaub innig verrieben und in Portionen von 20 g alle halbe Stunde in 500 ccm siedenden Alkohol eingetragen. Nach jedesmaligem Eintragen wurden 40 ccm einer Mischung von 90 ccm Eisessig und 150 ccm Alkohol hinzugefügt und, nachdem alles eingetragen war, noch 1 Stunde erwärmt. Mit dem Eintragen des Aldazin-Zinkgemisches muss vorsichtig verfahren werden, da jedesmal eine heftige Reaction eintritt. Nach Beendigung der Reaction wird mit Natronlauge versetzt, bis alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist und mit Wasserdampf abdestillirt.

Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt und zur Entfernung von etwas Benzaldehyd ausgeäthert.

Dann dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne ein und zieht das rückständige Salzgemisch mit absolutem Alkohol aus; hierbei geht nur salzsaures Dibenzylamin in Lösung, während Chlorammonium zurückbleibt. Das Salz schmolz bei 254°.

Salpetrigsaures Dibenzylamin, $(C_6H_5.CH_2)_2NH, HNO_2$.

Eine heisse alkoholische Lösung des salzsauren Dibenzylamins wurde unter fortwährendem Rühren langsam in eine wässrige Lösung von salpetrigsaurem Natrium gegossen. Das Nitrit schied sich in schönen weissen Blättchen ab. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigt es den Schmp. 130°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

0.0598 g Sbst.: 9.3 ccm (28°, 758 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 11.47. Gef. N 11.45.

Zur Darstellung des Dibenzylnitrosamins wurde dieses Nitrit mit Alkohol 5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Lösung färbt sich allmählich immer dunkler. Zum Schluss dampft man ziemlich weit ein und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Etwas gelblich gefärbte Blättchen vom Schmp. 61°²⁾.

¹⁾ Dissert. I. c.

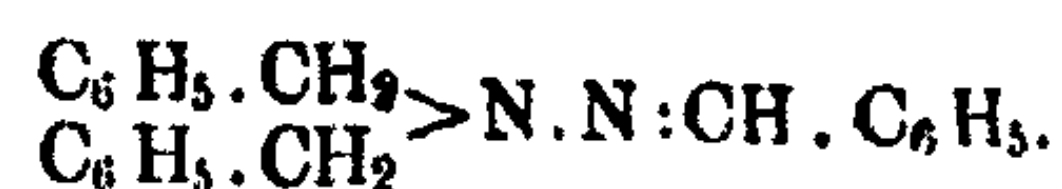
²⁾ Walder, diese Berichte 19, 3286 [1886].

Reduction des Dibenzylnitrosamins.

10 g Dibenzylnitrosamin wurden in einem Gemisch von 100 g Alkohol und 50 g 50-procentiger Essigsäure gelöst und unter fortwährendem Rühren langsam zu einer Suspension von 60 g Zinkstaub in 50 g Alkohol bei 15–17° tropfen lassen. Nachdem alles eingetragen war, wurde noch eine Stunde gerührt und dann von dem überschüssigen Zinkstaub abgesaugt. Die alkoholische Lauge wurde in 1 L mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei alles klar in Lösung ging. (Beweis, dass kein Nitrosamin mehr vorhanden war und sich kein Benzylidendibenzylhydrazin gebildet hatte.) Dann wurde mit Natronlauge versetzt, bis alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen war. Diese Lauge wurde zweimal ausgeäthert und der Aether verdampft. Ein Tropfen des Rückstandes löste sich klar in salzsäurehaltigem Wasser. (Beweis, dass kein Benzylidendibenzylhydrazin vorhanden war.)

Zur Charakterisirung wurde das Hydrazin in das Benzylidenhydrazin verwandelt.

Der Rückstand wurde mit Benzaldehyd eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und aus der Schmelze der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. Der krystallinisch erstarrende Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 85°. Dieser Körper ist das Benzaldibenzylhydrazin von der Zusammensetzung



0.1581 g Subst.: 13.1 ccm N (20°, 761 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. N 9.38. Gef. N 9.49.

Das Hydrazon zerfiel bei der Einwirkung von Salzsäure in Benzaldehyd und das gewünschte salzsaure Dibenzylhydrazin, welches die Eigenschaften der von Busch und Weiss¹⁾ beschriebenen Substanz besass. Die Lösung des salzsauren Dibenzylhydrazins wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Das so gewonnene Dibenzylhydrazin zeigte ebenfalls die genannten Eigenschaften.

Dibenzyltetrazon. $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Dibenzylhydrazin wurde in der 10-fachen Menge Chloroform gelöst, auf 0° abgekühlt und langsam Quecksilberoxyd eingetragen, bis Letzteres nicht mehr verändert wurde.

Eine Gasentwicklung trat nicht ein.

Die Lösung wurde filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

¹⁾ l. c.

Der Rückstand erstarrte beim Abkühlen zu einem gelblichen Krystallkuchen. Derselbe wurde auf Thon abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Sehr schöne schneeweisse Nadelchen vom Schmp. 97° . Bei einer mit sehr kleinen Mengen ausgeführten Stickstoffbestimmung wurden anstatt der für das Tetrazon berechneten Menge von 13.33 pCt. 13.87 pCt. Stickstoff erhalten.

84. A. Herzfeld: Atomgewichts-Bestimmung des Calciums.

(Vorgetr. in der Sitzung vom 11. Februar 1901 vom Verfasser.)

In meiner Arbeit »zur Kenntniss des Aetzkalkes sowie einiger seiner Verbindungen«, welche in der Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie im Jahrgang 1897 erschienen ist, habe ich auch über eine Atomgewichtsbestimmung des Calciums berichtet, welche ich gemeinsam mit Hrn. Dr. Carl Stiepel, ausgehend vom Calciumcarbonat, ausgeführt hatte. Das Verfahren war insofern ein anderes wie das früher von Erdmann, Berzelius u. A. eingeschlagene, als das Ausgangsmaterial von uns zunächst durch Glühen von Calciumoxalat gewonnen, sodann der daraus erhaltene kohlensaure Kalk in mit fester Kohlensäure versetztem Wasser unter Druck gelöst und aus dem gelösten Bicarbonat durch Erhitzen in Silberschalen der kohlensaure Kalk ausgefällt worden war.

Näheres über dies Verfahren der Reindarstellung des kohlensauren Kalkes sowie über die gebrauchten Vorsichtsmaassregeln wolle man an citirten Orte nachlesen. Der kohlensaure Kalk wurde durch Glühen bei gemessener Temperatur in Kohlensäure und Calciumoxyd zerlegt und unter Zugrundelegung der zuletzt von Clarke ermittelten Atomgewichte für $H=1$, $C=11.92$ und $O=15.879$ ¹⁾ das Atomgewicht des Calciums im Mittel aus drei Versuchen zu 39.673 gefunden.

Auffälliger Weise ist nun diese unsere Angabe neuerdings wiederholt citirt worden, ohne dass dabei berücksichtigt worden ist, mit Hilfe welcher Fundamentalwerthe für Kohlenstoff und Sauerstoff dieselbe berechnet ist, und man hat sich über das niedrige Resultat unserer Versuche gewundert. Da dies Resultat in der Zwischenzeit auch in die Lehrbücher übergegangen ist, unter Anderem sich auch in der vortrefflichen neuen Auflage der anorganischen Chemie von Erdmann in Halle wiedergegeben findet, so sehe ich mich veranlasst, hier ausdrücklich darauf aufmerksam zu machen, dass diese Zahl 39.673 eben nur für die Clarke'schen Werthe für Kohlenstoff und Sauerstoff gilt, aber natürlich eine ganz andere wird, wenn man die neuerdings

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 26, 181 [1896].

von der Deutschen Atomgewichts-Commission ¹⁾ als maassgebend bezeichneten Zahlen für Kohlenstoff und Sauerstoff zu Grunde legt. Zur Verdeutlichung sind nachstehend unsere Resultate für C = 12 und O = 16 wie folgt umgerechnet:

Gefunden:	Präparat I:	Präparat II:	Präparat III:
CaO	2.2268	1.3218	1.8456
CO ₂	1.7504	1.0396	1.4510
Atomgewicht . . .	39.975	39.944	39.966

Man erhält auf diese Weise im Mittel für das Atomgewicht des Calciums Ca = 39.962, eine Zahl, welche von den älteren Werthen lange nicht in dem Masse abweicht, wie die früher von uns auf den angegebenen Grundlagen berechnet.

85. F. Krafft und O. Steiner: Ueber Verdrängungen in der Schwefel-Selen-Tellur-Gruppe.

(Eingegangen am 13. Februar 1901.)

Analogien zwischen schwefel-, selen- und tellur-haltigen Kohlenstoffverbindungen, welche sich denjenigen in der Halogengruppe anreihen lassen, sind erst in neuerer Zeit mit Sicherheit festgestellt worden, und zwar an den leicht zugänglichen Phenylverbindungen der Schwefelgruppe²⁾. Eines dieser Präparate, das Phenylselenid, veranlasste uns durch eine gelegentliche Beobachtung zum Studium der Verdrängungen in der Sauerstoffgruppe. Die vorläufigen, nachstehend mitgetheilten Ergebnisse zeigen grosse Aehnlichkeit mit dem, was man in der Gruppe der Halogene schon lange kennt und benutzt.

Erhitzt man Diphenylselenid, C₆H₅.Se.C₆H₅, mit der äquivalenten Menge Schwefel im offenen Gefäss bis nahe zum Sieden, dann bildet sich Phenylsulfid, C₆H₅.S.C₆H₅, und das Selen wird fast vollständig ausgeschieden. Es findet hier also eine Verdrängung des Selens durch Schwefel statt, analog dem Ersatz des Broms in seinen Metallverbindungen durch Chlor.

Um den Versuch quantitativ auszuführen, kann man 2.367 g Diphenylselenid mit 0.325 g Schwefel in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzrohr etwa 8 Stunden auf 300° erhitzen. Nach dem Erkalten hat sich [das Selen] in der metallischen Modification in der Röhre abgesetzt, und wird vom Phenylsulfid durch Aufnehmen dieses Letzteren in Aether und Abfiltriren getrennt. So wurden 0.758 g Selen, also 95 pCt. des im angewandten Phenylselenid enthaltenen Selens,

¹⁾ Diese Berichte 31, 2761 [1898].

²⁾ F. Krafft und R. E. Lyons, diese Berichte 27, 1772 [1894].

rein und mit dem Schmp. 217° , gewonnen. Der kleine Rest des Selen war in Lösung gegangen und blieb nach dem Abdestilliren des Aethers und Phenylsulfids zurück.

Das Tellur des Diphenyltellurids, $C_6H_5 \cdot Te \cdot C_6H_5$, wird durch Schwefel gleichfalls verdrängt. Zum Sieden im offenen Gefäss kann man wegen der Zersetzlichkeit des Tellurids, hier jedoch nicht erhitzen. Als 1.28 g Tellurid mit 0.14 g Schwefel in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Glasrohr 10 Stunden auf 220° erhitzt worden waren, wurden nach dem Erkalten und Ausziehen mit Aether 58.4 pCt. des gesammten Tellurs erhalten; im ätherischen Auszug befand sich, ausser dem unveränderten Tellurid und dem Phenylsulfid, auch noch Phenyldisulfid, das durch Schmelzpunkt und Analyse identifizirt wurde, und durch Vereinigung eines Theils des Schwefels mit dem gebildeten Phenylsulfid entstanden war. Hiernach wird der Ersatz des Tellurs im Diphenyltellurid durch Schwefel entweder bei stärkerem Erhitzen oder bei Verwendung überschüssigen Schwefels ein vollständiger sein.

Diphenylsulfid wurde bei den bisherigen Versuchen selbst nach tagelangem Erhitzen unter Durchleiten von Sauerstoff nicht merklich angegriffen; jedenfalls liess sich keine Bildung des so beständigen Diphenyläthers beobachten. Dagegen erhält man umgekehrt aus Diphenyläther, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$, wenn man denselben mit Schwefel etwa 15 Stunden auf 350° erhitzt, Phenylsulfid. Mehrere Versuche haben gezeigt, dass die Wechselwirkung erst bei 340° beginnt, also gerade bei derjenigen Temperatur, bei der sich nach Krafft und Lyons¹⁾ das Diphenylsulfoxyd, $C_6H_5 \cdot SO \cdot C_6H_5$, langsam in Phenylsulfid und Sauerstoff zersetzt; vielleicht entsteht daher das Sulfoxyd als unbeständiges Zwischenproduct der Reaction und verhält sich auch in den beiden zuerst erwähnten Fällen der Reactionsverlauf entsprechend. Aus 3.3 g Phenyläther und 0.63 g Schwefel wurde 0.34 g gereinigtes Diphenylsulfid erhalten, der grössere Theil des Phenyläthers wurde wiedergewonnen, ein Bruchtheil war dagegen unter Erzeugung starken Drucks und Bildung geschwärzter Masse, weiter zersetzt.

Indem der Schwefel das Selen und Tellur aus ihren Phenylverbindungen verdrängt, während umgekehrt der Sauerstoff des Diphenyläthers durch Schwefel ersetzbar ist, zeigen die Elemente der Schwefelgruppe ein Verhalten, welches vollkommen an dasjenige der Halogene erinnert: indem in der Gruppe der Letzteren Brom und Jod z. B. aus ihren Silberverbindungen durch das Chlor ausgeschieden werden, andererseits aber auch Fluorsilber bei der Einwirkung von Chlor in Chlorsilber übergeht. Dass die Halogene derartige Umsetzungen

¹⁾ Diese Berichte 29, 441 [1896].

etwas leichter bewirken, als die Elemente der Schwefelgruppe, ist ohne Weiteres verständlich, da die Verwandtschaft gleichartiger Elementaratome zu einander im Allgemeinen nach der Mitte des periodischen Systems hin zunimmt, wodurch die Reaktionsfähigkeit abnimmt.

Das Verhalten des Schwefels zu seleniger Säure und ähnlichen Verbindungen liess sich nach dem Vorstehenden leicht voraussehen. Selendioxyd und Schwefel wurden im Einschmelzrohr, gefüllt mit Kohlendioxyd, bis nahe an den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt. Sehr bald war die Ausscheidung von schwarzem Selen zu beobachten und nach dem Erkalten zeigte sich in der Röhre eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die Schwefeldioxyd war und sich beim Öffnen rasch verflüchtigte. Der Process verlief im Wesentlichen nach der Gleichung: $\text{SeO}_2 + \text{S} = \text{SO}_2 + \text{Se}$. Die genaueren Bedingungen eines ganz glatten Reactionsverlaufs sollen noch ermittelt werden; in der angegebenen Form ist die Umsetzung bequem als Vorlesungsversuch auszuführen.

Erhitzt man reine Selensäure mit Schwefel nur bis auf 55° , so scheidet sich reichlich Selen aus unter Bildung von Schwefelsäure und seleniger Säure. Ein solcher Versuch wurde ausgeführt mit 0.760 g krystallisirter Selensäure, vom Schmp 62° , die Hr. M. Stöcker durch Destillation im absoluten Vacuum gereinigt und uns zur Verfügung gestellt hatte; die Selensäure wurde mit 0.17 g Schwefelpulver in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzrohr im Wasserbade langsam erwärmt. Die Reaction begann bei 50° , indem der Röhreninhalt sich in eine grünschwarze Masse verwandelte; die Temperatur wurde sodann auf 55° belassen. Die Analyse des nach dem Erkalten, wenn nicht über 60° erwärmt worden war, sich ohne Druck öffnenden Rohrs ergab einen wasserunlöslichen Rückstand von 0.125 g Selen und 0.076 g unverändert gebliebenem Schwefel; im wässrigen Auszug des ganz schwach nach Schwefeldioxyd riechenden Röhreninhalts fanden sich 0.280 g Schwefelsäure und 0.372 g Selenigsäurehydrat, während nur 0.0793 g Selensäure unangegriffen geblieben war.

Wie aus diesen Beobachtungen hervorgeht, gelegentlich deren auch noch an die bekannte Reducirbarkeit der Selensäure durch Salzsäure, im Gegensatz zur grossen Beständigkeit der Schwefelsäure, sowie an die Reducirbarkeit der selenigen Säure durch schweflige Säure erinnert werden mag, ist die Affinität zwischen Schwefel und Sauerstoff grösser als diejenige zwischen Selen und Sauerstoff. In Folge dessen verliefen auch weitere Versuche, den Schwefel aus seinen Sauerstoffverbindungen durch Selen zu verdrängen, bisher mit negativem Ergebniss.

Bekanntlich nimmt bei den Halogenen die Verwandtschaft zum Sauerstoff mit wachsendem Atomgewicht zu, während sie nach Obigem in der Gruppe des Schwefels ebenso abnimmt. Eine Abweichung im

Verhalten der beiden Gruppen kann man hierin aber nicht ohne Weiteres erblicken, da der Sauerstoff zu der einen derselben als deren Anfangsglied gehört, der anderen Gruppe dagegen fremd gegenübersteht. Eine Analogie zwischen den Halogenen und den Elementen der Schwefelgruppe in dieser Richtung kann daher erst dann deutlich hervortreten, wenn man das Verhalten der Letzteren gegen ein andersartiges elektronegatives Element, beispielsweise gegen Chlor oder Brom, prüft. In der That sieht man dann sofort, dass die Affinität von Schwefel, Selen und Tellur zu den Halogenen mit steigendem Atomgewicht zunimmt. So dissociirt nach den vorliegenden Angaben beispielsweise SCl_4 äusserst leicht, SeCl_4 zerlegt sich erst bei 218° und TeCl_4 ist sogar noch beständig bei 450° ; während SeBr_4 sich bei 80° zersetzt, ist das für TeBr_4 bei 420° noch nicht der Fall: u. s. w.

Es ist als eine einfache Folge dieses Sachverhalts zu betrachten, dass der Schwefel aus seinen Halogenverbindungen durch Selen und Tellur verdrängt wird. Der Schwefel des Schwefelchlorürs wird leicht durch Selen ersetzt und bleibt bei der Destillation zurück. Etwas complicirt wird die Untersuchung dieses Falls dadurch, dass sich Selenchlorür bei der Destillation in Selen-tetrachlorid und Selen zerlegt. Die Bildung von Selenchlorür aus Schwefelchlorür und Selen wurde übrigens schon gelegentlich anderer Versuche beobachtet¹⁾. Bequemer lässt sich die Zersetzung des Schwefelchlorürs durch Tellur beobachten, wenn man diese in einer offenen Einschmelzröhre zusammenbringt (auf 2 Th. S_2Cl_2 nimmt man 2.2 Th. Tellur). Nachdem die Masse fest geworden ist, wird sie im Sandbad zu lebhaftem Sieden erhitzt, worauf man erkalten lässt, in ein Destillationskölbchen mit angeschmolzener Vorlage giebt und fractionirt destillirt. Der erste Antheil geht bei 324° über und ist Tellurchlorür vom Schmp. 175° , welches somit glatt nach der Gleichung: $\text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Te} = \text{TeCl}_2 + 2\text{S}$ entstanden ist.

Bereits oben wurde darauf hingewiesen, dass bei diesen Verdrängungen muthmaasslich Additionsproducte, aus den Ingredientien der Reaction entstanden, die Rolle des intermediären Körpers spielen, der sich in anderem Sinne wie er entstanden ist, wieder zersetzt. Als Verdrängungen in weiterem Sinne sind auch die bequemen Darstellungsmethoden des Diphenyl-Sulfids resp. -Selenids, durch Destillation von Sulfobenzid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit Schwefel oder Selen, aufzufassen: bei der Angabe des Verfahrens wurde schon die Vermuthung ausgesprochen, dass sich als Zwischenproducte Substanzen wie $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S}(\text{SO}_2)_x \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bilden dürften²⁾. Ein Körper von dieser Zusammen-

¹⁾ Rathke, Ann. d. Chem. 152, 181.

²⁾ F. Krafft und W. Vorster, diese Berichte 26, 2814 [1893].

setzung (»Oxyphenylbisulfür«) wurde nun bereits durch Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Wasser auf 130° dargestellt¹⁾. Wir haben daher das Verhalten dieses gut krystallisirenden und bei 45° schmelzenden Präparats in der Wärme untersucht, indem wir 1.68 g desselben in einem Destillirkölbchen in Wood'scher Legirung allmählich stärker erhitzen. Als bald begann eine lebhafte Entwicklung von Schwefligsäure, und es ging bei 290° siedendes Phenylsulfid über. Während 0.23 g einer porösen kohligen Masse im Kölbchen zurückblieben, betrug die Ausbeute an Phenylsulfid 0.82 g und damit 66 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute, den in so kleinem Maassstabe unvermeidlichen Verlust ungerechnet.

Der Mechanismus der Diphenyl-Sulfid- und -Selenid-Bildung scheint damit bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt, und in ähnlicher Weise dürften auch die Verdrängungen in der Schwefelgruppe zu deuten sein. Man weiss ja, dass Phenyldisulfid durch Vereinigung von Phenylsulfid und Schwefel in der Hitze entsteht, aber auch beim Destilliren sich wieder zurück zersetzt. Dasselbe gilt für das Phenylselenid, das aus Phenylselenid und Selen unter Bedingungen gebildet wird, die von denen der Rückzersetzung in Phenylselenid und Selen nicht weit abliegen. Demgemäss führte der eingangs erwähnte Versuch, der ein Additionsproduct, $C_6H_5 \cdot SeS \cdot C_6H_5$, durch Vereinigung von Phenylselenid und Schwefel hätte liefern können, unter den Versuchsbedingungen nur zu einer Verdrängung des Selen durch Schwefel. Nichts destoweniger ist die intermediäre Bildung des genannten hypothetischen Additionsproducts mit Sicherheit anzunehmen; denn bei der Untersuchung des völlig analogen Phenylselenoxyds, $C_6H_5 \cdot SeO \cdot C_6H_5$, haben der Eine von uns und W. Vorster bereits beobachtet (l. c. 2820), dass dieser Körper, der beim Erhitzen in der freien Flamme unter röthlicher Lichterscheinung und Bildung eines öligen Products verpufft, sich bei der vorsichtigen Destillation kleiner Mengen (1—2 g) unter stark vermindertem Druck, bisweilen unter sehr plötzlicher Gasentwicklung, recht glatt in Diphenylselenid und den so überaus flüchtigen Sauerstoff zerlegt. Aus einem Körper $C_6H_5 \cdot SeS \cdot C_6H_5$, wird sich das Selen als schwer flüchtiges und träges Element niemals so lebhaft wie der Sauerstoff aus dem Selenoxyd, dafür aber quantitativ, abtrennen müssen, und so das von uns beschriebene Endergebniss eintreten. In einem Falle verliert hiernach der Schwefel seinen sehr flüchtigen Begleiter, den Sauerstoff, im andern Falle wurde dagegen der nicht flüchtige abgestreift.

Hält man an der gegebenen Auffassung des Verdrängungsmechanismus fest, dann erscheint es von vornherein begreiflich, dass das genauere Studium dieses interessanten anorganischen Arbeitsgebietes

¹⁾ Otto, Ann. d. Chem. 145, 318.

je nach Umständen oft zu unvollständigen oder zu unkehrbaren Reactionen führen muss, wie man solche, und dies wohl aus analogen Gründen, für die Halogene bei ihren gegenseitigen Verdrängungen ja schon seit längerer Zeit beobachtet hat.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

86. F. Krafft und R. Neumann: Ueber Verdrängungen in der Phosphor-Arsen-Antimon-Gruppe.

(Eingegangen am 13. Februar 1901.)

Wir haben die durch den Einen von uns und O. Steiner in der Schwefelgruppe beobachteten Reactionsverhältnisse auch in der Gruppe des Phosphors, Arsens und Antimons etwas näher untersucht: zunächst an den Verbindungen dieser relativ positiven Elemente mit negativem Sauerstoff, Schwefel oder Chlor. Es zeigte sich, dass unter geeigneten Bedingungen das positivere Arsen den Phosphor, und das noch positivere Antimon das Arsen aus den Oxyden, Sulfiden und Chloriden verdrängt. Das umgekehrte Verhalten lässt sich beobachten, wenn man die Einwirkung des Phosphors und seiner Homologen auf die Phenylverbindungen des einen oder anderen dieser Elemente studirt; Phosphor, Arsen und Antimon bilden hier das relativ negative Radical gegenüber dem positiven Phenyl, und dementsprechend wird aus dem Triphenylstibin das Antimon leicht durch Arsen verdrängt, während das Triphenylarsin sich beim Erhitzen mit Phosphor in Triphenylphosphin umwandelt, dagegen andererseits Antimon noch bei 300° ohne Einwirkung auf Triphenylarsin ist. Es zeigt sich also die vollkommenste Uebereinstimmung in den Umsetzungsverhältnissen der Phosphorgruppe mit denen der Schwefelgruppe, wie der Halogene.

Ohne allzu grosses Gewicht auf eine einseitige Formulirung der Beziehungen auf diesem Gebiete zu legen, kann man vorläufig doch sagen: Von einer Anzahl möglicher Verbindungen ist stets diejenige die beständigere, welche aus dem elektropositivsten Radical der elektropositiveren Gruppe mit dem elektronegativsten der negativeren Gruppe gebildet wird.

Das Erhitzen der Substanzen, deren Wechselwirkung geprüft wurde, geschah in Einschmelzröhren von 2 cm Durchmesser und 18–20 cm Länge, aus denen die Luft durch trocknes Kohlendioxyd verdrängt worden war. Diese Einschmelzröhren wurden in ein starkwandiges, verschraubbares Eisenrohr von 4 cm Durchmesser und 25 cm Länge eingelegt, ganz in ausgeglühten Quarzsand eingebettet. Das Eisenrohr seinerseits war eingelagert in ein nach unten offenes,

kastenförmiges (21:10:10 cm) Luftbad (mit Asbestplatten belegt) und wurde direct durch einen Bunsenbrenner erwärmt. Die Temperatur, auf welche erhitzt werden sollte, wurde mittels eines direct in den Sand, durch eine nach oben gehende Durchbohrung des Eisenrohres und Luftbades, eingeführten Thermometers gemessen und regulirt. Freilich wird so durch das Zerspringen der Einschmelzröhre das Thermometer zerstört: allein diese Eventualität kann man durch vorsichtiges Arbeiten leicht vermeiden, und im Uebrigen gestattet der kleine Apparat, rasch und sicher hohe Temperaturen zu erreichen und iune zu halten.

Die Versuche compliciren sich in der Phosphor-Arsen-Antimon-Gruppe theils durch die nach der Mitte des periodischen Systems immer geringer werdende Reactionsfähigkeit der Elemente bei tieferen Temperaturen, theils durch den Umstand, dass diese Substanzen oft unter gewöhnlichem Druck nicht schmelzbar sind, wie der rothe Phosphor und das Arsen, oder dadurch, dass diese Elemente ziemlich stabile Verbindungen resp. Legirungen untereinander bilden, wodurch Ueberschüsse des verdrängenden Elements erfordert werden. Die meisten Versuche sind wiederholt ausgeführt und das Resultat zunächst einmal qualitativ untersucht worden. Kleine Schwankungen der Ergebnisse sind leicht möglich.

Phosphortrioxyd und Arsen setzen sich vollständig zu Arsen-trioxyd und Phosphor um, wenn man das Arsen im Ueberschuss verwendet. Das Trioxyd war aus phosphoriger Säure und Phosphor-trichlorid in einem hierzu construirten evacuirtbaren Apparate dargestellt und in demselben durch Sublimation gereinigt worden. Es wurde dann unverzüglich in die zur Reaction dienenden Einschmelzröhren eingefüllt, aus denen die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war. In einem Falle wurden 2.71 g Phosphortrioxyd mit 3.50 g Arsen während 6 Stunden auf 290° erhitzt. Die Reactionsmasse enthielt 4.71 g Arsen-trioxyd, 0.1 g Phosphortrioxyd, 1.47 g Phosphor und 5.91 g Arsen, die beiden Letzteren als eine Art Legirung. Die Reaction nach der Gleichung $P_4O_6 + As_4 = As_4O_6 + P_4$ war also für 97 pCt. des angewandten Phosphortrioxyds verlaufen.

Ein ganz entsprechender Versuch unter ähnlichen Bedingungen wurde mit Phosphortrioxyd und Antimon ausgeführt. Ans 2.13 g Phosphortrioxyd und 15.1 g Antimon waren der Analyse zufolge 5.37 g Antimon-trioxyd entstanden, und somit 96 pCt. des Phosphors aus dem Phosphortrioxyd verdrängt worden: $P_4O_6 + Sb_4 = Sb_4O_6 + P_4$.

In fein gepulvertem Arsen-trioxyd wird das Arsen durch Antimon bei höherer Temperatur ziemlich vollständig deplacirt: es wurden 1.81 g Arsen-trioxyd mit 5.5 g Antimon auf 360° erhitzt. Das Arsen-trioxyd war dann bis auf 0.08 g verschwunden und 2.37 g

Antimontrioxyd durch die Analyse nachweisbar; somit wurden 96 pCt. (ein anderes Mal nur 92 pCt.) des Arsentrioxyds durch Antimon zerlegt: $As_2O_3 + Sb_4 = Sb_2O_3 + As_4$.

Den Oxyden ganz analog verhalten sich die Sulfide der fünften Gruppe des periodischen Systems. Phosphortrisulfid lässt sich im Vacuum leicht rectificiren. 2.01 g Phosphortrisulfid, das vollkommen trocken sein muss, wurde mit 4.8 g Arsen im Einschmelzrohr auf 240° erhitzt, und sodann, nachdem auf Druck in der Röhre geprüft worden war, die Temperatur noch auf 300° gesteigert. Die Analyse des Röhreninhalts wurde in üblicher Weise ausgeführt und ergab die Bildung von 3.09 g Arsentrisulfid und 0.77 g Phosphor, wonach 99 pCt. der Phosphorverbindung durch das Arsen zerlegt worden waren, im Sinne der einfachen Verdrängungsgleichung: $P_2S_6 + As_4 = As_4S_6 + P_4$.

Derselbe Versuch wurde mit Antimon ausgeführt und dabei 98 pCt. des Phosphortrisulfids durch das Antimon zerlegt. Erhitzt wurden 1.24 g Phosphortrisulfid mit 3.52 g Antimon, während neun Stunden auf 325° . In der Röhre befanden sich dann 2.58 g Antimontrisulfid; hier verläuft also die Verdrängung nach der empirischen Gleichung: $P_2S_6 + Sb_4 = Sb_4S_6 + P_4$. Ein qualitativer Versuch zeigte, dass Wismuth im gleichen Sinne auf Phosphortrisulfid einwirkt.

Der Vollständigkeit halber wurden ferner 3 g reines und trocknes Arsentrisulfid mit 8 g Antimon in einer Kohlendioxidatmosphäre auf 260° erhitzt, und sodann, nach Prüfung auf etwaigen Druck in der Einschmelzröhre, die Temperatur auf 380° gesteigert. Es resultirten 3.8 g Antimontrisulfid, und nur 0.2 g Arsentrisulfid waren noch vorhanden, sodass der Verdrängungsprocess zu 93 pCt. (ein anderes Mal bei 360° zu etwas über 90 pCt.) verlaufen war; man hat hier die Endgleichung: $As_4S_6 + Sb_4 = Sb_4S_6 + As_4$.

Noch leichter und glatter als bei den Oxyden und Sulfiden der Phosphorgruppe, wo relativ hohe Temperaturen und Ueberschüsse des verdrängenden Elements erforderlich sind, verlaufen die Umsetzungen bei den Halogenverbindungen, speciell bei den Chloriden, in denen der Phosphor durch Arsen oder Antimon und das Arsen durch Antimon verdrängt wird.

Bei einem erstmaligen Erhitzen von Phosphortrichlorid und Arsen zeigte sich indessen selbst beim Erhitzen auf 320° keine nennenswerthe Reaction. Da die Ursache dieser für uns eigenthümlichen Erscheinung in der Unlöslichkeit des Arsens im Phosphortrichlorid vermuthet wurde, wiederholten wir den Versuch unter Zusatz von Arsentrichlorid, das mit gelöstem Arsen den Process einleiten sollte. In der That verlief jetzt die Verdrängung des Phosphors durch Arsen nahezu quantitativ, nachdem 3.22 g Phosphortrichlorid mit 4.2 g

fein gepulvertem Arsen, und dazu 5 g AsCl_3 , in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzröhre 12 Stunden auf 200° erhitzt worden waren. Der Röhreninhalt ging nunmehr bis auf zwei Tropfen bei $133-134^\circ$, also beim Siedepunkte des Arsenrichlorids, über, und die Analyse zeigte, dass 4.25 g AsCl_3 und 0.73 g Phosphor entstanden waren. Mithin vollzog sich der Process fast quantitativ nach der Gleichung: $4 \text{PCl}_3 + \text{As}_4 = 4 \text{AsCl}_3 + \text{P}_4$.

Die Wechselwirkung zwischen Phosphorrichlorid und Antimon ist die einzige Reaction auf diesem Gebiete, über welche wir bisher in der Literatur eine beiläufige Angabe finden konnten. Baudrimont bemerkt in einer Arbeit über Phosphorpentachlorid, dass er bei der Einwirkung von Antimon auf Phosphorrichlorid die Abscheidung von Antimonrichlorid beobachtet habe¹⁾. Verfolgt man den Verlauf dieser Reaction quantitativ, so sieht man, dass die Verdrängung des Phosphors durch Antimon leicht stattfindet. Nachdem 2.74 g Phosphorrichlorid und 6.4 g Antimon während vier Stunden auf 200° erhitzt worden waren, enthielt die Einschmelzröhre keine Flüssigkeit mehr, dagegen hatten sich an den Wänden schöne rhombische Krystalle von Antimonrichlorid ausgeschieden. Dasselbe wurde mit möglichster Vorsicht aus der Einschmelzröhre in eine tarirte Vorlage destillirt (Sdp. 223°) und direct gewogen: 4.53 g SbCl_3 . Der für sich analysirte Rückstand enthielt 0.62 g Phosphor. Die Reactionsgleichung ist mithin:



Ein Versuch mit Arsenrichlorid und Antimon ergab ein Resultat, das mit dem Vorgehenden völlig übereinstimmte. 2.83 g AsCl_3 wurden mit 4.8 g Antimon 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. Das Resultat wurde wiederum durch Abdestilliren des fast constant siedenden Antimonrichlorids in eine gewogene Vorlage ermittelt und der rückständige Röhreninhalt für sich analysirt. Es waren 3.42 g SbCl_3 entstanden (97 pCt. der Theorie), nur 0.08 g AsCl_3 noch vorhanden und im Rückstand 3.01 g Antimon neben 1.14 g Arsen befindlich. Die Umsetzung verlief also nahezu glatt:



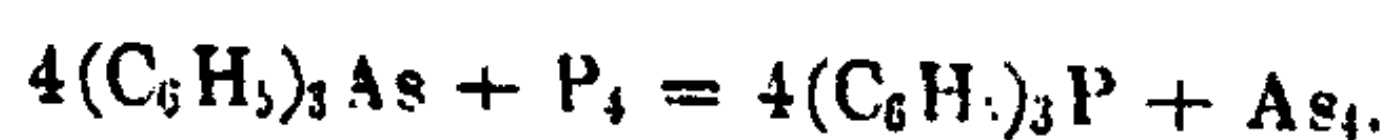
Wie eingangs bereits erwähnt wurde, ist die Verdrängungsrichtung bei den Phenylverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons eine umgekehrte, da hier diese Elemente die Rolle des negativen Radicals übernehmen.

Daher giebt Triphenylarsin mit Phosphor: Triphenylphosphin und Arsen, und aus Triphenylstibin und Arsen erhält man

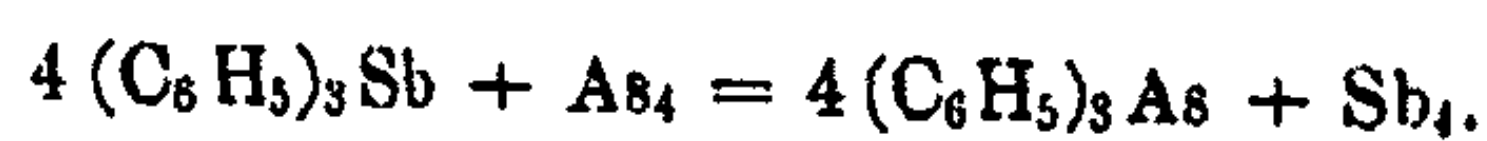
¹⁾ Ann. chim. [4], 2. 5.

Triphenylarsin und Antimon. Aehnlich werden sich auch die Wasserstoffverbindungen verhalten, da ja Arsenwasserstoff mit Phosphor das Phosphin PH_3 liefert.

1.40 g Triphenylarsin vom Schmp. 58° wurde mit 0.3 g Phosphor im Einschmelzrohr während 4 Stunden auf 300° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielt die Röhre nur noch arsenfreies Triphenylphosphin, das durch Aufnehmen in Aether und Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt, zu Krystallen vom Schmp. 79° erstarrte, welche die Elementarzusammensetzung des Triphenylphosphins und dessen chemische Eigenschaften besaßen. Das Arsen wurde in diesem Falle quantitativ ausgeschieden; die Verdrängung erfolgt somit nach der Gleichung:



Reines Triphenylstibin vom Schmp. 48° , das aus Antimontrichlorid und Chlorbenzol mittels Natrium gewonnen worden war, wurde mit einem Ueberschuss fein gepulverten Arsens im Einschmelzrohr während acht Stunden auf 350° unter Vermeidung höherer Temperatur erhitzt. Wie zu erwarten war, hatte das Arsen aus dem Stibin das Antimon verdrängt; das entstandene Triphenylarsin wurde isolirt und durch seine Eigenschaften und die Analyse identificirt. Unzersetztes Triphenylstibin war in der Röhre nicht mehr nachzuweisen, und die Reaction somit augenscheinlich glatt verlaufen nach der Gleichung:



An die gemachten Beobachtungen knüpfen sich verschiedene Fragen an; zunächst diejenige nach der Formulirung des Reactionsmechanismus, der im Hinblick auf das am Schluss der vorstehenden Mittheilung Gesagte zu prüfen sein wird. Auch dürfte es sich lohnen, in das eingehendere Studium dieser Versuche die anderen Gruppen des Systems mit hineinzuziehen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

87. O. Steiner: Ueber Diphenyltellurid und das Atomgewicht des Tellurs.

(Eingeg. am 13. Februar 1901; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Alle bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs gründen sich auf Analysen anorganischer Präparate, deren Reinigungsmethoden (Krystallisation, Sublimation, Destillation des Tellurs im Wasserstoffstrom) keine völlige Gewähr für die Trennung von Beimengungen ähnlicher Substanzen bieten und nicht geeignet sind, das Tellur von dem beigemengten, und wie man annimmt, ihm vielleicht sehr ähnlichen und verwandten, fremden Element, das die Erhöhung seines Atomgewichtes bedingt, zu trennen.

Neuerdings ist bestätigt worden, durch Arbeiten von Krafft und Lyons¹⁾, dass das Tellur in seinen flüchtigen aromatischen Verbindungen als vollkommenes Analogon des Schwefels und Selens auftritt. Das Tellur gehört seinem chemischen Verhalten nach unstreitig zur Schwefelgruppe. Trotzdem stehen bekanntlich die bisherigen, zum Theil mit grosser Sorgfalt ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen mit dem periodischen System nicht im Einklang²⁾. Durch den von den genannten Autoren angegebenen und von mir im Folgenden eingeschlagenen Weg, auf dem die Lösung der Aufgabe mit Hilfe einer im Vacuum leicht flüchtigen, organischen Tellurverbindung versucht wird, kann man aber das Tellur ebenso leicht wie jede andere Substanz von Beimengungen befreien und somit das Atomgewicht mit grösserer Sicherheit als bisher ermitteln.

Eine leicht flüchtige und genau charakterisirte Tellurverbindung ist das Diphenyltellurid, $(C_6H_5)_2Te$, welches sich nach der Methode von Krafft und Lyons³⁾ durch Umsetzung von Quecksilberdiphenyl mit Tellur aus reinen Ausgangsmaterialien gewinnen lässt: $(C_6H_5)_2Hg + 2Te = (C_6H_5)_2Te + HgTe$. Das zur Verwendung gelangte Tellur bezog ich in bereits gereinigtem Zustande; es stammte nach gefälliger Angabe der Firma C. A. Kahlbaum aus Ungarn und war so rein, dass sich in 8–10 g keine Verunreinigungen finden. Dasselbe war aus vorher ganz rein dargestellter telluriger Säure nach einem besonderen Verfahren durch Reduction hergestellt. Ich erhitzte 36.5 g von diesem sehr fein gepulverten Tellur mit 50 g reinem Quecksilberdiphenyl, $(C_6H_5)_2Hg$, in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzröhre während 15 Stunden auf 220–230°. Der

¹⁾ Diese Berichte 27, 1772 [1894].²⁾ Berzelius 128.9–128.3. Staudenmayer 127.5. v. Hauer 127.9. Masumi C. ikashigé 127.6. Wills 128. Metzner 127.9. Brauner 127.5. Atomgewicht des Jods: Stass 126.86.³⁾ Diese Berichte 27, 1769 [1894].

Röhreninhalt wurde mit Aether extrahirt, vom HgTe abfiltrirt und das zurückbleibende gelbbraune Oel einer ersten Rectification unter 10 mm Druck unterworfen. Das hierbei erhaltene Product, ein schwach gelb gefärbtes Oel, wurde nochmals mit 5 g fein gepulvertem Tellur während 3 Stunden auf 220° erhitzt, damit die letzten Antheile von Quecksilberdiphenyl, nach Vorschrift von Krafft und Lyons, zersetzt würden, und das Ganze sodann einer zweiten Destillation unter 10 mm Druck unterworfen. Schliesslich destillirte ich das Diphenyltellurid über metallische Kupferspähe und dann noch zweimal für sich, wobei das Destillationsproduct in drei Fractionen getheilt und immer nur die mittlere Fraction zur folgenden Rectification verwendet wurde. Das so erhaltene Diphenyltellurid ging auch im Vacuum der Quecksilberluftpumpe constant über. Dieses Destillat wurde nun in drei Fractionen aufgefangen und der mittlere Antheil zur Analyse verwendet. Alle Destillationen wurden unter Benutzung eines regulirten Bades einer Wood'schen Legirung ausgeführt, sodass das Diphenyltellurid sehr langsam und bei vollkommen constanter Temperatur (bei 10 mm Druck bei 174°, im Vacuum je nach wechselnder Steighöhe bei 110–112°) überdestillirte.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs unterwarf ich das so erhaltene Diphenyltellurid, ein Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen, der Elementaranalyse, um den Kohlenstoffgehalt möglichst genau zu ermitteln und daraus das Atomgewicht des Tellurs zu berechnen. Beim Diphenyltellurid ändert ein Fehler in der Kohlenstoffbestimmung von 0.1 pCt. das Atomgewicht des Tellurs um 0.5. Die Schwankungen der procentischen Zusammensetzung ergeben sich aus folgender Tabelle:

Te = 125	126	127	128	129
C = 51.60 pCt.	51.41 pCt.	51.22 pCt.	51.04 pCt.	50.86 pCt.
H = 3.61 »	3.61 »	3.59 »	3.58 »	3.57 »
Te = 44.79 »	44.99 »	45.18 »	45.37 »	45.57 »

Man kann also mit Hülfe dieses Verfahrens durch die gewöhnlichen Hilfsmittel des Laboratoriums das Atomgewicht des Tellurs auf 0.5 mit Sicherheit feststellen. Es wurden im Ganzen fünf Kohlenstoff-Bestimmungen durch vorsichtige Verbrennung des Diphenyltellurids im Sauerstoffstrom mit feinkörnigem Bleichromat ausgeführt.

0.2925 g Sbst.: 0.5512 g CO₂ = 51.39 pCt. C. Atomgew. des Tellurs = 126.1
 0.2559 g Sbst.: 0.4811 g CO₂ = 51.28 pCt. C. Atomgew. des Tellurs = 126.7.
 0.23065 g Sbst.: 0.4341 g CO₂ = 51.34 pCt. C. Atomgew. des Tellurs = 126.4.

Die Berechnung des Atomgewichts für Tellur geschah unter der Voraussetzung, dass $C = 12.003$ und $H = 1.008$ sei. — Behufs Prüfung des Diphenyltellurids auf seine Reinheit wurde es nochmals unter 12 mm Druck fractionirt destillirt und das Destillationsproduct in drei verschiedenen Fractionen aufgefangen, von denen die erste Fraction etwa $\frac{2}{3}$ und die beiden anderen je $\frac{1}{3}$ der Gesamtmenge betragen.

I. Fraction. 0.2140 g Sbst.: 0.4031 g $CO_2 = 51.38$ pCt. C. Atomgew. des Tellurs = 126.2 — III. Fraction. 0.2578 g Sbst.: 0.4849 g $CO_2 = 51.31$ pCt. C. Atomgew. des Tellurs = 126.6.

Alle fünf Bestimmungen ergeben also im Mittel für das Atomgewicht des Tellurs 126.4. Das Atomgewicht des Jods beträgt nach Stass $J = 126.85$, $O = 16.00$. Es mag noch kurz erwähnt werden, dass die Methode vor ihrer Anwendung durch analoge Untersuchung des Diphenylselenids¹⁾ geprüft worden ist. Reines Diphenylselenid gab bei zwei sorgfältigen Analysen Zahlen, die für $Se = 78.8$ und 79.3 als Atomgewicht ergeben, während die jetzt adoptirte Zahl = 79.1 ist.

0.2812 g Sbst.: 0.6375 g $CO_2 = 61.85$ pCt. C. Atomgew. des Selens = 78.8. — 0.5371 g Sbst.: 1.2158 g $CO_2 = 61.71$ pCt. C. Atomgew. des Selens = 79.3.

Eine Wiederholung der Darstellung und Analyse des Diphenyltellurids ergaben wieder: $Te = 126.7$ und $Te = 126.5$.

Bei der Analyse ihres ersten, jedenfalls sehr reinen Präparats von Diphenyltellurid fanden Krafft und Lyons den Kohlenstoffgehalt zu 51.52 pCt., woraus sich das Atomgewicht des Tellurs noch etwas kleiner berechnen würde (s. die Tabelle).

Ich kann nun für meine Atomgewichtsbestimmungen nicht den Anspruch absoluter Genauigkeit machen. Zu diesem Zweck müsste noch eine Tellurbestimmung, etwa nach Brauner, mit dem Diphenyltellurid ausgeführt werden, und erst, wenn beide Analysen übereinstimmen, dürfte man mit Sicherheit das Telluratomgewicht (126.4) als das richtige betrachten können. Auf jeden Fall ist aber durch die vorliegende Atomgewichtsbestimmungsmethode ein neuer Weg angegeben, der es ermöglicht, das wirkliche Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen. Wenn man will, kann man auch die Ditolylltelluride, welche nicht nur im luftverdünnten Raum unzersetzt flüchtig sind, sondern auch durch Krystallisation gereinigt werden können und dadurch noch mehr Garantien für ihre Reinheit bieten, in den Bereich der Untersuchungen ziehen.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

¹⁾ Krafft und Lyons, diese Berichte 27, 1771 [1894].

88. Otto Röhm: Ueber die Darstellung von Acrylsäuremethylester.

(Aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 16. Februar 1901.)

Nachdem ich auf Veranlassung des Hrn. Professor v. Pechmann grössere Quantitäten Acrylsäuremethylester dargestellt habe, glaube ich die dabei gemachten Erfahrungen mittheilen zu dürfen, da meine Ausbeuten die bisherigen Angaben Anderer übertreffen. Ich schicke voraus, dass entgegen den Ausführungen von Vorländer und Knötzsch¹⁾ bei Verarbeitung reiner Materialien und entsprechender Reinigung der Zwischenproducte die Reactionen glatter verlaufen und in demselben Verhältniss die Ausbeuten wachsen.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich Allylkohol I²⁾ von Kahlbaum, welcher nach der ausgezeichneten Vorschrift von Biilmann³⁾ in Dibrompropylalkohol übergeführt wurde. 500 g Allylkohol lieferten dabei 1500 g Dibromid, d. i. 80 pCt. der Theorie, gegen 70 pCt., die Biilmann erhielt. Das Dibromid wurde wiederum nach Biilmann³⁾ oxydirt, wobei 1300 g mit concentrirter kalter Salpetersäure gewaschene und auf dem Wasserbad getrocknete Dibrompropionsäure resultirten, eine Ausbeute, welche die von Biilmann fast erreicht. Die Säure wurde nach Caspary und Tollens⁴⁾ esterificirt und gab 1260 g rectificirten Dibrompropionsäuremethylester.

Von wesentlichem Einfluss auf die Ausbeute ist nun die Art und Weise, nach welcher mittels Zink das Brom eliminirt wird. Ich verfuhr folgendermaassen:

200 g in Stückchen geschnittenes Zinkblech wurden in einem Zweiliterkolben mit 200 g Methylalkohol übergossen und durch einen Tropftrichter unter gleichzeitiger Anwendung eines schräg aufsteigenden Kühlers allmählich 550 g Dibrompropionsäureester zufließen gelassen. Zu Beginn darf nur wenig Ester zugegeben werden, worauf nach kurzer Zeit der Alkohol in's Kochen geräth; dann kann man in fortlaufendem dünnem Strahl den Ester einfließen lassen, wobei der Verlauf der Reaction durch schwächeres oder stärkeres Zufließenlassen von Ester leicht zu reguliren ist. Nachdem die ganze Menge des Esters zugegeben ist, hört das Gemisch bald auf zu sieden. Nach dem Erkalten wird vom ungelösten Zink abgegossen, die Flüssigkeit mit der Hälfte ihres Gewichts 15-procentiger Kochsalzlösung versetzt

¹⁾ Ann. d. Chem. 294, 317 [1897].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 61, 216 [1900].

³⁾ Journ. für prakt. Chemie. 61, 220 [1900].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 167, 247 [1872].

und so lange über freiem Feuer abdestillirt, bis eine Probe des Uebergegangenen sich mit concentrirter Kochsalzlösung klar mischt. Die weitere Isolirung des Esters geschah genau nach Caspary und Tollens.

Die Ausbeute an Acrylsäuremethylester betrug 150 g, d. i. 77 pCt. der Theorie. Vorländer und Knötzsch erhielten aus 700 g Dibrompropionsäureäthylester 140 g Acrylsäureäthylester, d. i. 53 pCt. der Theorie.

Aus 500 g Allylalkohol gewann ich so bei Anwendung reiner Materialien 340 g Acrylsäuremethylester, d. i. 46 pCt. der Theorie, während Vorländer und Knötzsch nur 22 pCt. der Theorie an Aethylester erhielten.

89. Eug. Bamberger und Otto Schmidt: Ueber das Phenylhydrazon des Nitroformaldehyds.

[XVI. Mittheilung

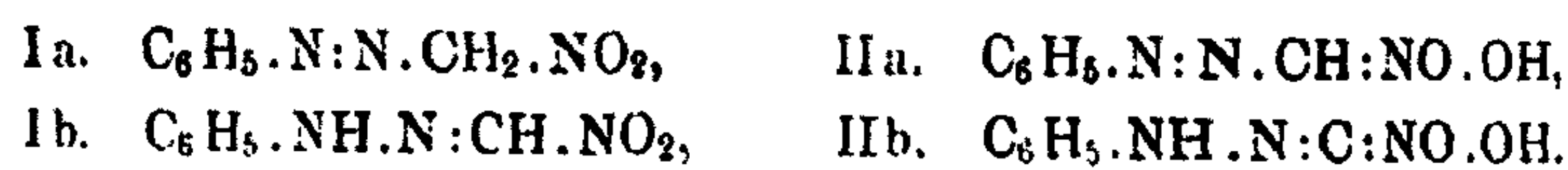
von Eug. Bamberger über: »gemischte Azokörper.«]

(Eingegangen am 23. Februar 1901.)

Für das bei der Einwirkung von Isonitromethan auf Diazobenzol im Sinne der Gleichung



erzeugte¹⁾ Nitroformaldehydrazon stehen von vornherein die folgenden Symbole zur Wahl:



Von diesen sind IIa und IIb ausgeschlossen, denn Nitroformaldehydrazon ist, wie sein Verhalten gegen Pflanzenfarbstoffe und gegen den elektrischen Strom beweist, keine Säure, sondern eine neutrale Substanz; es ist ebenso wenig ein Elektrolyt wie seine Homologen²⁾ von der Formel $\text{Alk}\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2\text{H} \end{matrix}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Zwischen den noch übrig bleibenden Symbolen Ia und Ib auf chemischem Wege eine sichere Entscheidung zu treffen, dürfte zur Zeit kaum möglich sein. Wenn wir im Folgenden Ib bevorzugen, geschieht es nicht etwa, weil wir das Hydrazonsymbol für bewiesen,

¹⁾ Diese Berichte 27, 155 [1894] und 33, 2052 und 2060 [1900].

²⁾ Diese Berichte 31, 2627 [1898].

sondern weil wir es für zweckmässiger halten. Es dünkt uns wahrscheinlich, dass alle nach dem Schema

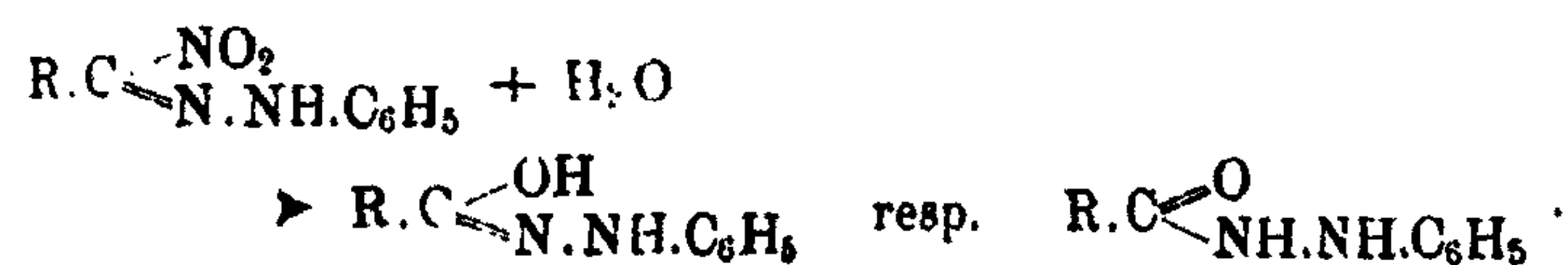


sich bildenden, sogenannten Nitroazoparaffine von gleichartiger Constitution und zwar sämtlich Phenylhydrazone nitrirter Fettaldehyde



sind. Diese Ansicht stützt sich auf folgende Thatsachen:

- 1) Die »Nitroazoparaffine« zeigen Bülow's Hydrazonreaction¹⁾.
- 2) Sie sind äusserst leicht in β -acylirte Phenylhydrazine²⁾ überführbar:



- 3) Ein Repräsentant derselben, das aus Diazobenzol und Phenylnitromethan erhaltliche Phenylnitroformaldehydrazon kann durch Nitrirung eines unzweifelhaft als Hydrazon erkannten Körpers, nämlich des Benzaldehydrazons dargestellt werden³⁾:



Bei der Discussion der Nitroformaldehydrazonformel tritt noch eine besondere Complication hinzu, insofern zwei wechselseitig in einander überführbare Isomere existiren, von welchen keines das Verhalten der Isonitrokörper zeigt; beide reagiren neutral und leiten den elektrischen Strom nicht. Es wäre daher möglich, dass in ihnen die Symbole Ia und Ib thatsächlich realisirt sind, d. h. dass sie im Verhältniss von Azoverbindung und Hydrazon stehen:



Eine eingehende chemische Untersuchung und besonders die von Professor Brühl freundlichst constatirte Gleichartigkeit im refractometrischen Verhalten, hat uns indess zu der (freilich nicht ganz streng beweisbaren) Ansicht geführt, dass die zwei Nitroformaldehydrazone structurell identisch sind. Da sie in chemischer Beziehung keine wesentlichen Unterschiede aufweisen, so wird im Folgenden des öfteren schlechtweg von »Nitroformaldehydrazon« die Rede sein und darunter sowohl die α - wie die β -Modification verstanden werden.

¹⁾ loc. cit. 2631 und 2633.

²⁾ Diese Berichte 31, 2627 [1898].

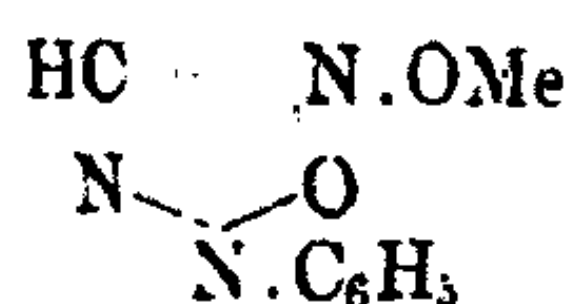
³⁾ Unveröffentlichte Beobachtung von Bamberger und Grob; vgl. die Dissertation des Letzteren, Zürich 1899.

Die Gründe, welche uns veranlassen, diesem Körper das Symbol $C_6H_5.NH.N:CH.NO_2$ zuzuweisen, treffen nicht zugleich für seine Metallsalze zu. Die Natriumverbindung wird durch Wasser nicht oder kaum merkbar hydrolysiert und verhält sich demgemäss auch gegenüber dem elektrischen Strom wie ein neutral reagirendes Salz. In Uebereinstimmung damit erweist sich das Nitroformaldehydrazon – sowohl α wie β – als ziemlich scharf titirbare, einbasische Säure. Die dem Metallderivat zu Grunde liegende Wasserstoffverbindung kann also nicht mit dem Nitroformaldehydrazon identisch sein. Dieses steht zu seinen Salzen in den nämlichen Beziehungen wie die Nitroparaffine zu ihren Metallabkömmlingen, mit anderen Worten: Nitroformaldehydrazon ist eine Pseudosäure. Beiläufig bemerkt, haben wir diese Beziehungen auf Grund chemischer und elektrochemischer Versuche schon im Sommer 1897 erkannt¹⁾.

Benutzt man für das freie Hydrazon das Symbol $C_6H_5.NH.N:CH.NO_2$, so bleiben für seine Salze noch immer zwei Structurmöglichkeiten:



zwischen welchen eine Auswahl auf Grund experimenteller Thatsachen nicht zu treffen ist. Ausserdem kommt allenfalls noch das cyclische Symbol



in Betracht²⁾. Wenn wir die Formel IIa benutzen, so geschieht es nur in der Absicht, die Formulirung der Nitroformaldehydrazonsalze in Uebereinstimmung mit derjenigen der Homologen zu bringen, für welche das Azosymbol



das Wahrscheinlichste ist.

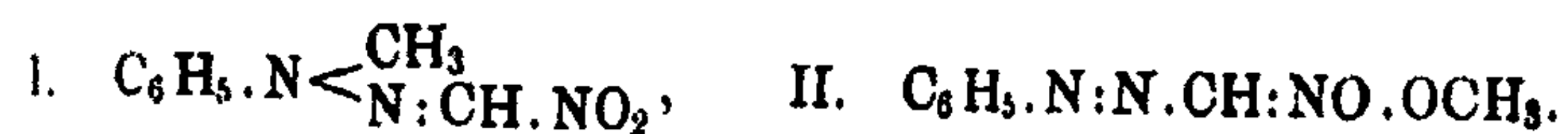
Unsere Versuche, das Iso-Nitroformaldehydrazon $C_6H_5.N:N.CH:NO.OH$ zu isoliren, sind ohne Erfolg gewesen; die im experimentellen Theil angeführten Leitfähigkeitsbestimmungen zeigen, dass die Isomerisation des sauren Isonitrokörpers zum pseudosauren Nitrokörper mit unmessbarer Geschwindigkeit verläuft.

Bemerkenswerth ist, dass die Nitroformaldehydrazonsalze nicht die den Isonitrokörpern eigenen Farbreactionen zeigen. Aus jedem

¹⁾ Vgl. Dissertation von O. Schmidt, Köln 1898.

²⁾ Diese Berichte 33, 2048 [1900].

der beiden Nitroformaldehydrazone erhielten wir zwei structurisomere Ester von den Formeln:



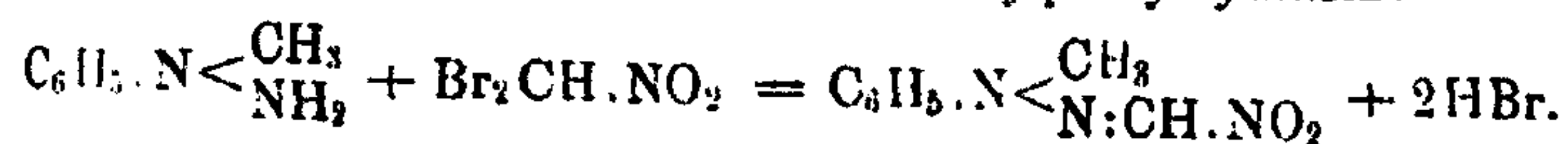
Der erstere — eine Nitroverbindung — entsteht aus α - oder β -Natrium-Isonitroformaldehydrazon und Jodmethyl, der zweite — zur Isonitroklasse gehörig — aus freiem (α - oder β -)Nitroformaldehydrazon und Diazomethan.

Dass I ein *N*-Ester ist, ergab sich durch reductiv-analytische und durch synthetische Versuche: er zerfällt unter der Einwirkung saurer Reductionsmittel in Methylamin und asymmetrisches Methylphenylhydrazin und lässt sich durch Zinnchlorür in Methylanilin und eine prächtig krystallisirende Base verwandeln, deren procentuale Zusammensetzung zeigt, dass sie das dem *N*-Ester als Nitrokörper entsprechende Amin



ist. Wir bezeichnen sie vorläufig als Phenylmethylhydrazidin.

Der *N*-Ester des Nitroformaldehydrazons (I) wurde auch auf synthetischem Wege dargestellt, nämlich durch Combination von Dibromnitromethan mit asymmetrischem Methylphenylhydrazin:

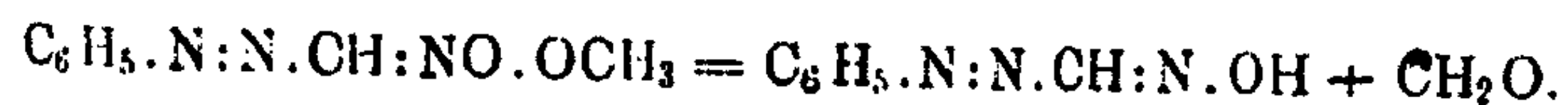


Unerwartet und von Interesse ist die Thatsache, dass dieser Ester, dessen Constitutionsformel auf sicherster Grundlage ruht, sich nicht in Aetzlaugen auflöst. Die vielfach constatirte Isomerisation der Atomgruppe CH.NO_2



tritt also nicht immer ein unter dem Einfluss von Hydroxylionen: vielleicht wird man auch zur Erklärung dieser Thatsache räumliche Betrachtungen heranziehen dürfen.

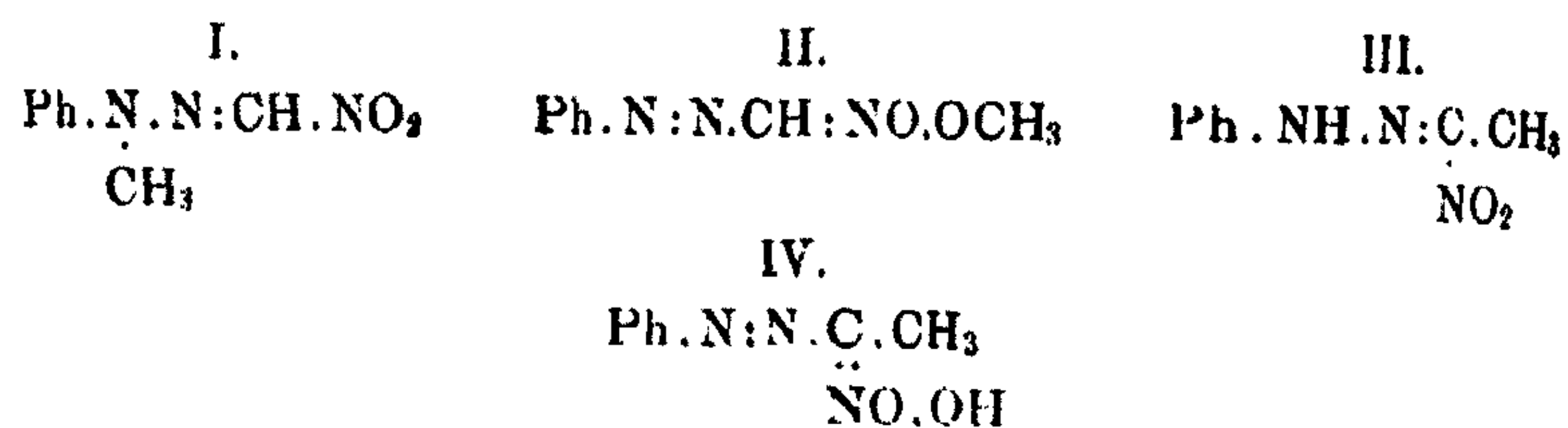
Im Gegensatz zu dem eben beschriebenen *N*-Ester ist der Sauerstoffester $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:N.CH:NO.OCH}_3$, wie es bei einem Isonitrokörper voranzusehen war, sehr leicht zersetzlich. Auch er ist in Alkalien unlöslich. Zum Unterschied von Isomeren zeigt er die Bülow'sche Reaction nicht. Erhitzt, zerfällt er in Formaldehyd und wahrscheinlich Phenylazoformoxim:



Letzteres zersetzt sich indess unter diesen Entstehungsbedingungen so vollständig, dass es nicht isolirt werden konnte; es lässt sich aber auf anderem Wege unschwer darstellen. Ueber diese prächtig krystallisirende Substanz, die einer noch unbekanntem, den Formazyl-

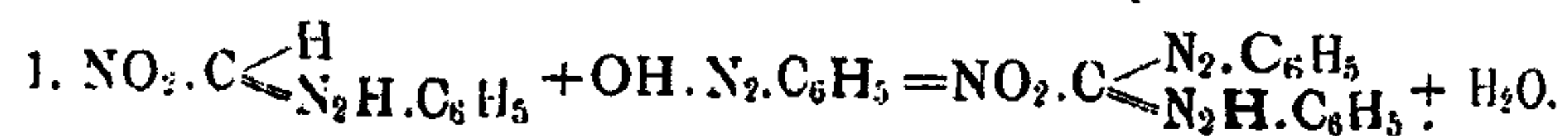
verbindungen analogen Körperklasse angehört, wird später berichtet werden.

Dass dem mittels Diazomethan aus Nitroformaldehydrazon erhältlichen Ester die obige Formel II zu ertheilen ist, folgt nicht nur aus seiner Fähigkeit, leicht Formaldehyd abzuspalten¹⁾, sondern ergibt sich auch aus der Thatsache, das von den vier möglichen Methylabkömmlingen des Nitroformaldehydrazons

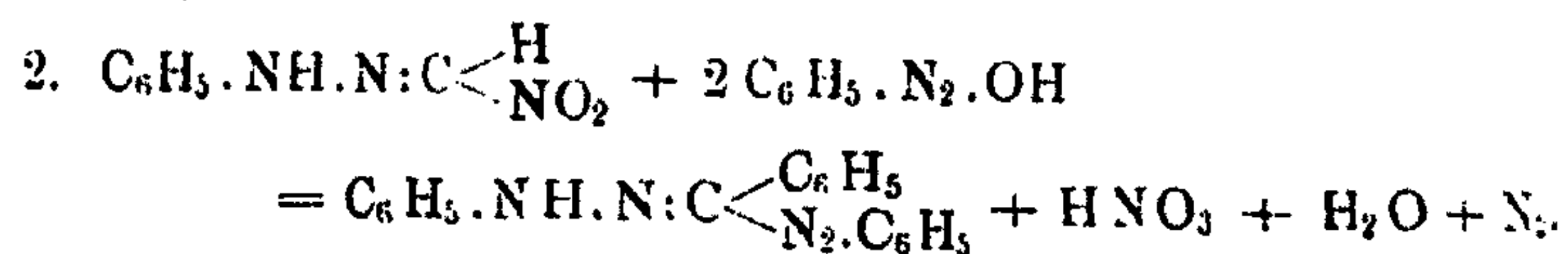


I, III und IV bereits durch andere, von dem Product der Einwirkung von Diazomethan auf Nitroformaldehydrazon verschiedene Körper repräsentirt sind; für letzteren bleibt also nur das Symbol II verfügbar. I ist der oben besprochene *N*-Ester, III das lange bekannte V. Meyer'sche Diazotirungsproduct des Nitroäthans und IV die zu letzterem gehörige Isonitroverbindung.

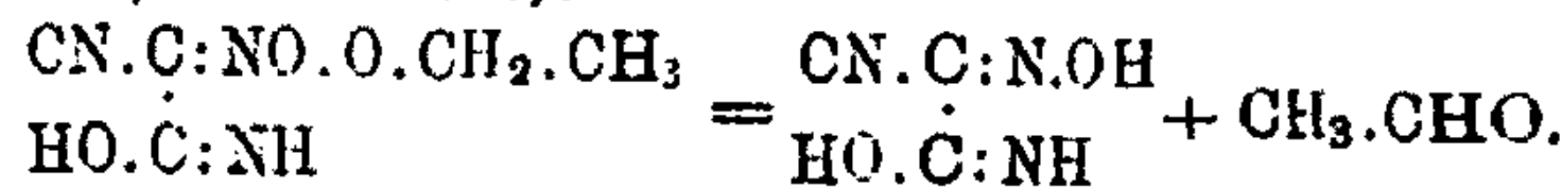
Mit der Annahme, dass Nitroformaldehydrazon ein Hydrazone ist, stimmt auch sein Verhalten gegen Diazobenzol überein, durch welches es mit unerwarteter Leichtigkeit in Nitroformazyl verwandelt wird:



Dabei ist es belanglos, ob normales oder Iso-Diazotat oder Diazoniumsalz zur Einwirkung gelangt; bei Verwendung von normalem Diazobenzolkalium scheint neben Nitroformazyl auch Phenylformazyl zu entstehen:



¹⁾ Dass Ester von Isonitroverbindungen $>\text{C}:\text{NO} \cdot \text{OCH}_3$ unter Bildung von Formaldehyd zerfallen, hat Nef zuerst vermuthet (Ann. d. Chem. 280, 286) und dann am Beispiel des Aethylesters der Fulminursäure (indirect) bewiesen, indem er denselben in Acetaldehyd und Cyanisonitrosoacetamid zerlegte (Ann. d. Chem. 280, 287 und 331):

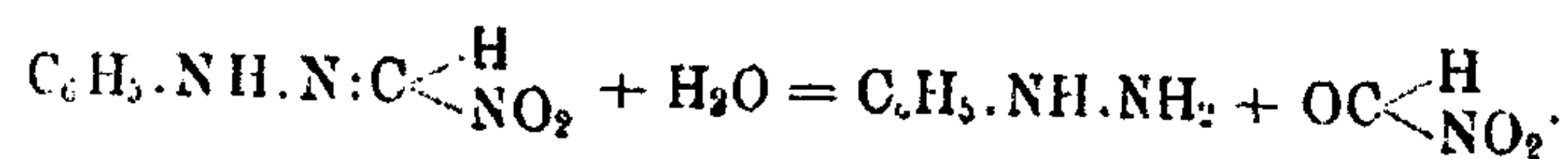


Ich habe den Zerfall von Isonitro-Methylestern in Formaldehyd und Oxime $>\text{C}:\text{NO} \cdot \text{OCH}_3 = >\text{C}:\text{N} \cdot \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$ mit den Herren J. Grob und Frei oft beobachtet. B.

Diese Bemerkungen erleichtern das Verständniss für die Vorgänge, welche beim Zusammentreffen von Nitroformaldehydrazon mit Säuren zu beobachten sind. Sowohl starke wie schwache Säuren (Salzsäure, Essigsäure, Brenztraubensäure . . .) erzeugen mit grösster Leichtigkeit Nitroformazyl; dasselbe bildet sich dabei ohne Zweifel durch die Einwirkung zunächst erzeugten Diazobenzols auf noch unverändertes Nitroformaldehydrazon im Sinne obiger Gleichung (1).

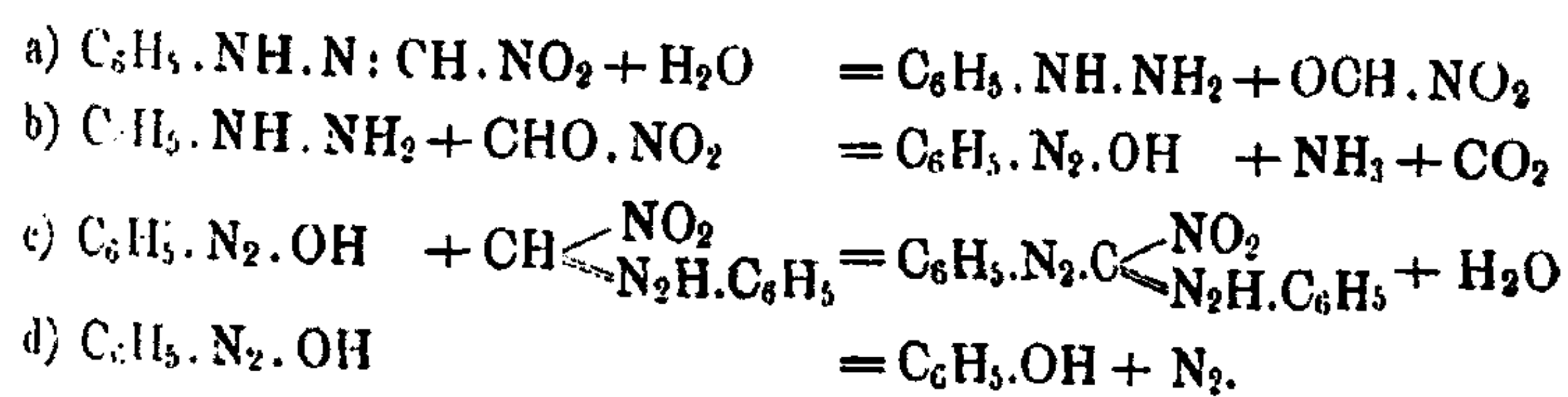
Um einen Einblick in das Wesen der Säurewirkung zu gewinnen, haben wir das Verhalten des Nitroformaldehydrazons gegen Eisessig eingehend untersucht; als Hauptproduct entsteht Nitroformazyl, daneben Diazoniumsalz, Kohlensäure, Ammoniak, Stickstoff, Phenol und geringe Mengen Stickoxyd.

Dieser Befund wird einigermaassen verständlich, wenn man berücksichtigt, dass Hydrazone durch Säuren in Hydrazine und Carbonylverbindungen zerlegt werden, dass also als erste Producte der Einwirkung von Säuren auf Nitroformaldehydrazon Phenylhydrazin und Nitroformaldehyd zu erwarten sind:



Wie von vornherein wahrscheinlich war, wurde keines von beiden erhalten: in ihrer Eigenschaft als starke Reductions- bzw. Oxydations-Mittel zerstören sie sich offenbar gegenseitig. Ueber die Frage, welcher Art die Producte dieser Zerstörung wohl sein könnten, suchten wir uns indirecte Anskunft zu verschaffen, indem wir an Stelle des hypothetischen Nitroformaldehyds, $\text{NO}_2.\text{CHO}$, das ihm analog constituirte und vermuthlich analog reagirende Dibromnitromethan $\text{NO}_2.\text{CHBr}_2$ bezüglich seiner Wirkung auf Phenylhydrazin prüften. Die äusserst heftig verlaufende Reaction führt zur Bildung von Diazoniumsalz, Ammoniak, Stickstoff etc. Kohlensäure konnte allerdings, als die beiden Substanzen im Eiswasser suspendirt mit einander vermischt wurden, nicht nachgewiesen werden.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsache wird man das oben erörterte Verhalten des Nitroformaldehydrazons gegen Eisessig vielleicht in folgender Weise zu deuten haben:



Der wesentliche Inhalt dieser Gleichungen (gegenseitige Zerstörung von Phenylhydrazin und Nitroformaldehyd unter Bildung von

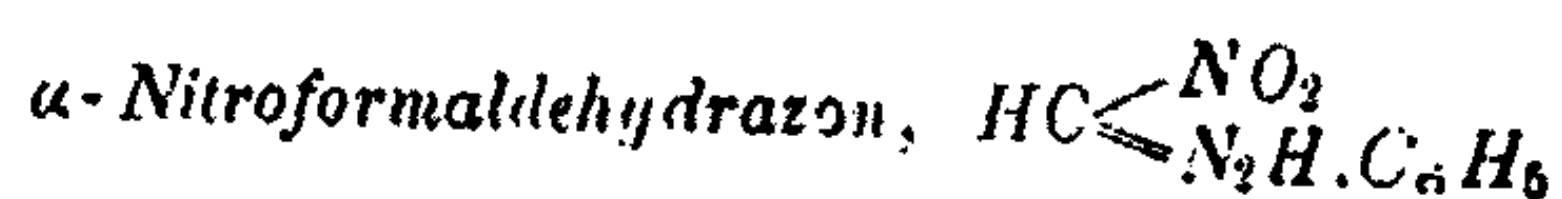
Diazobenzol, Vereinigung dieses mit Nitroformaldehydrazon zum Nitroformazyl) deckt sich mit unseren thatsächlichen Beobachtungen.

Der Uebergang von Nitroformaldehydrazon in Nitroformazyl ist eine für Ersteres äusserst charakteristische Erscheinung; er erfolgt nicht nur unter der Einwirkung von fertigen Diazoverbindungen und von Säuren verschiedenster Art, sondern auch ohne Mitwirkung irgend eines Reagens, wenn man die trocknen Krystalle des α -Nitroformaldehydrazons längere Zeit im verschlossenen Gefäss aufbewahrt.

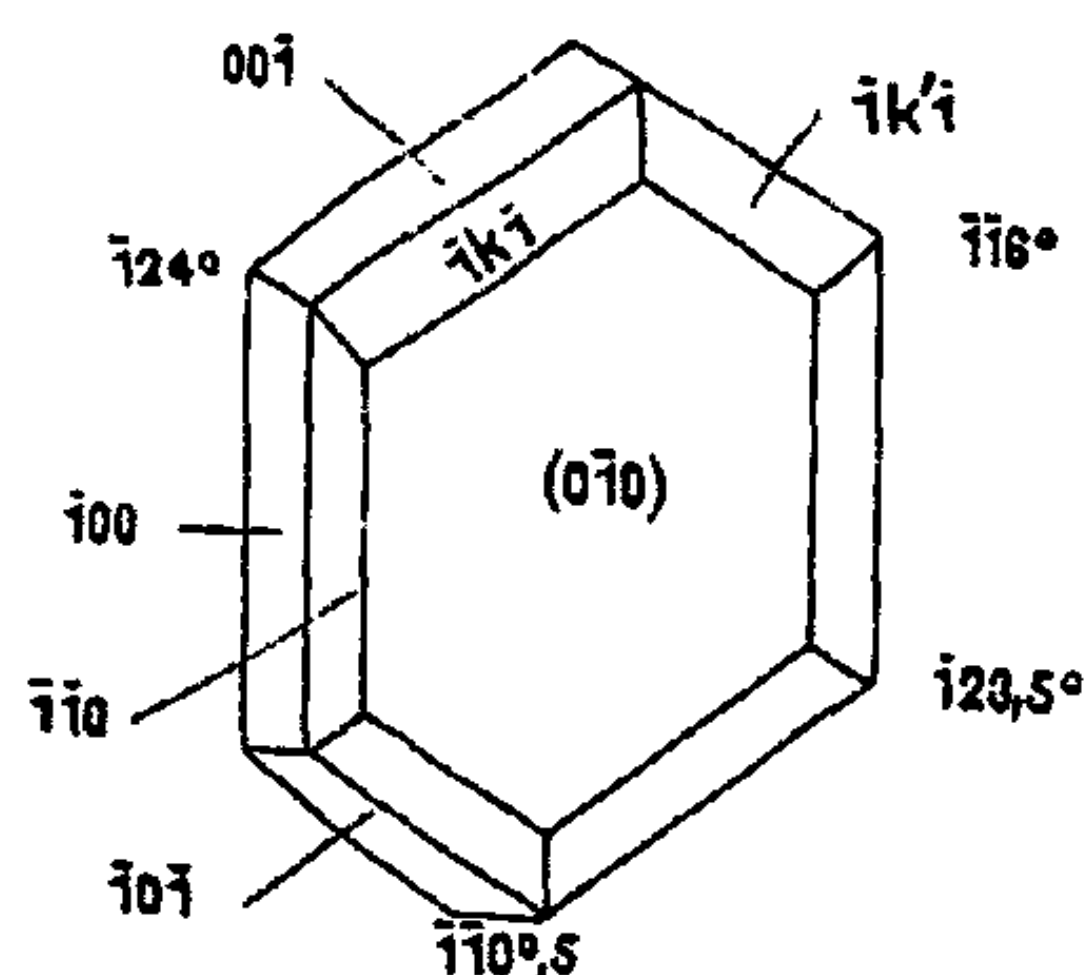
Diese eigenthümliche Selbstzersetzung beginnt wahrscheinlich mit der Bildung salpetriger Säure, welche aus noch intactem Nitroformaldehydrazon erst Diazobenzol und mit Hilfe von diesem Nitroformazyl erzeugt.

Experimenteller Theil.

Nitroformaldehydrazon¹⁾ existirt in Form von zwei Isomeren (höchstwahrscheinlich Raumisomeren), welche sich leicht — z. B. durch Behandlung mit sogenannten indifferenten Lösungsmitteln — wechselseitig in einander umwandeln lassen; über diese Isomerisationen wird in einer später nachfolgenden Mittheilung »Ueber isomere Hydrazone« Näheres berichtet werden.



ist diejenige Form, welche aus der Ligroin- oder Benzol- oder Chloroform-Lösung krystallisirt. Aus Ligroin (und besonders schön aus Benzol) erscheint es bei langsamer Ausscheidung in orangerothern, mehrere Centimeter langen, metallisch glänzenden Prismen, welche, in ein auf 70° vorgeheiztes Bad getaucht, scharf und klar bei 74.5–75.5°



schmelzen. Ueber die Krystalle theilt uns Hr. Prof. Grubenmann Folgendes mit:

System: monosymmetrisch.
 $100:001 = 124^\circ$ $\beta = 56^\circ - 56^\circ 30'$
 $001:\bar{1}01 = 110^\circ 30'$
 $\bar{1}01:100 = 116^\circ$

Das Hydrazon ist leicht in kochendem, mässig leicht in kaltem Ligroin, leicht auch in Benzol und Chloroform löslich.

¹⁾ Diese Berichte 27, 159 [1894]; 33, 2060 [1900].

0.1336 g Sbst.: 0.2494 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.1346 g Sbst.: 0.2517 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1358 g Sbst.: 32.45 ccm N (20°, 718 ccm).

C₇H₇N₃O₂. Ber. C 50.91, H 4.24, N 25.45.
Gef. » 51.00, 50.91, » 4.66, 4.61, » 25.76.

Kryoskopische Molekular-Gewichts-Bestimmung.

14.44 g Benzol. K = 50.

Substanz	d	M	
0.0796	0.178°	154.8	} Ber. M 165. Gef. M 160.8.
0.1528	0.328°	161.2	
0.1932	0.413°	161.8	
0.3730	0.783°	164.8	

β-Nitroformaldehydrazon, HC $\begin{matrix} \swarrow NO_2 \\ \nwarrow N_2H.C_6H_5 \end{matrix}$

krystallisiert aus Alkohol in kleinen, goldgelben, undurchsichtigen, bei 84.5–85.5° schmelzenden Nadelchen, welche sich in Chloroform und namentlich Ligroin und Benzol viel schwieriger als das Isomere und wahrscheinlich überhaupt nur unter Umlagerung in das Letztere auflösen, denn aus allen diesen Solventien krystallisiert beim Verdunsten die *α*-Verbindung. Darauf ist es auch zurückzuführen, dass die Auflösung z. B. in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich langsam erfolgt.

0.1138 g Sbst.: 0.212 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1399 g Sbst.: 31.6 ccm N (14°, 721 mm). — 0.1045 g Sbst.: 24 ccm N (15.5°, 721 mm).

C₇H₇N₃O₂. Ber. C 50.91, H 4.24, N 25.45.
Gef. » 50.80, » 4.64, » 25.29, 25.37.

Kryoskopische Molekular-Gewichts-Bestimmung.

12.17 g Benzol. K = 50.

Substanz	d	M	
0.0627	0.152°	169.7	} Ber. M 165. Gef. M 171.1.
0.2502	0.602°	171	
0.5453	1.298°	172.6	

Da die für die Bestimmung benutzte Benzol-Lösung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die *α*-Verbindung hinterliess, wurde eine weitere Messung in Alkohol ausgeführt, welcher den *β*-Körper als solchen löst.

Ebullioskopische Molekular-Gewichts-Bestimmung.

52.392 g Alkohol. K = 11.5.

Substanz	d	M	
0.1137	0.018°	138.7	} Ber. M 165. Gef. M 139.
0.2761	0.045°	135.1	
0.3783	0.058°	143.1	

α - und β -Natriumnitroformaldehydrazon,

scheiden sich in Form orangegelber, flacher, bronzeglänzender Nadeln ab, wenn man α - oder β -Hydrazon (5 g) in möglichst wenig Aceton löst, mit 20 ccm doppelnormaler Natronlauge versetzt und nach Zugabe von 100 ccm 33-procentiger Lauge einige Zeit stehen lässt. Das α - und β -Salz zeigen zwar in optischer Beziehung nach den Beobachtungen von Hrn. Henz gewisse Unterschiede, doch sind dieselben so geringfügiger Art, dass die Identität beider nicht mit Bestimmtheit verneint werden kann. Auch in chemischer Beziehung haben wir keine wesentlichen Unterschiede mit Sicherheit constatiren können.

Unter Anwendung von Phenolphthaleïn lässt sich sowohl α - wie β -Nitroformaldehydrazon annähernd als einbasische Säure titriren; der Farbumschlag ist nur in der Hitze und bei starker Verdünnung einigermaßen deutlich. Die Isomeren wurden nicht nur direct in alkoholischer Lösung, sondern auch indirect titirt, indem sie in wässrigem Natron gelöst und der Ueberschuss der Letzteren zurücktitirt wurde.

Die Frage, ob sich alkalische Lösungen von α - und β -Nitroformaldehydrazon identisch gegen Säuren verhalten, wagen wir nicht, mit Bestimmtheit zu beantworten; bisweilen beobachteten wir Unterschiede, bisweilen auch nicht. Aus Ersteren Schlüsse in Bezug auf die Identitätsfrage ziehen zu wollen, wäre schon deswegen gewagt, weil auch bei Verwendung eines und desselben Präparats (sei es α oder β) in mehreren, unter anscheinend gleichen Bedingungen ausgeführten Versuchen nicht immer die nämlichen Resultate erhalten wurden; es handelt sich hier um ganz geringfügige und uncontrolierbare Factoren, welche den Reactionsverlauf beeinflussen.

Die Natronlösung von α wurde fractionirt mit Kohlensäure gefällt. Fraction I zeigte den Schmelzpunkt von α , Fraction II den von β . In anderen Fällen lag der Schmelzpunkt sowohl von Fraction I wie von Fraction II zwischen denen des α - und des β -Typs; in wieder anderen Fällen schmolzen beide (I und II) fast übereinstimmend mit α .

Die Natronlösung von β gab bei gleichartiger Behandlung mit Kohlensäure zwei Fällungsfractionen, welche in der Mehrzahl der Fälle (fast immer) den Schmelzpunkt der reinen β -Verbindung zeigten oder doch demselben ziemlich nahe kamen.

Die Natronlösung von α schied, mit Schwefelsäure versetzt, in der Regel Fällungen aus, deren Schmelzpunkt nur wenige Grade unter dem des β -Körpers lag; in vereinzelt Fällen lag der Schmelzpunkt sogar noch etwas höher wie derjenige des β -Typs oder aber fiel mit demselben zusammen.

Die Natronlösung von β gab auf Zusatz von Schwefelsäure Fällungen, deren Schmelzpunkt entweder ein wenig unter dem der β -Verbindung lag, oder mit Letzterem zusammenfiel, bisweilen aber denselben um mehrere Grade überstieg.

Wenn die Natronlösung in überschüssige, gekühlte Schwefelsäure gegossen wurde, erhielt man — gleichviel ob man vom α - oder β -Hydrazon ausging — Fällungen, deren Schmelzpunkt ganz nahe dem von β lag oder aber denselben wesentlich übertraf. Wir haben häufig Fällungen beobachtet, welche in weitem Intervall schmolzen und sich erst bei 97° (also 12° über dem Schmelzpunkt von β) völlig verflüssigten. Möglicherweise existirt eine dritte Form (Isonitroverbindung?), welche wir aber nicht in reinem Zustand erhalten haben. Diese hochschmelzenden Präparate unterschieden sich in chemischer Beziehung nicht vom α - und β -Nitroformaldehydrazon (zeigten nicht die Reactionen der Isonitrokörper) und gingen beim Umkrystallisiren aus Alkohol in β über.

Da man häufig, wie zuerst Hollemann und später Hantzsch gezeigt hat, Andeutungen für die Existenz von Isonitroverbindungen erhält, wenn man den zeitlichen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit des Systems $\left(\begin{smallmatrix} R \\ R' \end{smallmatrix} \right) > C: NO. ONa + HCl$ verfolgt, so hat Hr. Schmidt die Salze der beiden Nitroformaldehydrazone auch in dieser Richtung untersucht¹⁾, ohne indess etwas Anderes constatiren zu können, als dass die Leitfähigkeit der wässrig-alkoholischen Lösungen dieser Salze auch bei 0° sofort auf diejenige des Kochsalzes sinkt, sobald man die äquivalente Menge Salzsäure hinzufügt. Die elektrochemischen Beobachtungen zeigen, dass die Metallsalze der Nitroformaldehydrazone den Charakter normaler Salze haben (sie leiten erheblich schlechter als Natriumhydroxyd unter denselben Umständen) und dass die α - und die β -Verbindung sich gleichartig gegen Lauge verhalten.

Zur Lösung der Nitroformaldehydrazone in Methyl- bzw. Aethyl-Alkohol wurde so viel wässrige Natronlauge gegeben, dass ein geringer Ueberschuss der Hydrazone verblieb. Die Leitfähigkeit nahm anfänglich fortwährend ab, um nach Verlauf einiger Minuten constant zu werden. Einmal (Versuch I) wurde in den ersten 30 Secunden ein auffälliger Abfall der Leitfähigkeit constatirt, nachdem das Hydrazon und die Lauge vermischt waren; dies ist aber vermuthlich auf Temperaturänderung zurückzuführen, da die Erscheinung bei mehrfachen Wiederholungen ausblieb, bei welcher besonders Acht gegeben wurde, dass die Lösungen genau die Badtemperatur besaßen. Das Verhalten der Salze gegen Säuren wurde in methylalkoholischer Lösung bei etwa 20° , in äthylalkoholischer bei etwa 0° studirt.

Bei Berechnung der Verdünnung v wurden die beim Vermischen der wässrigen und alkoholischen Lösungen eintretenden Volumänderungen nicht berücksichtigt.

¹⁾ Hr. O. Schmidt hat die betreffenden Versuche im Züricher Universitätslaboratorium unter der lebenswürdigen Leitung von Hrn. Dr. Schall ausgeführt. Es schien zwar anfangs, als ob eine merkliche Abnahme der Leitfähigkeit mit der Zeit constatirbar sei; Blindversuche lehrten aber, dass diese Erscheinung nur durch Temperaturänderungen bedingt war. Näheres darüber bei O. Schmidt, Dissertation, S. 76.

Electrochemisches Verhalten der beiden Nitroformaldehydrazone

Versuch	Substanz	Gelöst in	Zugefügt zur Lösung	T.°	V.	pCt. des Alkohols	Verhalten und Leitfähigkeit der kräftig geschüttelten Lösung nach:	
I. Methyl-								alk
1	0.0828 g α	20 ccm Alkohol v. 72.24 pCt.	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH v. 25°	25.4	50	55.8	0" $\mu = 49.8$ 5" $\mu = 40.9$ 1' 50" $\mu = 39.1$ const. Die Lösung sah im ersten Augenblicke roth, später orange aus.	5 cc
2	0.00 g	20 ccm Alkohol v. 72.24 pCt.	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH	25.4	ber. = 50	55.8		5 cc
II. Aethyl-								alk
3	0.0830 g α	20 ccm Alk. v. 0.8° 99.8 pCt.	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH	0.7	50	76.1	30" $\mu = 20.0$ 6' 25" $\mu = 14.9$ 23' 15" $\mu = 13.31$ const.	5 cc
4	0.00	20 ccm Alk. v. 0.8° 99.8 pCt.	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH v. 1.4°		»	76.1	45" $\mu = 22.8$ 7' $\mu = 19.7$ 18" $\mu = 19.2$ const.	5 cc
5	0.0820 g β	20 ccm Alk. v. 0.3° 99.8 pCt.	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH v. 0.3°	0.3	»	76.1	40" $\mu = 13.0$ 7' 15" $\mu = 11.3$ 17' $\mu = 11.93$ const.	5 cc
6	0.00	20 ccm Alk. v. 0.6° 99.8 pCt.	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH v. 0.6°	0.6	»	76.1	1' 15" $\mu = 23.2$ 8' 35" $\mu = 20.0$ 16' $\mu = 19.0$ const.	
7	0.00 g	20 ccm Alk. v. 0° 99.8 pCt.	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH v. 1.5°	0.7	»	76.1	$\mu = 19.2$ const.	
8	0.0821 g α	20 ccm Alk. + 5 ccm NaOH von 0.3°	—	0.3	»	76.1	Vollständige Lösung trat erst nach 2' ein. 30" $\mu = 11.80$ 2' $\mu = 11.45$ 6' 30" $\mu = 11.43$.	
9	0.00 g	20 ccm Alk. 99.8 pCt. v. 0.2°	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. wäss. NaOH	0.6	»	76.1	1' 10" $\mu = 22.3$ 9' 10" $\mu = 20.5$ 28' 15" $\mu = 19.78$ const.	
10	0.0828 g α	20 ccm Alk. 99.8 pCt. v. 0.2°	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. wäss. NaOH von 1.0°	0.5	»	76.1	40" $\mu = 15.1$ 7' $\mu = 12.2$ 22' $\mu = 11.7$.	
III. Methylalkohol								alk
11	0.0826 g α	30 ccm Alk. v. 61.42 pCt.	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. wäss. NaOH	0.0	70	52.0	40" $\mu = 21.6$ 7' 15" $\mu = 19.6$ 17' $\mu = 19.2$ const.	
12	0.0896 g α	25 ccm Alk. v. 61.42 pCt.	5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. wäss. NaOH	25.0	60	50.5	0" $\mu = 39.8$ 2' $\mu = 39.0$ 10' $\mu = 38.1$ const.	

gegen Alkali, des Nitroformaldehydazonnatriums gegen Säuren.

Zugefügt zur Lösung	V.	T.°	pCt. des Alkohols	Verhalten und Leitfähigkeit der kräftig geschüttelten Lösung nach:
alkohol.				
5 cem ¹ / ₁₀ -n. wäss. HCl von 25°	60	25.3	41.7	0" $\mu = 61.6$ 1' 30" $\mu = 59.4$ 16' $\mu = 57.9$ const.
5 cem ¹ / ₁₀ -n. wäss. HCl von 25°	»	25.4	41.7	1' $\mu = 59.9$ 5' $\mu = 59.1$ 40' $\mu = 58.1$ const.
alkohol.				
5 cem ¹ / ₁₀ -n. wäss. HCl von 1.2°	»	0.7	63.0	5" $\mu = 18.9$ 5' 30" $\mu = 16.2$ 14' 45" $\mu = 16.1$ const.
5 cem ¹ / ₁₀ -n. wäss. HCl von 1.2°	»	0.9	63.0	30" $\mu = 20.2$ 5' 20" $\mu = 17.0$ 15' 10" $\mu = 16.6$ const.
5 cem ¹ / ₁₀ -n. wäss. HCl von 0.5°	»	0.9	63.0	0" $\mu = 19.9$ 5' 30" $\mu = 16.4$ 11' 15" $\mu = 16.2$ const.

Bemerkungen.

Versuch 1 und 2 wurden in verschiedenen Gefässen ausgeführt.

In den Versuchen 11 und 12 wurde besonders darauf geachtet, dass die zu mischenden Flüssigkeiten gleiche Temperatur hatten.

neuer Bereitung.

Selbstersetzung des α -Nitroformaldehydrazons.

Die hellrothen, durchsichtigen Krystalle eines analysenreinen Präparats waren, nachdem sie etwa drei Jahr in einem mit Wattebausch und Kork verschlossenen Gläschen gelegen hatten, undurchsichtig (opak) geworden und zeigten die Erscheinung der Pseudomorphose; der Schmelzpunkt hatte sich von $74.5-75^{\circ}$ auf 110° erhöht; an der Gefässwandung waren Oeltröpfchen bemerkbar. Aus der kochenden alkoholischen Lösung der Substanz krystallisirten beim Abkühlen rubinrothe, verfilzte Nadeln, durch den Schmelzpunkt, Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure etc. als reines Nitroformazyl charakterisirt. Die Umwandlung des Hydrazons in diesen Körper war eine fast vollständige.

Ein gleich lange und unter gleichen Umständen aufbewahrtes Präparat von β -Nitroformaldehydrazon hatte seinen Schmelzpunkt, der ursprünglich bei $84.5-85.5^{\circ}$ lag, auf etwa $73-74^{\circ}$ erniedrigt; es schien sich zum geringen Theil zersetzt zu haben.

Wir möchten übrigens auf das verschiedene Verhalten der α - und β -Modification beim Aufbewahren kein allzu grosses Gewicht legen, da derartige Selbstersetzungen bisweilen durch unscheinbare Ursachen in uncontrolierbarer Weise beeinflusst werden; so zersetzt sich z. B. (nach Beobachtungen von Bamberger und Grob) $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{NO} \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ beim Aufbewahren zuweilen in Formaldehyd und reines $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ zuweilen aber in fadenziehende, dunkle Harze.

Einwirkung von Isodiazobenzolkalium auf α -Nitroformaldehydrazon.

Zu einer Lösung von 0.5 g Hydrazon in 15 ccm absolutem Alkohol, welche mit wässrigem Natriumbicarbonat (0.3 g) versetzt war, gab man die eisgekühlte Lösung von 0.5 g Isodiazotat. Nach vierstündigem Stehen in der Kälte hatten sich 0.41 g eines dunkelrothen Pulvers abgeschieden, das mit dem aus dem Filtrat durch Wasserzusatz fällbaren Antheil (0.11 g) vereinigt wurde. Wie der Schmelzpunkt zeigte, waren beide Ausscheidungen fast reines Nitroformazyl. Einmal aus kochendem Alkohol krystallisirt, bildete letzteres rubinrothe verfilzte Nadeln vom constanten Schmp. 157° . Auf die Abhängigkeit dieses Schmelzpunkts von der Temperatur ist schon früher¹⁾ hingewiesen worden.

0.1648 g Subst.: 41.5 ccm N (26° , 714 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_2$. Ber. N 26.00. Gef. N 26.12.

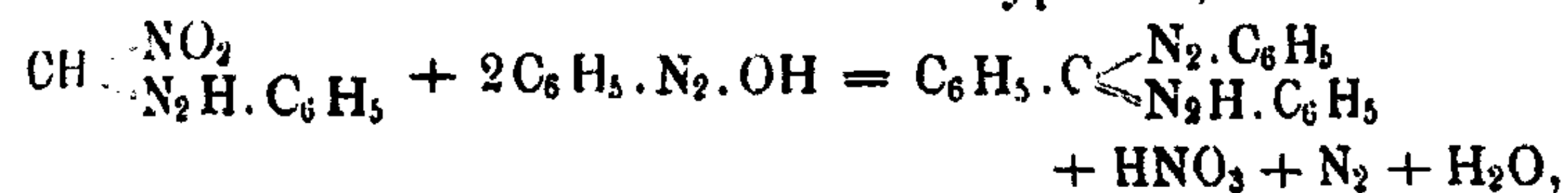
Aus der letzten alkoholischen Mutterlauge des Nitroformazyls liess sich mit Wasser in sehr geringer Menge ein rothes, in englischer

¹⁾ Diese Berichte 27, 157 [1894].

Schwefelsäure violett lösliches Pulver vom ungefähren Schmp. 120° ausfällen.

Einwirkung von normalem Diazobenzolkalium auf α -Nitroformaldehydrazon.

0.5 g des Letzteren, in einer Lösung von 0.07 g Natrium in 11 ccm Holzgeist befindlich, wurden unter starker Abkühlung mit einer alkalischen Diazolösung¹⁾, welche aus 0.28 g Anilin bereitet war, versetzt. Nach einigem Stehen sonderte sich ein röthliches, in Laugen unlösliches Pulver ab, welches von concentrirter Schwefelsäure mit grüner, von Alkohol mit bordeauxrother Farbe aufgenommen wurde und bei etwa 91° schmolz. Da dasselbe nicht harzfrei zu erhalten war, konnten wir unsere Vermuthung, dass Phenylformazyl²⁾ vorlag, nicht zur Gewissheit erheben. Für diese Hypothese,



spricht der Umstand, dass im Filtrat Salpetersäure nachzuweisen war.

Das alkalische Filtrat schied auf Säurezusatz Nitroformazyl aus, welches, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, rein war.

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Nitroformaldehydrazon und dessen Natriumsalz.

0.42 g Hydrazon — es ist gleichgültig, ob man α oder β verwendet — wurden in 35 ccm Sprit gelöst und mit dem Dreifachen der erforderlichen Menge Diazoniumchlorid, welches in 30 ccm Wasser gelöst war, versetzt. Nach zweistündigem Stehen hatten sich 0.2 g Nitroformazyl ausgeschieden.

0.42 g α -Hydrazon wurden in Natronlauge gelöst und, nachdem der Ueberschuss der Letzteren durch Salzsäure beseitigt und die Flüssigkeit auf 35 ccm verdünnt war, unter Eiskühlung und Umrühren dem Dreifachen der theoretischen Menge einer salzsauren Diazoniumlösung binzugefügt. Das alsbald gefällte Nitroformaldehydrazon³⁾ wurde nur langsam verändert. Nach eintägigem Stehen in der Kälte waren 0.4 g Substanz abfiltrirbar, welche aus wenig unverändertem Ausgangsmaterial und aus Nitroformazyl bestanden.

Einwirkung von Säuren auf Nitroformaldehydrazon.

Eine methylalkoholische Lösung des Letzteren scheidet — mit einer verdünnten Mineralsäure versetzt — im Verlauf mehrtägigen

¹⁾ Diese Berichte 25, 3540 [1892].

²⁾ Diese Berichte 25, 3180 [1892] u. 27, 158 [1894].

³⁾ Da es sogleich ausfiel, beweist der Versuch nicht viel für das gleichartige Verhalten des Hydrazons und seiner Salze.

Stehens beträchtliche Mengen Nitroformazyl ab. Dieses fiel ferner aus, als 0.1 g (α oder β) Hydrazon mit 1.5 ccm einer 50-procentigen Brenztraubensäurelösung etwa 5 Minuten lang gekocht wurden. Näher untersucht¹⁾ wurde die Wirkung der Essigsäure:

3.426 g β -Nitroformaldehydrazon wurden mit 43 ccm Eisessig in einem Kolben zusammengebracht, welchen ein Strom von Kohlendioxyd passirte; nach einiger Zeit trat deutliche, allmählich zunehmende Zersetzung ein, vor deren Beginn bereits alle Luft entfernt war. Die Lösung wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und die sich reichlich entwickelnden Gase im Azotometer über Kalilauge gesammelt. Die erkaltete Flüssigkeit setzte theils freiwillig, theils auf Zusatz von etwas Wasser 1.53 g fast reines Nitroformazyl ab, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt wurde:

0.1820 g Sbst.: 42.8 ccm (15°, 724 mm).

$C_{13}H_{11}N_5O_7$. Ber. N 26.00. Gef. N 26.16.

Aus der alkoholischen Mutterlauge liess sich eine in Sprit viel leichter lösliche Substanz isoliren, welche, erst aus wenig Alkohol, zum Schluss aus kochendem Ligroin umgelöst, in Form hellgelber, glänzender, constant bei 219° schmelzender Krystalle erhalten wurde.

Löslich in Natronlauge; die weinrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch wenig Wasser violett gefärbt. Wir hatten nicht mehr Substanz, als zu einer Stickstoffbestimmung erforderlich war.

0.1369 g Sbst.: 29.5 ccm N (16.5°, 732 mm).

Gef. N 24.03.

Die wässrig-essigsäure Lösung, aus welcher die eben besprochenen beiden Verbindungen entfernt waren, enthielt beträchtliche Mengen Phenol (als reines Tribromphenol isolirt), geringe Mengen (theils ölig) un- aufgeklärter Stoffe und Ammoniak.

Im Eudiometer hatten sich 226 ccm farbloses Gas (17°, 723 mm) gesammelt, welches zu 91.6 pCt. aus Stickstoff bestand; der Rest erwies sich als Stickoxyd; ein besonderer Versuch lehrte, dass auch erhebliche Mengen Kohlendioxyd gebildet wurden.

Dass bei der Wechselwirkung zwischen Eisessig und Nitroformaldehydrazon zunächst Diazoniumacetat entsteht, lehrte ein dritter Versuch, bei welchem die Lösung beider Körper nach ganz kurzem, schwachem Erwärmen in kaltes, salzsäurehaltiges Wasser gegeben wurde; die wiederholt ausgeätherte Flüssigkeit zeigte typische Diazo- reactionen.

¹⁾ Ausführliches in der Dissertation von O. Schmidt.

Methylester des Iso-Nitroformaldehydrazons, $\text{HC} \begin{matrix} \nearrow \text{NO} \cdot \text{OCH}_3 \\ \searrow \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

(Sauerstoffester des Nitroformaldehydrazons).

8 g α - oder auch β -Nitroformaldehydrazon entwickelten, als sie in eine Lösung von 2 g Diazomethan in 400 cem Aether gegeben wurden, sofort Stickstoff; nachdem die Untersuchung einer Probe ergeben hatte, dass die Reaction beendet war, wurde die tiefrothe Flüssigkeit nach 18-stündigem Stehen der Verdunstung überlassen; der Rückstand — prachtvolle, rothe, öldurchsetzte Krystalle — wurde auf Thon abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Gewicht 1.4 g. Aus den reichlich miterzeugten Oelen konnte nichts Definirbares isolirt werden.

Der Sauerstoffester bildet dunkel orangerothe, atlasglänzende, flache Nadeln vom Schmp. 54.5° , äusserst leicht in Aceton und Benzol, leicht in Alkohol, kaum in Wasser löslich. Aetzlaugen nehmen ihn nicht auf.

0.1513 g Sbst.: 0.0702 g H_2O , 0.2984 g CO_2 . — 0.1054 g Sbst.: 23.05 cem N (18.8° , 714.5 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 53.63, H 5.03, N 23.46.
Gef. » 53.78, » 5.15, » 23.51.

Die hellrothe Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Bichromat Anfangs etwas dunkler, verschwindet aber sehr rasch.

Der Ester ist sehr unbeständig, sodass er nicht längere Zeit aufbewahrt werden kann; das zur Analyse bestimmte, prachtvoll krystallisirte Präparat roch bereits deutlich nach Formaldehyd, nachdem es 7 Tage lang im Präparatenglas aufbewahrt worden war; nach mehrmonatlichem Liegen bestand es aus einem dunkelrothen, fadenziehenden Syrup.

Erhitzt man den Ester mit stark verdünnter Schwefelsäure, so geht er unter Entwicklung von intensivem Formaldehydgeruch mit gelber Farbe in Lösung; plötzlich entfärbt sich die Flüssigkeit und zeigt nun gegenüber Naphtolat u. s. w. intensive Diazoreaction; allmählich tritt natürlich Phenolgeruch auf. In der erkalteten Lösung wurde mittels Fehling's Reagens und Sublimat Hydroxylamin nachgewiesen. Nach den von Nef¹⁾, sowie Bamberger und Grob²⁾ bei den Estern von Isonitrokörpern gemachten Erfahrungen ist es kaum zweifelhaft, dass die primäre Wirkung der Schwefelsäure durch die Gleichung

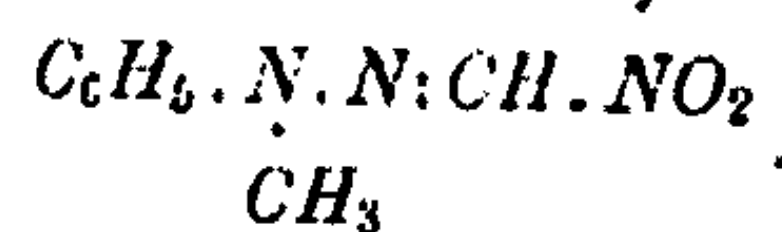
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OCH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$
auszudrücken ist.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 286 u. 331. ²⁾ Dissert. Zürich, 1899.

Bei kurzem Erwärmen mit Natronlauge scheint der Ester zu Iso-Nitroformaldehydrazon verseift zu werden; er geht allmählich mit dunkel orangerother Farbe in Lösung und beim Ansäuern fallen gelbe Flocken aus.

Concentrirte Salzsäure nimmt den Ester sehr leicht mit tief dunkelrother Farbe auf, welche nach einigem Stehen zu Hellgelb verblasst.

Stickstoff-Methylester des Nitroformaldehydrazons,



Nach manchem vergeblichen Versuch gelang die Darstellung dieses Körpers auf folgendem Wege:

In die kochende Lösung von 1 g α - oder β -Nitroformaldehydrazon und 3.45 g Jodmethyl in 15 ccm Holzgeist tropfte ganz langsam die Lösung von 0.28 g Natrium in 22 ccm Methylalkohol. Die Anfangs hellrothe, später tief dunkelrothe Flüssigkeit wurde nach Zusatz des Methylats noch kurze Zeit im Sieden erhalten und dann in eiskalte halbnormale Natronlauge gegossen. Beim Umrühren fielen lichtgelbe, fast harzfreie Flocken aus, welche, ein oder zwei Mal aus kochendem Ligroin umkrystallisirt, analysenrein sind. 4 g Hydrazon ergaben 1.2 g reinen Ester.

Später fanden wir, dass es viel vortheilhafter ist, das reine, trockne Natriumsalz — α - und β -Salz erhalten sich vollständig gleichartig — der Methylierung zu unterwerfen:

3 g α - oder β -Nitroformaldehydrazon-Natrium wurden mit 6 ccm Methylalkohol und 6 g Jodmethyl drei Stunden unter Rückfluss gekocht und, nachdem die flüchtigen Bestandtheile durch Destillation entfernt waren, in 100 ccm halbnormale, eisgekühlte Natronlauge eingetragen. Der in einer Menge von 2 g ausgeschiedene, fast reine Ester (Schmp. 88°) war nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Ligroin analysenrein. Die nach 10-stündigem Stehen abfiltrirte Lauge gab beim Ansäuern nur eine schwache Trübung¹⁾.

Braungelbe, tobakfarbige — bei schneller Ausscheidung goldgelbe — intensiv bronzeglänzende Blätter oder flache Nadeln vom Schmp. 91—92°, leicht in Alkohol, spielend in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Ligroin löslich. Unerwarteter Weise wird der Ester von Aetz-

¹⁾ In einem Fall betrug die Fällung — ein braunes, krystallinisches Pulver — 0.15 g, sodass wir sie aus wasserhaltigem, heissem Aceton umkrystallisiren konnten. Sie krystallisirte beim Erkalten in braunen, glänzenden, bei etwa 114—116° unscharf schmelzenden Nadeln, löste sich leicht in Aetzlauge und fiel beim Ansäuern in gelben Flocken wieder aus. Zur Reindarstellung fehlte es an Material.

laugen nicht aufgenommen. Concentrirter Schwefelsäure ertheilt er eine brandrothe Farbe, welche beim Verrühren der Lösung mit Bichromatkryställchen in Rothviolet übergeht. (Bülow's Hydrazon-reaction.)

0.0817 g Sbst.: 0.1594 g CO₂, 0.0406 g H₂O. — 0.1474 g Sbst.: 0.2891 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1191 g Sbst.: 26.3 ccm N (23°, 722 mm).

C₈H₉N₃O₂. Ber. C 53.63, H 5.03, N 23.46.
Gef. „ 53.21, 53.49, „ 5.52, 5.15, „ 23.51.

Reduction des *N*-Methyl-Nitroformaldehydrazons zu Monomethylphenylhydrazin,



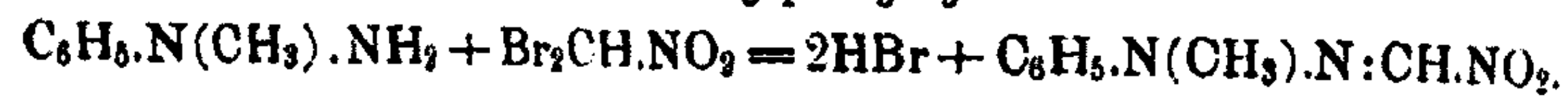
In die Lösung von 0.15 g Hydrazon in 3 ccm Eisessig wurde portionenweise 1.5 g Zinkstaub eingetragen. Als man nach halbstündigem Stehen in Aetzlauge goss, machte sich deutlicher Geruch nach Methylamin bemerkbar, welches auch mit Hilfe von Nessler's Reagens nachgewiesen werden konnte. Die alkalische Lösung wurde mit Aether, dieser darauf mit Salzsäure ausgeschüttelt und so eine Base erhalten, welche sich bei der Behandlung mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge als asymmetrisches Monomethylphenylhydrazin zu erkennen gab. Man erhielt mittels dieser Agentien aus der öligen, Fehling's Lösung in der Wärme reducirenden Base zwei Substanzen: die eine, in Natron unlöslich, krystallisirte in glänzend weissen, bei 169–170° schmelzenden Prismen und erwies sich identisch mit dem unlängst beschriebenen¹⁾ Dibenzolsulfonyl-Methylphenylhydrazin, C₆H₅.N(CH₃).N(SO₂.C₆H₅)₂; die andere, alkalilösliche Substanz bildete atlasglänzende weisse Nadeln vom Schmp. 131–132°, welche als das Monobenzolsulfo-derivat des Methylphenylhydrazins, C₆H₅.N(CH₃).NH(SO₂.C₆H₅), erkannt wurden. Beide Körper wurden durch directen Vergleich mit Controlpräparaten in unzweifelhafter Weise identificirt.

In einem anderen Fall wurde 0.65 g Methyl ester mit einer Lösung von 6.5 g Zinnchlorür in 24 ccm concentrirter Salzsäure unter gelindem Erwärmen verrührt, wobei er in ganz kurzer Zeit in Lösung ging. Der nach 10 Minuten mit Wasser verdünnten und alkalisirten Flüssigkeit wurde die Reductionsbase in bekannter Weise entzogen. Sie liess sich auch diesmal mit Hilfe des Hinsberg'schen Reagens als Methylphenylhydrazin scharf agnosciren.

Bei diesen Reductionen wurde öfters, neben den öligen Basen, auch das weiter unten beschriebene, schön krystallisirte Phenylmethylhydrazidin erhalten, das sich bei starker Abkühlung in fester Form ausschied.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1804 [1899].

Synthese des N-Methyl-Nitroformaldehydrazons aus Dibromnitromethan und as. Methylphenylhydrazin.



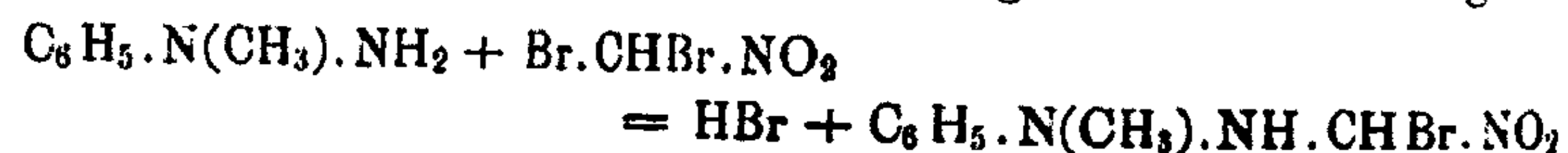
2.1 g Dibromnitromethan, nach der empfehlenswerthen Vorschrift von Scholl¹⁾ dargestellt, wurden mit 3.6 g Methylphenylhydrazin und 6 ccm Sprit 20 Minuten auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung erwärmt; die Mischung der beiden Oele nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine rothe, beim Erhitzen an Intensität zunehmende Farbe an. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit viel salzsäurehaltigem Wasser versetzt, ausgeäthert und aus dem Aetherextract unbrauchtes Dibromnitromethan mittels Lauge entfernt; von Letzterem wurden aus 20 g — soviel dienten insgesamt zur Verarbeitung — 5 g zurückgewonnen. Die salzsaure Lösung enthält, ausser unangegriffenem Methylphenylhydrazin, eine blauviolette, durch Chloroform extrahirbare, in Aether kaum lösliche Substanz, welche der geringen Menge wegen ununtersucht blieb.

Der Aetherextract, der Behandlungsart zufolge nur neutrale Körper enthaltend, hinterliess eine gelbe Krystallmasse, welche der fractionirten Krystallisation aus Ligroin unterworfen wurde; zuerst kamen derbe, blattartig angeordnete Nadeln heraus, stark bromhaltig und bei 91—92° schmelzend; dann folgten hellgelbe, feine, flimmernde Blättchen vom Schmp. 216—218° (sehr wenig) und zum Schluss gelbe, bromhaltige, zwischen 85—93° schmelzende Krystalle. I und III erwiesen sich als ein durch Alkohol trennbares Gemisch; die erste Fraction stellte gelbraune, bromhaltige Blättchen dar, die nach mehrfacher Krystallisation constant bei 98—100° schmelzen und sich in englischer Schwefelsäure mit gelbrother, durch eine Spur Bichromat in Violet übergehender Farbe lösen. Aetzlauge nimmt die Substanz garnicht, Alkohol nicht ganz leicht auf. Die Stickstoffbestimmung

0.0589 g Sbst.: 9.27 ccm N (23.4°, 724 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BrN}_2\text{O}_2$. Ber. N 16.17. Gof. N 16.72,

lässt es möglich erscheinen, dass hier eine gemäss der Gleichung:

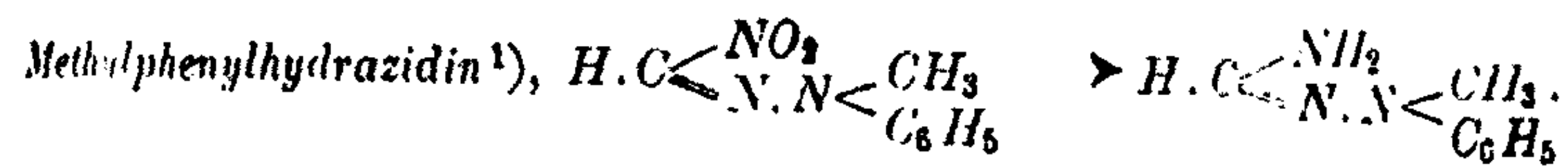


erzeugte Hydrazoverbindung vorliegt.

Aus dem alkoholischen Filtrat dieses Körpers erhielt man Krystallansätze von den Schmelzpunkten 92—93°, 80—82°, 88—89°, welche alle schwach bromhaltig waren und sich weder durch Alkohol, noch Aceton etc. zerlegen liessen. Da eine Kohlenwasserstoff-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1822 [1896].

bestimmung (C 49.55, H 4.87) vermuthen liess, dass eine Mischung des gesuchten *N*-Methylesters mit dem bei 98–100° schmelzenden, bromhaltigen Körper vorlag, so wurde das Gemenge kurze Zeit im Reagenzglas mit kochendem Chinolin behandelt und so in der That eine einheitliche bromfreie Substanz gewonnen — ein gelbes, beim Reiben erstarrendes Oel, welches durch Umlösen aus Benzol-Ligroin die Form prächtig gelber, bronceglänzender Blättchen annahm. Dieselben unterschieden sich in nichts von dem oben beschriebenen *N*-Methyl-Nitroformaldehydrazon; die einzelnen Präparate, wie auch die Mischung, schmolzen im gleichen Bad bei 91–92°. Die Identität war so zweifellos, dass Analysen unnöthig waren.



3.5 g des Nitroformaldehydrazon-*N*-Methylesters wurden in 5–6 Portionen in eine mit Zinn geklärte Lösung von 30 g Zinnsalz in 40 ccm concentrirter Salzsäure unter Eiskühlung eingerührt. Nachdem die Lösung noch etwa eine viertel Stunde schwach auf dem Dampfbade erwärmt worden war, hatte sich alles bis auf wenig Harz, das durch Filtration entfernt wurde, aufgelöst. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Natron stark übersättigt, erschöpfend ausgeäthert und dem Extract die Basen mit verdünnter Salzsäure entzogen. Sie hinterblieben, aus Letzterer in Freiheit gesetzt, als eine graue, mit wenig Oel durchtränkte Krystallmasse. Nachdem das Oel auf porösem Thon entfernt war, liess sich der feste Rückstand leicht aus siedendem Ligroin umkrystallisiren.

Weisse, flache, atlasglänzende, bei 101° (corr.) schmelzende Nadeln. in Aceton, Aether, Alkohol und Mineralsäuren sehr leicht, in kochendem Ligroin leicht und in kaltem schwer löslich. Wasser nimmt sie bei gewöhnlicher Temperatur recht erheblich, siedend ganz leicht auf.

0.1190 g Sbst.: 0.2822 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.0767 g Sbst.: 19 ccm N (14.5°, 729 mm).

C₈H₁₁N₃. Ber. C 64.43, H 7.38, N 28.19.
Gef. » 64.67, » 7.45, » 27.85.

Natriumnitrit erzeugt in der verdünnt salzsauren Lösung der Base eine grünblaue, sehr rasch in Grün übergehende Färbung; nach einigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit, um bald darauf gelbliche Nadelchen (?) abzusondern. Eisenchlorid ruft in der salzsauren Lösung eine schwach grüne Farbe hervor.

¹ Nomenclatur s. Pinner, diese Berichte 27, 3273 [1894].

Durch Dampfdestillation liess sich den Thonstücken, auf welchen das Methylphenylhydrazidin abgesaugt worden war, ein Oel entziehen, welches durch das Nitrosamin und in Form des reinen Benzolsulfonsäurederivats (weisse, constant bei 79° schmelzende Nadeln¹⁾) als Monomethylanilin charakterisirt wurde.

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

90. W. Ipatiew: Eine neue Synthese von Methylheptenon.

(Eingegangen am 23. Februar 1901.)

Das ätherische Citronellaöl, Linaloöl und das Lemongrasöl enthalten bekanntlich ein ungesättigtes Keton $C_8H_{14}O$; Barbier und Bouveault haben dasselbe natürliche Methylheptenon benannt und ihm die Structurformel $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ gegeben. Diese Constitution wurde einerseits durch die Arbeiten von Tiemann und Semmler²⁾ bestätigt, andererseits durch die Synthese von Barbier und Bouveault³⁾ endgültig festgestellt. Diese Synthese wurde durch Einwirkung von Natriumacetylaceton auf das von mir dargestellte *gem*-Dimethyltrimethylenbromid $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2.Br$ ausgeführt. Aus dem dabei entstehenden ungesättigten Diketon erhielten sie mittels Aetznatron nur eine geringe Menge Methylheptenon, da die Reaction zum grössten Theile eine andere Richtung nimmt. Ein Jahr später erhielt A. Verley⁴⁾ synthetisches Methylheptenon nach einer anderen, complicirten Methode, vom Acetopropylalkohol ausgehend.

Augenblicklich bin ich mit der Untersuchung der Reaction zwischen Natriumacetessigester und Dibromiden $C_nH_{2n}Br_2$ verschiedener Constitution beschäftigt. Bis jetzt habe ich die Reaction nur mit dem *gem*-Dimethyltrimethylenbromid ausgeführt und gelangte dabei zu einer sehr einfachen Synthese des Methylheptenons.

Die Reaction zwischen Natriumacetessigester und Aethylenbromid und Trimethylenbromid wurde zuerst von Perkin⁵⁾ untersucht, wobei als Hauptproducte der Reaction Acetyltrimethylen-carbonsäureester und Acetotetramethylen-carbonsäureester constatirt wurden.

Meine Untersuchungen⁶⁾ über die Reaction zwischen Natriummalonsäureester und Dibromiden $C_nH_{2n}Br_2$ hatten gezeigt, dass die

¹⁾ Beckmann und Fellrath, Ann. d. Chem. 273, 23.

²⁾ Diese Berichte 28, 2128 [1895]. ³⁾ Compt. rend. 112, 1423 [1896].

⁴⁾ Bull. soc. chim. 17, 122 [1897].

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 41, 829; 51, 825.

⁶⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 59, 542 [1899].

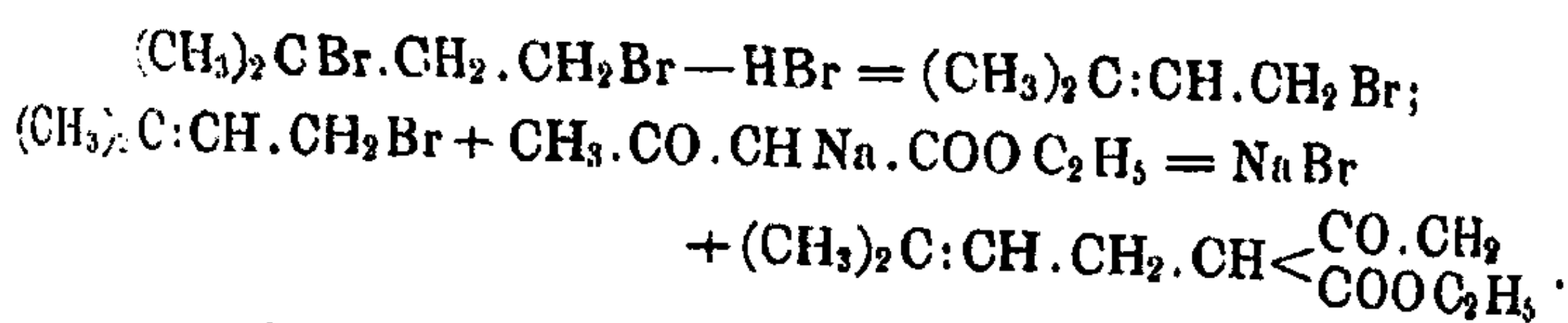
Bildung von Säuren mit geschlossener Kette nur dann stattfindet, wenn die Bromatome in den Dibromiden an primäre Kohlenstoffatome oder an ein primäres und ein secundäres gebunden sind; in anderen Fällen wurden Säuren mit geschlossener Kette nicht gebildet.

Im Dibromide des *gem*-Dimethyltrimethylen steht das eine Bromatom an einem primären, das andere an einem tertiären Kohlenstoffatom und bei der Einwirkung von Natriumacetessigester konnte erwartet werden, analog der Einwirkung von Natriummalonsäureester, dass eine Schliessung der Kette dabei nicht stattfinden, sondern als Reactionsproduct eine ungesättigte Ketocarbonsäure gebildet wird. Der Versuch bestätigte auch diese Voraussetzung.

20 g Natrium wurden in 250 g absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten 56 g Acetessigester und 100 g *gem*-Dimethyltrimethylenbromid zugegeben. Das Gemisch wurde 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach Abdestilliren des Alkohols der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, dreimal mit Aether extrahirt, mit Chlorcalcium getrocknet und unter 11–12 mm Druck destillirt.

Als Hauptproduct der Reaction erschien die bei 120–122° siedende Fraction; neben derselben wurde eine zweite, bei 145–150° siedende und noch nicht näher untersuchte Fraction erhalten.

Die Fraction 120–122° entfärbte eine 1-procentige Kaliumpermanganatlösung, absorbirte Brom und erwies sich als der Ester einer Ketocarbonsäure, der *gem*-Dimethylallylacetessigsäure, die sich nach den Gleichungen gebildet hatte:



0.299 g Subst.: 0.5670 g CO₂, 0.1860 g H₂O.
C₁₁H₁₈O₃. Ber. C 66.66, H 9.09.
Gef. » 67.24, » 8.96.

Beim Erhitzen dieses Esters mit Aetzbaryt oder einer nicht starken alkoholischen Kalilösung findet eine Ketospaltung statt, unter Bildung des ungesättigten Ketons Methylheptenon, C₈H₁₄O.

0.257 g Subst.: 0.7099 g CO₂, 0.2678 g H₂O.
C₈H₁₄O. Ber. C 76.18, H 11.11.
Gef. » 75.87, » 11.54.

Das auf diese Weise synthetisch erhaltene Keton besitzt alle Eigenschaften des natürlichen Methylheptenons. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 169–171°, hat einen angenehmen, an Amyl-essigsäureester erinnernden Geruch und bildet das bei 131–132° schmelzende Semicarbazon C₈H₁₄:N.NH.CO.NH₂.

0.1187 g Subst.: 24.1 ccm N (20°, 754 mm).

$C_9H_{17}N_3O$. Ber. N 22.95. Gef. N 23.04.

Das Semicarbazon ist in heissem Benzol und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Wasser und Petroleumäther.

Mit Natriumbisulfit giebt das Methylheptenon eine krystallinische Verbindung.

Die Untersuchung wird fortgesetzt zur Darstellung anderer ungesättigter Ketone und auch zur Aufklärung des Charakters des zweiten, bei 145—150° siedenden Reactionsproductes.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium der Artillerie-Academie.

91. W. Ipatiew: Ueber pyrogenetische Reactionen organischer Substanzen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 23. Februar 1901.)

Die Zersetzung organischer Substanzen in der Hitze ohne Luftzutritt gehört zu den am wenigsten untersuchten Reactionen. Aus Mangel an systematischen Versuchen, sind wir nicht einmal im Stande diejenigen Temperaturen anzugeben, bei denen die Zersetzung der allergebräuchlichsten Substanzen eintritt, unter welchen Bedingungen organische Verbindungen in einfache Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan etc.) zerfallen und unter welchen sie complicirte Zersetzungsproducte bilden. Ueberhaupt haben die pyrogenetischen Synthesen und Zersetzungen, welche Berthelot¹⁾ in seinen bekannten Arbeiten zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen benutzt hatte, im letzten Vierteljahrhundert keine Anwendung gefunden, weder zu organischen Synthesen, noch zu theoretischen Untersuchungen der Reactionsbedingungen.

Ausser der Temperatur ist aber bei der Zersetzung organischer Verbindungen noch ein Factor zu berücksichtigen, dem vielleicht in nächster Zeit eine wichtige Rolle in derartigen Reactionen zukommen wird — nämlich das Material der Gefässwände, in denen die Reaction vorgenommen wird. Seit Davy, Thénard u. A. ist es schon bekannt, welch' einen enormen Einfluss auf den Verlauf verschiedener Reactionen Contactsubstanzen, wie Platinschwamm, Kohle, Bimstein, Kieselsäure u. s. w., ausüben. Bei einzelnen zersetzlichen Körpern treten derartige Contactwirkungen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; aber auch bei mehr oder weniger unzersetzlichen Körpern, z. B. Estern, Haloidderivaten der Kohlenwasserstoffe, kann

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] 9, 469.

man den Einfluss von Contactsubstanzen beobachten, freilich nur bei höherer Temperatur, in Dampfform, wie die Versuche von D. Konow¹ es zeigen. Bei pyrogenetischen Reactionen, bei welchen organische Substanzen Bedingungen unterworfen werden, welche ihre Zersetzung fördern, können die Contacterscheinungen, d. h. die Berührung mit dem Gefässmaterial, den Verlauf, die Zersetzung und den Charakter der Zersetzungsproducte wesentlich beeinflussen. Diese Umstände bewogen mich, die pyrogenetischen Reactionen organischer Substanzen näher zu untersuchen, um so mehr, als ich auch selbst einen Unterschied im Reactionsverlauf in Röhren von verschiedenem Material bemerkt hatte.

Als Untersuchungsmaterial dienten mir primäre, secundäre und tertiäre Grenzalkohole. Die Untersuchung ist soeben erst begonnen worden, und ich entschliesse mich, die erhaltenen Resultate in aller Kürze zu veröffentlichen, um mir das Recht der weiteren Arbeit in diesem Gebiet zu wahren.

Die Zersetzung primärer Grenzalkohole; eine neue Darstellungsweise der Aldehyde, $C_nH_{2n}O$.

Ueber die Zersetzung primärer Alkohole beim Durchleiten durch glühende Röhren finden sich in der Literatur nur wenige, einander widersprechende Angaben, und zwar nur über Aethylalkohol und Isoamylalkohol. Bei Deumann¹⁾ finden wir, dass Aethylalkohol, beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein glühendes Glasrohr, ein Gas bildet, welches mit einer schwach leuchtenden Flamme brennt. Marchand²⁾ fand, dass beim Durchleiten von Aethylalkohol durch ein glühendes, mit Bimsteinstücken gefülltes, Porzellanrohr verschiedene Gase, Kohle und Aldehyd gebildet werden. Saussure³⁾ fand in den Zersetzungsproducten von Aethylalkohol keinen Aldehyd. Was den Amylalkohol betrifft, so wird in den betreffenden Abhandlungen über Versuche berichtet, welche angestellt waren, um beim Durchleiten durch glühende Porzellanröhren⁴⁾ und eiserne Röhren⁵⁾ durch Zersetzung der entstehenden Kohlenwasserstoffe Vinyläthylen oder 1.3-Butadien zu erhalten; über die Natur der anderen Zersetzungsproducte ist jedoch nichts angegeben.

Meine Versuche wurden in gläsernen und eisernen Röhren — hauptsächlich in letzteren — angestellt. Dieselben wurden in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen erhitzt. Die Temperatur innerhalb

¹ Gmelin's Handb. IV. Aufl. Bd. 4, 551.

² Jouru. für prakt. Chem. 15, 7 (erste Folge).

³ Gmelin's Handb.

⁴ Cavonton, Ann. d. Chem. 127, 93 (1863).

⁵ Thiele, Ann. d. Chem. 308, 333 (1899).

der Röhren wurde mit dem Pyrometer von Le Chatelier gemessen. In Glasröhren war die Temperatur beim Durchgange von Aethylalkoholdämpfen gleich 660–700°; in eisernen Röhren schwankte sie bei mittlerer Rothgluth (Kirschrothgluth) zwischen 720° und 750°, bei stärkerer Rothgluth zwischen 750° und 800°. Die flüssigen Reactionsproducte wurden in gekühlten Vorlagen gesammelt; die gebildeten Gase werden durch Brom in Drechsel-Flaschen geleitet; der von Brom nicht absorbirte Theil derselben wurde zur Zeit noch nicht analysirt und in das Freie gelassen.

Methylalkohol gab beim Durchleiten durch eine auf Rothgluth erhitzte eiserne Röhre eine bedeutende Quantität Formaldehyd (gegen 25 pCt.), der in der mit Wasser gefüllten Vorlage absorbirt wurde, ferner brennbare Gase und gegen 3 pCt. Kohle im Rohr.

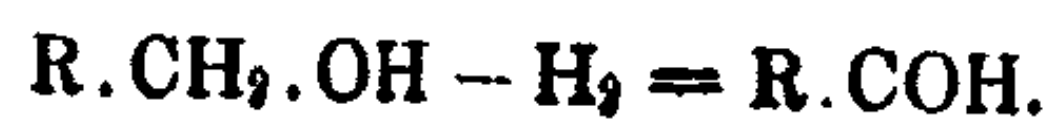
Aethylalkohol, wasserfrei, wurde beim Durchleiten durch eine leere erhitzte Glasröhre, in deren Innerem die Temperatur von 660–700° beobachtet wurde, verhältnissmässig wenig zersetzt; in der Vorlage hatte sich ein Gemenge von Aethylalkohol mit sehr geringen Mengen Acetaldehyd gesammelt, im Rohre war keine Kohlenabscheidung zu bemerken, Gas hatte sich nur wenig gebildet.

Beim Durchgange durch ein rothglühendes eisernes Rohr (Temperatur 710–750°) gab Aethylalkohol eine bedeutende Menge Acetaldehyd, Paraldehyd, Wasser, brennbare Gase und gegen 3.5 pCt. Kohle. Dieser Versuch zeigt augenscheinlich, von welcher Bedeutung das Material der Röhren ist, durch welche die Alkoholdämpfe streichen. Von Interesse wäre es, aufzuklären, ob die Contactwirkung von der abgeschiedenen Kohle oder vom Eisen verursacht wird, weshalb auch eine systematische Untersuchung über den Einfluss verschiedener Substanzen auf die Mengen der gebildeten Producte bei der Zersetzung von Alkoholen in der Hitze beabsichtigt wird.

Isobutylalkohol, bei 107° siedend, gab beim Durchleiten durch eine rothglühende eiserne Röhre gegen 40 pCt. reinen Isobutylaldehyd, der bei 61–66° siedete, von Brom zum Theil absorbirte Gase, Wasser und gegen 5 pCt. Kohle. Die Menge des gebildeten Isobutylaldehyds wurde einerseits durch Wägen der Fraction von der angegebenen Siedetemperatur bestimmt, welche durch unmittelbare fractionirte Destillation des Inhaltes der Vorlage erhalten wurde, andererseits wurde dieselbe aus dem Gewicht der daraus erhaltenen krystallinischen Verbindung mit Alkalibisulfit ermittelt.

Isocamylalkohol, bei 130–132° siedend, gab beim Durchleiten durch ein rothglühendes eisernes Rohr gegen 30–40 pCt. Isovaleraldehyd, eine bedeutende Menge Gas, welches zum Theil von Brom absorbirt wurde, Wasser und gegen 5–8 pCt. Kohle. Auch konnte constatirt werden, dass die Ausbeute an Aldehyd von der Temperatur des Rohres abhängig ist.

Die angeführten Versuche führen somit zu dem Schlusse, dass primäre Alkohole in glühenden eisernen Röhren bedeutende Mengen von Aldehyden bilden:



Aus Mangel an Versuchsmaterial kann noch keine motivirte Deutung dieser Reaction gegeben werden; jedenfalls aber erscheint die Darstellung von Aldehyden nach dieser Methode bedeutend bequemer, als nach den früheren Vorschriften, da dieselbe billiger ist und bei ziemlich guter Ausbeute weniger Zeitaufwand und Mühe verlangt. In kurzen eisernen Röhren, auf gewöhnlichen Gasbrennern kann die Bildung von Aldehyd aus einem beliebigen Alkohol auch als Vorlesungsversuch demonstrirt werden.

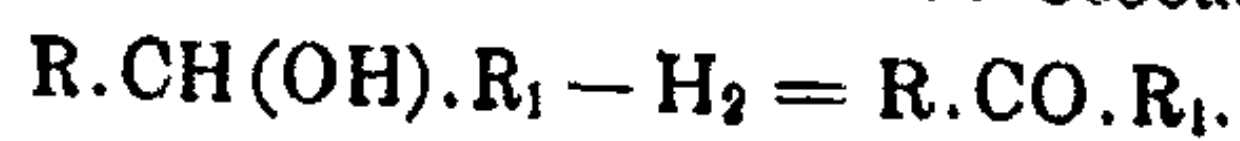
Die Zersetzung

secundärer Alkohole und Darstellung von Ketonen.

In der Literatur findet sich nur eine Angabe von de Luynes¹⁾, dass secundärer Butylalkohol beim Erhitzen auf 200° Butylen und Wasser bildet. Wolkow hatte im Gegentheil gezeigt, dass dieser Zerfall auch bei 300° noch nicht stattfindet. Nur in Gegenwart höchst geringer Mengen von Methyljodid erfolgt der Zerfall des Alkohols in Wasser und Aethylenkohlenwasserstoff bei 250°. Dasselbe wurde auch für tertiäre Alkohole beobachtet, nur dass die dazu erforderliche Temperatur niedriger ist.

Von secundären Alkoholen habe ich bis jetzt nur das Methylisobutylcarbinol, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).CH_3$, untersucht, welches aus Valeral und Zinkmethyl nach Wagner und Kuwschinow dargestellt wurde. Es siedete bei 130–132° und gab beim Durchleiten durch ein rothglühendes Rohr gegen 30–40 pCt. Methylisobutylketon, eine kleine Menge eines niedrig siedenden, ungesättigten Kohlenwasserstoffs, Wasser, von Brom zum Theil absorbirte Gase und gegen 8 pCt. Kohle.

Folglich wird auch aus secundären Alkoholen die Bildung bedeutender Mengen von Ketonen in der Hitze beobachtet:



Der Versuch wird mit Isopropylalkohol und anderen secundären Alkoholen wiederholt werden.

Die Zersetzung tertiärer Grenzalkohole.

Auf Grund der vorhergehenden Versuche konnte man erwarten, dass tertiäre Alkohole beim Erhitzen Aethylenkohlenwasserstoffe und Wasser bilden würden, und dass die Zersetzungstemperatur bedeutend niedriger sein würde als bei primären und secundären Alkoholen. Diese Voraussetzungen werden aber nur zum Theil bestätigt.

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. (4) 2, 425.

Untersucht wurde das Verhalten von Dimethyläthylcarbinol; beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein rothglühendes eisernes Rohr (gegen 660–700°) ergab sich, dass der grösste Theil des Alkohols durch die Röhre unzersetzt hindurchging; in der Röhre waren Spuren von Kohle bemerkbar, die Gasentwicklung war sehr gering. Die Destillation der in der Vorlage condensirten Flüssigkeit ergab eine unbedeutende Menge eines Aethylenkohlenwasserstoffes, die Hauptmasse bestand aber aus unzersetztem tertiärem Alkohol.

Darauf wurde die Röhre beim Durchleiten des Alkohols auf Rothgluth (gegen 750–800°) erhitzt und als Hauptproducte ein Aethylenkohlenwasserstoff, Wasser und Gase erhalten, die theilweise von Brom absorbirt wurden. Ungeachtet der hohen Temperatur, die bei primären und secundären Alkoholen nicht so hoch angewandt wurde, waren in der Röhre nur Spuren von Kohle abgeschieden.

Diese Versuche lassen vermuthen, dass das Molekül tertiärer Alkohole beständiger ist, als dasjenige der primären und secundären Alkohole.

Die Untersuchung pyrogenetischer Reactionen wird auch mit anderen organischen Verbindungen — Kohlenwasserstoffen, ungesättigten Alkoholen, Oxyden der Kohlenwasserstoffe und einigen mehratomigen Alkoholen — fortgeführt werden.

Meinem Assistenten, Hrn. Zyalow, der mir bei dieser Arbeit behülflich war, starte ich an dieser Stelle meinen Dank ab.

St. Petersburg, Chem. Laboratorium der Artillerie-Academie.

92. O. Emmerling: Synthetische Wirkung der Hefenmaltase.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 28. Februar 1901)

Im Jahre 1898 hat Croft Hill¹⁾ unter dem Titel: »Reversible zymohydrolysis« eine interessante Arbeit veröffentlicht, in welcher er behauptet, durch Einwirkung von Maltase auf concentrirte Traubenzuckerlösung Maltose erhalten zu haben.

Diese Mittheilung hat berechtigtes Aufsehen erregt, denn es lag hier der erste Fall vor, in welchem künstlich mit Hilfe eines Enzyms eine Synthese bewerkstelligt worden war, sowie die bemerkenswerthe Thatsache, dass dasselbe Enzym, welches die Maltose in zwei Moleküle Glucose spaltet, unter bestimmten Bedingungen Erstere aus den Spaltungsproducten wieder aufzubauen im Stande ist.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 173, 634 [1894].

Zwar ist es bekannt, dass die Hydrolyse der Maltose in stärkerer Concentration mittels des Enzyms nie eine vollkommene ist, dass in Folge der Anhäufung der Spaltungsproducte eine allmähliche Verzögerung der Reaction und zuletzt ein Stillstand eintritt; ebenso gestattet die Theorie bei derartigen Gleichgewichtszuständen die Annahme einer Umkehrung des chemischen Processes, und deshalb lagen auch die Croft Hill'schen Resultate durchaus im Bereiche der Möglichkeit. Sie sind denn auch meist in die neueren Lehrbücher als Thatsachen übergegangen, und Duclaux widmet ihnen im zweiten Theile seiner Mikrobiologie mehrere Capitel.

Es hat jedoch auch an Zweifeln nicht gefehlt, und bei der Besprechung der Maltase habe ich unter dem Capitel »Enzyme« in Roscoe's neuem Lehrbuch bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass das von Hill erhaltene Disaccharid vielleicht gar keine Maltose gewesen sein möge. Ebenso skeptisch spricht sich Oppenheimer¹⁾ über die Croft Hill'schen Befunde aus.

Ich habe daher die Versuche wiederholt. Sie sind bereits im Sommer vorigen Jahres begonnen worden; die Nothwendigkeit einer monatelangen Einwirkung des Enzyms, die vielfach langwierigen Operationen und die zuletzt erforderliche Controllirung meiner eigenen Resultate haben erst jetzt die Arbeit zu Ende kommen lassen.

Das Ergebniss meiner Untersuchung ist folgendes: die Hefenmaltase wirkt in der That condensirend auf Glucose, es entsteht ein Disaccharid, dasselbe ist aber nicht Maltose, sondern die isomere Isomaltose. Ausserdem entstehen erhebliche Mengen dextrinartiger Körper. Die Hefenmaltase ist also im Stande, synthetisch zu wirken; es findet aber keine einfache Umdrehung der Gleichung statt, sondern das Enzym verhält sich genau so wie Säuren, durch welche ja nach E. Fischer's²⁾ Versuchen mit Glucose Isomaltose gebildet wird. Die Entstehung der sogenannten Reversionsdextrine ist besonders von A. Wohl³⁾ eingehend studirt worden. Auf die Bildung letzterer Körper ist wohl hauptsächlich die Zunahme der optischen Drehung bei dem Hill'schen Versuche zurückzuführen, welche dieser Autor hauptsächlich als Beweis für die Maltosebildung ansieht und auf welche er sogar eine quantitative Bestimmung basirt.

Da es sich um eine Controlle handelte, habe ich genau nach Croft Hill's Angaben gearbeitet; nur in einem Punkte glaubte ich abweichen zu müssen, was nämlich die Isolirung des synthetischen Zuckers betrifft. Aus einem Gemisch von sehr viel Glucose und

¹⁾ Oppenheimer, »Die Fermente«, Leipzig 1900, Seite 55.

²⁾ Diese Berichte 23, 3687 [1890]; 28, 3024 [1895].

³⁾ Diese Berichte 23, 2084 [1890].

wenig Maltose resp. Isomaltose, letztere als Osazon zu isoliren, ist sehr schwer; Glucosazon ist zwar sehr viel schwerer löslich in Wasser, man weiss jedoch, wie sehr Verunreinigungen — und diese sind stets vorhanden — die Löslichkeitsverhältnisse verschieben und verändern. Ich habe daher die Eigenschaft gewisser Hefearten benutzt, wohl Glucose, nicht aber Maltose zu vergähren, und habe das Gemisch von Glucose und vermutheter Maltose der Einwirkung derartiger Hefen unterworfen, nachdem ich mich natürlich überzeugt hatte, dass Maltose nicht im geringsten angegriffen wurde; auch nicht, wenn sie mit viel Glucose gemischt war. Die Hefe verdanke ich Hrn. Prof. Lindner hier, dem ich dafür meinen Dank ausspreche. Leider vergährt diese Hefe Traubenzucker langsamer als gewöhnliche Hefen, besonders ist auch die Züchtung grösserer Mengen eine recht mühsame Arbeit.

Experimentelles.

Zur Bereitung der Enzymlösung wurde 1 kg kräftiger Unterhefe aus der hiesigen Versuchs- und Lehr-Brauerei wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, in einem Prestuche möglichst von Wasser befreit, auf poröse Thonteller gestrichen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Pulvern und weiteres Trocknen bei steigenden Temperaturen bis 100° erfolgte genau nach Hill's Angaben.

Von dem getrockneten feinen Hefepulver wurden 40 g mit 400 ccm Wasser und soviel einer sehr verdünnten Sodalösung versetzt, dass die Reaction genau neutral war. Nach Zusatz von Toluol wurde drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, durch Filtrirpapier und zuletzt durch Thonfilter in einen sterilen Kolben filtrirt. Das hellgelbe, neutrale Filtrat schied auf Zusatz von Spuren Säure einen flockigen Niederschlag aus, hinterliess beim Trocknen 3.75 pCt. Rückstand und 0.71 pCt. Asche.

1 ccm bewirkte in 20 ccm einer 2-procentigen Maltoselösung bei 30° in 40 Minuten eine Spaltung von ca. 38 pCt. der Letzteren. Die enzymatische Wirkung war also der Croft Hill'schen Lösung noch überlegen, welche in derselben Zeit nur 20 pCt. spaltete.

Bakterien oder Hefen waren in der Lösung nicht enthalten. Zu 200 ccm einer 40-procentigen reinen Glucoselösung wurden 50 ccm obiger Enzymlösung nebst etwas Toluol gefügt. Diese Flüssigkeit polarisirte im Ventzke-Soleil'schen Apparat im 200 mm-Rohr + 84.2°. Sie wurde in 20 Reagenzgläser vertheilt, damit bei den öfteren Untersuchungen keine Verunreinigung des Ganzen stattfinden konnte, die Gläser zugeschmolzen und in einem constant bei 30° gehaltenen Raum aufgestellt. Von Zeit zu Zeit wurde Polarisation und Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung geprüft. Zu dem

Zweck diente jedesmal der Inhalt eines Reagensglases, welcher, mit 3 Tropfen Essigsäure versetzt, eben aufgeköcht und filtrirt wurde.

Erster Versuch.

Polarisation am 12. Juni 1900	84.2°
» » 30. » 1900	88.4°
» » 9. Juli 1900	89.5°
» » 19. » 1900	90.5°
» » 1. August 1900	91.6°
» » 15. » 1900	92.1°

Von da an nahm die Drehung nicht mehr zu.

In demselben Verhältniss verminderte sich das Reductionsvermögen.

50 ccm Fehling'sche Flüssigkeit wurden reducirt:

am 12. Juni 1900 durch	8.6 ccm
» 30. » 1900 »	9.1 »
» 9. Juli 1900 »	10.4 »
» 19. » 1900 »	11.2 »
» 1. August 1900 »	11.4 »
» 15. » 1900 »	12.1 »

Zweiter Versuch.

Polarisation am 5. November 1900	86.5°
» » 6. December 1900	89.7°
» » 10. Januar 1901	92.2°
» » 20. » 1901	93.6°

50 ccm Fehling'sche Flüssigkeit wurden reducirt:

am 5. November 1900 durch	7.2 ccm
» 6. December 1900 »	9.1 »
» 10. Januar 1901 »	11.4 »
» 20. » 1901 »	12.4 »

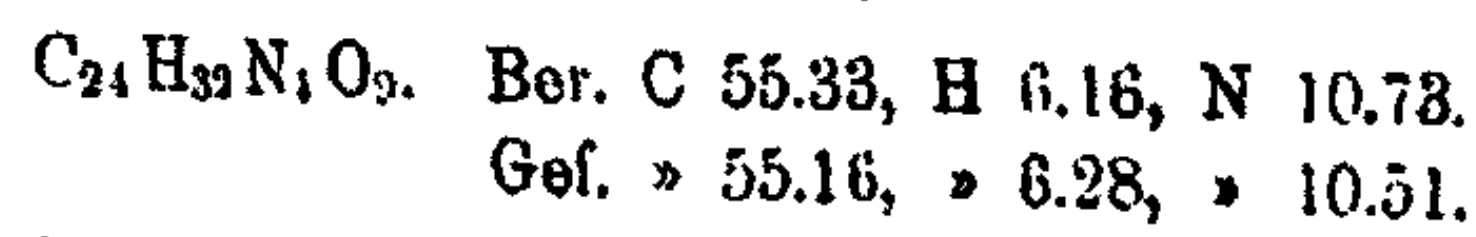
Sämmtliche Lösungen erwiesen sich am Ende des Versuchs bacterienfrei. Es blieben beim ersten Versuch 14 Gläser mit ca. 160 ccm, im zweiten 16 mit ca. 186 ccm Flüssigkeit zur weiteren Verarbeitung.

Es wurde zur Zerstörung des Enzyms und Vertreibung des Toluols aufgeköcht, mit Wasser bis zu einem ungefähren Gehalt von 10 pCt. Zucker verdünnt, mit etwas Hefenasche und darauf mit der oben erwähnten Maltase freien Hefe versetzt. Bei 25° trat bald Gährung ein, welche jedoch fast eine Woche andauerte. Wie sich später herausstellte, waren auch nach dieser Zeit noch Spuren Glucose vorhanden. Nach der Vergährung wurde filtrirt und im Vacuum zum Extract verdampft. Auf Zusatz von Alkohol schied sich eine anfangs weiche, später pulvrig werdende Substanz aus, deren Lösung stark rechts drehte; es waren dies Dextrine, welche ja durch die meisten Hefen auch nicht vergohren werden.

Die alkoholische Flüssigkeit wurde wieder verdampft; sie gab ein syrupöses Extract, welches Fehling'sche Lösung reducirte und mit gewöhnlicher Hefe nur noch Spuren von Vergärung in Folge der Anwesenheit sehr kleiner Mengen Glucose zeigte. Dass die Hauptmenge nicht vergohr, bewies schon, dass keine Maltose entstanden sein konnte.

Die nun ganz glucosefreie Flüssigkeit wurde im Vacuum concentrirt und mit reinem Phenylhydrazin, nebst der erforderlichen Menge Essigsäure, versetzt. Nach Zugabe von etwas Kochsalz erhitzte ich eine Stunde auf dem Wasserbade. Es fand dabei keine Ausscheidung von Osazon statt, erst beim Erkalten erfüllte sich die Flüssigkeit mit hellgelben Flocken, welche abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser, dann mit Aether gewaschen wurden. Beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur färbte die Masse sich dunkel. Durch Lösen in etwas Wasser enthaltendem Essigester und Verdampfen der Lösung gelang es, kleine dunkelgelbe Nadeln zu gewinnen, welche nicht ganz scharf bei 149—152° schmolzen.

Die leichte Löslichkeit in Wasser, der Schmelzpunkt, sowie besonders auch die Unvergärbbarkeit durch Hefe lassen die Substanz als Isomaltose-Osazon erscheinen.



Ich glaube bestimmt, dass das Osazon, welches auch Croft Hill dargestellt hat, und dessen Schmelzpunkt er zu 178—180° angiebt, während Maltosazon bei 206° schmilzt, aus einem Gemisch von Glucosazon mit Isomaltosazon bestanden hat. Die Ausbeute an letzterem ist sehr gering. In meinen beiden Versuchen gewann ich im Ganzen 1.2 g Isomaltosazon, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass durch die öfteren Vergärungen, Filtrationen u. s. w. Verluste unvermeidlich waren, auch die leichte Löslichkeit des Isomaltosazons mag zu solchen beigetragen haben.

Zuletzt glaubte ich feststellen zu müssen, ob bei den besprochenen Vorgängen überhaupt die Wirkung eines Enzyms und welches Enzyms vorliege. Croft Hill hat bereits mitgetheilt, dass der erhitzte Hefeauszug keine Veränderung der Glucose herbeiführe. Diese Beobachtung ist ganz richtig; es war aber damit nicht bewiesen, dass nun gerade die Maltase der Hefe, welche letztere ja auch noch andere Enzyme enthält, die Synthese vollbracht hatte.

Ich habe daher einen Auszug aus getrockneter, maltasefreier Hefe hergestellt und diesen auf Glucoselösung in oben beschriebener Weise einwirken lassen. Aber auch hier war keine Bildung eines Disaccharids zu constatiren, Polarisation und Reduktionsvermögen blieben monatelang unverändert.

Wenn durch Maltase nun, wie ich gefunden habe, keine Maltose wieder aus ihren Componenten aufgebaut wird, so bleibt auch die Synthese der Isomaltose durch ein Enzym interessant genug. Die jüngste Zeit hat mehrere solcher synthetischen Wirkungen bekannt gemacht. Augenblicklich beschäftigen mich ausser der Maltase einige Versuche mit Emulsin, Amylase und Invertin; vielleicht überlassen mir die Fachgenossen für einige Zeit dieses Gebiet.

98. **Martin Freund und Adolf Friedmann: Zur Kenntniss des Cytisins.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]
[Eingeg. am 16. Febr. 1901; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.]

Oxycytisin, $C_{11}H_{14}N_2O_2$.

Durch eingehende Versuche hat Wolfenstein dargethan, dass secundäre Basen vom Typus des Piperidins oder Pyrrolidins durch Wasserstoffsperoxyd unter Bildung von Amidonaldehyden aufgespalten werden. Da eines der beiden Stickstoffatome des Cytisins, $C_{11}H_{14}N_2O$, wie frühere Untersuchungen von Partheil¹⁾ einerseits, von v. Buchka²⁾ andererseits dargethan haben, in Form einer Imidgruppe vorhanden ist, und da bei dem häufigen Vorkommen von Pyridin- und Pyrrolidin-Complexen in Pflanzenbasen die Vermuthung nicht fern lag, dass auch das vorliegende Alkaloid eine derartige Bindung enthält, so haben wir das Verhalten des Cytisins gegen Wasserstoffsperoxyd eingehend studirt und sind dabei auf folgendem Wege zu einem wohlcharakterisirten Körper gelangt:

3 g Cytisin vom Schmp. 152° wurden mit soviel käuflichem, ca. 3-procentigem Wasserstoffsperoxyd übergossen, dass auf ein Molekül der Base ein Molekül Peroxyd zur Anwendung gelangte. Die Lösung blieb dann bei gewöhnlicher Temperatur so lange stehen, bis sich kein Wasserstoffsperoxyd mehr nachweisen liess. Dies war gewöhnlich nach etwa 18 Stunden der Fall. Die Flüssigkeit wurde nun mehrmals mit Chloroform extrahirt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb ein zähes, gelbes Oel zurück, das, mit Aether mehrmals angerieben, allmählich fest wurde und im Vacuumexsiccator sich in eine krümelige Masse verwandelte, welche Fehling'sche Lösung stark reducirte. Da diesem Product noch viel unverändertes

¹⁾ Partheil, diese Berichte 23, 3201 [1890]; 24, 674 [1891]. Arch. d. Pharm. 230, 448 [1892]; 232, 161 [1894].

²⁾ v. Buchka und Magelhaes, diese Berichte 24, 253 u. 674 [1891].

Cytisin beigemischt ist, wird es mit einigen Tropfen Wasser zu einem dicken Brei angerieben und auf Thon gestrichen. Dadurch wird das sehr leicht lösliche Cytisin entfernt, und es bleibt eine fast weisse Substanz zurück, die sich nun schwerer als zuvor in heissem Wasser löst und aus demselben ausgezeichnet krystallisirt. Diese Darstellungsweise wurde mit wechselnden Mengen Wasserstoff-superoxyd zur Anwendung gebracht, doch immer schien das molekulare Verhältniss von 1:1 das zweckmässigste zu sein. Die Ausbeuten waren meist schlecht; 5 g des Alkaloids lieferten nach der Reinigung des Reactionsproductes nur ca. 1.7 g Substanz.

In der Voraussetzung, dass die vorliegende Substanz zur Klasse der Amidoaldehyde gehöre, welche bekanntlich sehr leicht zersetzlich sind, wurde anfangs ein längeres Erwärmen der Lösungen des Körpers möglichst zu vermeiden gesucht. Jedoch zeigte es sich bald, dass die Substanz durchaus nicht so empfindlich ist. Lässt man Cytisin mit der berechneten Menge von Wasserstoffsperoxydlösung mehrere Tage stehen, so krystallisirt, besonders leicht beim Animpfen, ein Theil des neuen Körpers in prächtigen Krystallen aus. Die eingedampfte Mutterlauge liefert beim Stehen weitere Fractionen der Substanz, während das leicht lösliche Cytisin in Lösung bleibt. Aus 10 g Alkaloid wurden auf diese Weise gewöhnlich ca. 4 g Oxydationsproduct gewonnen. Wie später des Näheren dargethan werden wird, lässt sich dieser Körper durch Reduction wieder in Cytisin zurückverwandeln. Die Mutterlauge, welche ein Gemisch von Cytisin und dem Oxydationsproduct enthält, wurde daher zweckmässig mit Zink und Salzsäure behandelt und die alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterblieben ca. 4 g des Ausgangsmaterials. Von den in Reaction getretenen 6 g Cytisin wurden also 70 pCt. in das Oxydationsproduct übergeführt. Die Substanz lässt sich aus Wasser oder Alkohol gut krystallisiren. Völlig rein schmilzt sie bei 223—226° unter Zersetzung, wobei zu beachten ist, dass der Schmelzpunkt von der Schnelligkeit des Erhitzens etwas abhängig ist.

Dem neuen Körper haftet sehr hartnäckig etwas Cytisin an, und selbst prachtvoll krystallisirte Fractionen mit gutem Schmelzpunkt ergaben bei der Analyse einen zu hohen Kohlenstoffgehalt. Nach öfterem Umkrystallisiren wurden folgende Werthe bei der Analyse erhalten:

0.1682 g Sbst.: 0.3967 g CO₂, 0.1082 g H₂O. — 0.2082 g Sbst.: 0.4938 g CO₂, 0.1319 g H₂O. — 0.1658 g Sbst.: 20.2 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₁H₁₄O₂N₂. Ber. C 64.07, H 6.79, N 13.58.

Gef. » 64.32, 64.68, » 7.14, 7.03, » 14.16.

Der Körper besitzt demnach die Zusammensetzung C₁₁H₁₄O₂N₂ eines »Oxycytisins«.

Ammoniakalisches Silbernitrat und Fehling'sche Lösung werden von ihm in der Hitze reducirt; im Uebrigen aber ist er merkwürdig beständig. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt eine bemerkbare Zersetzung nicht ein. Ebenso kann die Lösung in concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit gekocht werden, ohne dass sich eine Veränderung nachweisen lässt. Durch starke Kalilauge wird der Körper auch beim Erhitzen nicht zerstört; kocht man das Wasser fort, sodass geschmolzenes Alkali vorhanden ist, so ballt sich die Substanz zusammen, kann aber nachher wieder unverändert isolirt werden. Mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd tritt in der Kälte keine weitere Reaction ein; beim Kochen scheint eine solche zu erfolgen, denn es wurde aus der Lösung anstatt der angewandten Krystalle ein Syrup isolirt, der nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Beim Kochen mit Silberoxyd tritt Reduction des Letzteren ein, doch ist auch hier kein Product zu fassen gewesen. Die Oxydation des Körpers mittels Permanganat in alkalischer Lösung verlief resultatlos. — Beim Kochen mit Jodmethyl am Rückflusskühler tritt keine Reaction ein, im Rohr auf 100° erhitzt, verharzte die Substanz.

Mit Phenylsenföhl giebt der Körper keine Verbindung.

Aus Jodkali macht weder die neutrale, noch die saure Lösung des Oxycytisins Jod frei.

Löst man das Oxycytisin in Salzsäure und trägt ein Stückchen Zink ein, so wird der Körper zu Cytisin reducirt, das der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Chloroform entzogen wurde.

Das Oxycytisin, dessen wässrige Lösung neutral reagirt, bildet mit Säuren wohlcharakterisirte Salze, welche sowohl durch Soda wie durch Alkali zerlegt werden. Fügt man zur concentrirten Lösung eines Salzes vorsichtig Natronlauge, so krystallisirt zunächst das Oxycytisin, welches sich in einem Ueberschuss der Lauge wieder löst. Die Substanz hat also gleichzeitig schwachsauren Charakter.

Das Hydrochlorat, $C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot 2HCl$, krystallisirt beim Eindampfen des Oxykörpers mit concentrirter Salzsäure in rhombischen Octaëdern, welche ungefähr bei 270° unter Zersetzung schmelzen. Beim Trocknen verloren 0.6492 g Substanz 0.0246 g Wasser, was einem Verlust von 3.8 pCt. entspricht, d. h. $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser (berechnet 3.1 pCt.).

0.5523 g Sbst.: 0.3612 g AgCl.

$C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 25.44. Gef. Cl 25.54.

Das Platindoppelsalz, $C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot PtCl_6H_2$, ist in Salzsäure ziemlich löslich; es besteht aus tafelförmigen Krystallen, welche gegen 325° noch nicht durchgeschmolzen sind.

$C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot PtCl_6H_2$. Ber. Pt 31.65. Gef. Pt 31.25.

Nitrat, $C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot HNO_3$.

In verdünnter Salpetersäure ist das Oxycytisin ohne Zersetzung löslich, beim Eindampfen tritt aber unter heftiger Gasentwicklung vollkommene Verbrennung ein. Concentrirte Salpetersäure führt schon in der Kälte Zersetzung herbei. Zur Darstellung des Nitrates löst man die Base in absolutem Alkohol und fügt einige Tropfen verdünnter Salpetersäure zu. Beim Stehen scheiden sich weisse Krystalle aus, welche, auf Thon getrocknet, bei $145-147^\circ$ schmelzen. Trocknet man die Substanz bei $100-120^\circ$, so findet ein Gewichtsverlust von mehr als 5 pCt. statt. (6.6 pCt. entsprechen einem Molekül Krystallwasser.) Die getrocknete Substanz schmilzt erst gegen 100° . Mit diesem Schmelzpunkt wird das Salz auch erhalten, wenn man es aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0.1662 g Sbst.: 0.2959 g CO_2 , 0.0877 g H_2O . — 0.1583 g Sbst.: 21 ccm N (15.8° , 750 mm).

$C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot HNO_3$. Ber. C 49.07, H 5.5, N 15.61.
Gef. » 48.55, » 5.8, » 15.25.

Acetyloxycytisin, $C_{11}H_{13}N_2O_2(C_2H_3O)$.

Kocht man Oxycytisin kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid und verdunstet dann, so geht der syrupöse Rückstand beim Anreiben mit Wasser in eine feste Substanz über, die, aus Wasser oder Alkohol-Aether umkrystallisirt, bei 117° schmilzt.

Durch Alkali wird der Körper in der Kälte nicht verändert.

0.1484 g Sbst.: 14.6 ccm N (15.5° , 752 mm).

$C_{13}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 11.29. Gef. N 11.37.

Oxycytisin und schweflige Säure.

Dampft man den Oxykörper mit wässriger, schwefliger Säure bei gelinder Wärme ab, so bleibt ein Rückstand von schneeweissen Krystallen, die sich in Chloroform nicht lösen und aus denen auch Kalilauge keine Base frei macht, die sich mit Chloroform ausschütteln liesse. Der Körper ist nicht im Stande, Fehling'sche Lösung zu reduciren und ist offenbar kein Salz des Oxycytisins. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 280° . Die wässrige Lösung reagirt sauer und braust mit Carbonaten auf. Die Verbindung lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und wurde daraus in strahlenförmig angeordneten Nadeln erhalten.

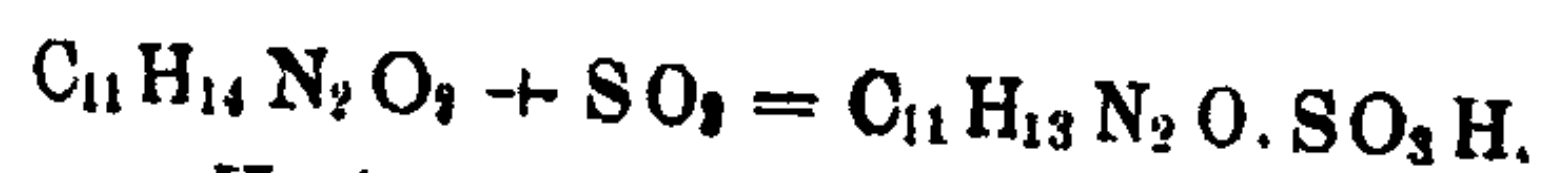
0.3308 g Sbst.: verloren bei 125° 0.0390 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O_4N_2S + 2H_2O$. Ber. H_2O 11.76. Gef. H_2O 11.78.

0.1754 g Sbst.: 0.3122 g CO_2 , 0.0844 g H_2O . — 0.1428 g Sbst.: 13.2 ccm N (19° , 756 mm).

$C_{11}H_{14}O_4N_2S$. Ber. C 48.88, H 5.18, N 10.37.
Gef. » 48.54, » 5.84, » 10.57.

Der Körper ist demnach aus dem Oxycytisin durch Aufnahme von Schwefligsäureanhydrid entstanden und lässt sich als Sulfosäure auffassen



Bei längerem Kochen mit Wasser wird er unter Abspaltung von Schwefelsäure zerlegt. Sehr schnell und glatt tritt diese Abspaltung beim Kochen mit Salzsäure ein. Es entsteht dabei aus einem Molekül des Körpers quantitativ ein Molekül Schwefelsäure, und gleichzeitig wird Cytisin gebildet, welches in Form seines Goldsalzes¹⁾ isolirt wurde. In dieser Weise wurde eine Analyse ausgeführt.

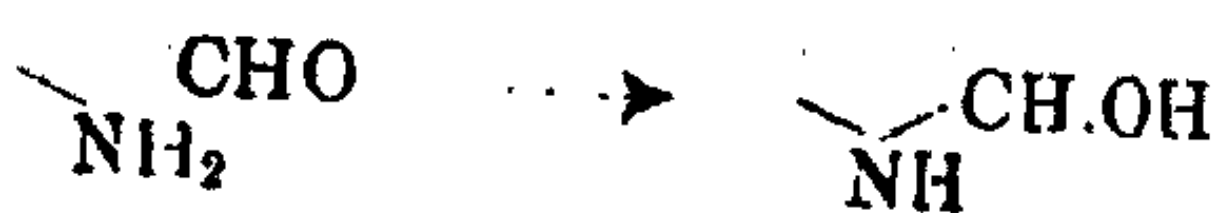
0.2480 g Subst.: 0.2112 g BaSO₄.

Ber. H₂SO₄ 36.29. Gef. H₂SO₄ 35.82.

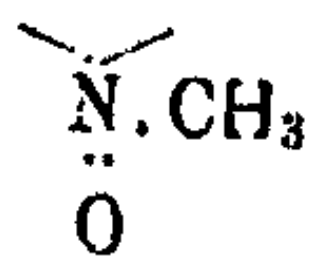
Gegen Alkali ist die Substanz beständig; man kann sie damit schmelzen, ohne dass Schwefelsäure auftritt.

Constitution des Oxycytisins.

Die Erwartung, durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cytisin einen Amidoaldehyd zu erhalten, hat sich nicht erfüllt. Das Vermögen des Oxycytisins, Fehling'sche Lösung zu reduciren, sowie die leichte Rückverwandlung in Cytisin stehen allerdings mit der Auffassung eines Amidoaldehyds in Einklang. Dagegen gelang es in keiner Weise, eines Oxims oder Phenylhydrazons habhaft zu werden. Auch spricht die ausserordentliche Beständigkeit des Körpers sowohl gegen Säure wie auch gegen Alkali gegen die Annahme eines Amidoaldehyds. Eben diese Beständigkeit ist auch ein Beweis dafür, dass nicht etwa die dem Amidoaldehyd tautomere Form, in welcher der Ring geschlossen ist, also ein Complex, wie z. B.



vorliegt. Denn solche Körper ueigen sehr zur Abspaltung von einem Molekül Wasser, wenn man sie mit Säuren behandelt. Nun ist es bekannt, dass tertiäre Basen, wie z. B. Alkylpiperidine oder Dimethylanilin, unter der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls glatt in Oxykörper von der Constitution



übergehen²⁾.

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Cytisin-Goldsalzes findet sich in der Literatur bei 212–213° angegeben, wir fanden ihn jedoch stets etwa 10° höher.

²⁾ Wernick und Wolffenstein, diese Berichte 31, 1553 [1898]. Auerbach und Wolffenstein, diese Berichte 32, 2507 [1899]. Bamberger und Tschirner, diese Berichte 32, 1882 [1899].

Da im Cytisin auch ein tertiäres Stickstoffatom vorhanden ist, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass dieses bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd in Reaction getreten war. Aber solche Peroxyde reduciren Fehling'sche Lösung nicht, setzen dafür Jod aus Jodkalium in Freiheit, während die hier in Frage kommende Verbindung gerade auf Fehling'sche Lösung sehr lebhaft einwirkt, dagegen Jodkalium, sei es bei Gegenwart oder Abwesenheit von Säuren, nicht angreift. Auch müsste, wenn am tertiären Stickstoffatom Sauerstoffanlagerung vor sich ginge, das Acetylcytisin, in welchem der Imidwasserstoff durch Acetyl substituiert ist, sich in ein analoges Product überführen lassen. Wir haben aber gefunden, dass Acetylcytisin, mit Wasserstoffsperoxyd der verschiedensten Concentrationen behandelt, unverändert bleibt.

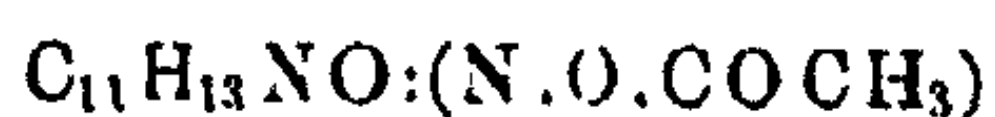
Man kommt daher zu dem Schluss, dass die Imidgruppe des Cytisins durch das Wasserstoffsperoxyd angegriffen wird, und es scheint, als ob sich dieselbe ganz in derselben Weise verhält, wie es Wolfenstein¹⁾ für secundäre aliphatische Basen festgestellt hat. So geht z. B. als Dipropylamin in Dipropylhydroxylamin über.



welches Fehling'sche Lösung zu reduciren vermag, Jodkalium dagegen nicht zersetzt. Man wird daher nicht fehlgehen, wenn man das Oxyctisin als ein durch Umwandlung der Imidgruppe entstandenes substituirtes Hydroxylamin betrachtet und demgemäss



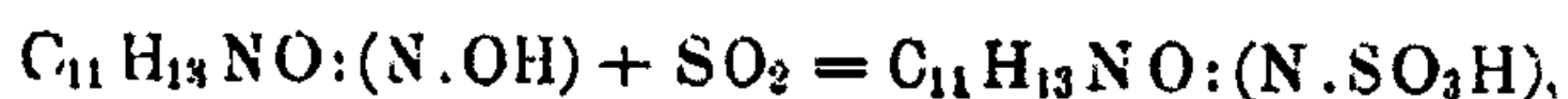
formulirt. Mit dieser Auffassung stehen alle beobachteten Eigenschaften in bestem Einklang. Eine solche Formel erklärt es, dass die Substanz gleichzeitig als schwache Base und schwache Säure zu reagiren vermag. Sie löst sich in Alkali leicht auf, krystallisirt beim vorsichtigen Neutralisiren wieder aus und geht bei überschüssiger Säure wieder in Lösung. Das Acetylderivat würde demnach die Formel



besitzen. Mit schwefliger Säure reagirt das Hydroxylamin nach Raschig²⁾ unter Bildung der Sulfaminsäure



In derselben Weise geht der Oxykörper in eine substituirte Sulfaminsäure über



deren Spaltbarkeit in Schwefelsäure und Cytisin als selbstverständlich erscheint. Auch die leichte Rückverwandlung des Oxyderivates in

¹⁾ Mamlock und Wolfenstein, diese Berichte 33, 150 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 241, 209.

Cytisin mit Hilfe von nascirendem Wasserstoff ist bei der Auffassung als substituirtes Hydroxylamin leicht verständlich.

Man könnte demnach zu der Ansicht neigen, dass die Imidogruppe des Cytisins nicht ringförmig gebunden ist, dass vielmehr der Complex einer secundären aliphatischen Base in dem Alkaloid vorhanden sei. Doch sprechen gegen diese Annahme die Resultate, welche Partheil¹⁾ bei der erschöpfenden Alkylierung beobachtet hat.

Nitrocytisin, $C_{11}H_{13}(NO_2)N_2O$.

Eine ganze Anzahl von Oxydationsversuchen, welche mit Cytisin unternommen wurden, verlief resultatlos. Die Base wurde entweder völlig zerstört oder unverändert wiedergewonnen. Da schwer angreifbare Complexe durch Einführung gewisser Substituenten, wie z. B. der Amido- oder Oxy-Gruppe, der Oxydation leichter zugänglich werden, so haben wir, in der Hoffnung ein für den weiteren Abbau geeignetes Material zu gewinnen, derartige Derivate des Cytisins darzustellen gesucht.

Schon bei den ersten orientirenden Versuchen wurde beobachtet, dass das Alkaloid oder sein Nitrat beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure unter stürmischer Entwicklung nitroser Gase eine braune Lösung ergibt, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser ein gelbes krystallinisches Pulver vom Schmp. 240° abscheidet. Wir haben anfangs übersehen, dass diese Reaction bereits von Partheil²⁾ beobachtet und das hierbei resultirende Product als Nitronitrosocytisin angesprochen worden ist. Daher wurde die Substanz von uns noch mehrere Male analysirt. Die Resultate, welche die von Partheil aufgestellte Formel bestätigen, seien nachfolgend angeführt.

Die Substanz, so wie sie sich auf Wasserzusatz aus der salpetersauren Lösung abscheidet, ist völlig rein, denn bei 105° ohne Gewichtsverlust getrocknet, ergab sie fast dieselben Werthe wie nach dem Umkrystallisiren. Die erste der beiden Analysen wurde mit dem Rohmaterial, die letzte mit der gereinigten Substanz ausgeführt.

0.1585 g Subst.: 0.3183 g CO_2 , 0.0803 g H_2O . — 0.1638 g Subst.: 28.8 ccm N (13° , 751 mm). — 0.2139 g Subst.: 0.3959 g CO_2 , 0.0909 g H_2O .

$C_{11}H_{13}O_4N_2$. Ber. C 50.60, H 4.54, N 21.21.
Gef. » 50.39, 50.47, » 4.76, 4.72, » 20.60.

Die von Partheil gemachten Angaben können wir völlig bestätigen. Hinzuzufügen ist noch, dass der Körper in 94-procentigem Alkohol schwer löslich ist und daraus in mikroskopischen derben Säulen krystallisirt. Leichter löslich ist er in 50-procentigem Alkohol, aus dem er in langgestreckten, flachen, ausgezuckten, undeutlichen Täfelchen erhalten wird. Leicht löslich in siedendem Nitrobenzol.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 230, 476 [1892]. ²⁾ Arch. d. Pharm. 232, 176 [1894].

kann der Körper aus dieser Lösung mit Alkohol ausgespritzt werden. In ganz reinem Zustand hält sich die Substanz bis 240° unverändert und zersetzt sich dann bei 242–244°; in concentrirter Salzsäure löst sich der Körper auf und wird durch Wasser aus dieser Lösung wieder gefällt, zeigt also schwach basische Eigenschaften. Die Ausbeute betrug aus 3 g ca. 1.8 g Nitronitrosocytisin. Die Mutterlauge wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher geringe Mengen Nitronitrosokörper beim Verdunsten hinterliess. Die ausgeätherte Flüssigkeit entwickelte, mit Natronlauge übersättigt, ein ammoniakalisch riechendes Gas. Sonstige Reactionsproducte konnten nicht aufgefunden werden. Hervorzuheben ist, dass sich die Bildung des Nitronitrosocytisins zum Nachweis kleiner Mengen des Alkaloïds mit Vortheil verwenden lässt. Bei der Darstellung des Nitronitrosokörpers wird ein Theil des Cytisins (wie das Auftreten der nitrosen Gase anzeigt) zerstört. Die Ausbeute beträgt auch nur ca. 62 pCt. der Theorie. So lag es nahe, eine Verbesserung derselben dadurch zu versuchen, dass man die zur Nitrosirung erforderliche salpetrige Säure als solche in die Reaction einführte. Es wurde daher Cytisin in kalter concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) gelöst und bei einem Versuche Natriumnitrit der Lösung zugefügt, bei einem anderen salpetrige Säure eingeleitet. In der Kälte tritt dabei aber keine Reaction ein, und die beim Erwärmen erhaltene Ausbeute zeigt durchaus keine Verbesserung der gewöhnlichen Darstellungsweise gegenüber.

Es wurde daher ein weiterer Nitrirungsversuch mit Nitrosocytisin angestellt. Derselbe sollte sich nur zur eventuellen Verbesserung der Ausbeute dienen, sondern gleichzeitig die Frage beantworten, ob die bei 240° schmelzende Verbindung thatsächlich nur durch Eintritt einer Nitrogruppe in Nitrosocytisin entsteht, ohne dass sich gleichzeitig eine andere tiefer gehende Reaction, wie z. B. eine Umlagerung, vollzieht. Das erforderliche Nitrosocytisin wird besser als nach den Angaben von v. Buchka¹⁾ in folgender Weise bereitet:

2 g der freien Base werden in der gerade erforderlichen Menge absoluten Alkohols gelöst, einige cem Amylnitrit zugefügt und durch Kochen stark eingeengt. Dann fügt man noch etwas Nitrit zu, concentrirt wieder und giesst die Lösung in eine Schale, wobei sie zu einem Brei prachtvoller Krystalle erstarrt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Abgesaugt und auf Thon gebracht, ist die Substanz völlig rein und zeigt den von v. Buchka angegebenen Schmp. 174°. Trägt man das Nitrosocytisin in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 unter kräftiger Kühlung ein, so löst es sich, ohne dass Bildung des Nitronitrosokörpers eintritt.

¹⁾ Diese Berichte 24, 697 [1891].

Nimmt man rauchende Salpetersäure und sorgt durch starke Kühlung und langsames Eintragen des Nitrosokörpers dafür, dass sich kein Aufbrausen einstellt, so findet Nitrirung statt. Wenn auch die Ausbeute hierbei durchaus nicht besser ist als beim Erhitzen von Cytisin mit concentrirter Salpetersäure, so ist doch hiermit der Beweis erbracht, dass die Bildung des Nitronitrosocytisins durch einfachen Eintritt einer Nitro- und einer Nitroso-Gruppe sich vollzieht.

Nitrocytisinchlorhydrat. Wird Nitronitrosocytisin mit einer gesättigten Lösung von Salzsäure in 94-proc. Alkohol auf dem Wasserbade digerirt, so scheint in einem bestimmten Moment Lösung einzutreten. Gleichzeitig aber fällt ein gelber Niederschlag aus, der etwas heller ist als das Ausgangsmaterial. Das Erhitzen muss so lange fortgesetzt werden bis sich eine Probe des Niederschlages in Wasser glatt löst. Die neue Substanz ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt aus der concentrirten Lösung und lässt sich am besten durch Zusatz von absolutem Alkohol ausfällen. Der gewonnene Körper färbt sich zwischen 270--280° schwarz. Die Substanz wurde bei 120° ohne Gewichtsverlust getrocknet.

0,1543 g Sbst.: 0,2766 g CO₂, 0,0758 g H₂O. — 0,1543 g Sbst.: 19,6 ccm N (16°, 745 mm). — 0,2169 g Sbst.: 0,1164 g AgCl.

C₁₁H₁₃O₃N₃.HCl. Ber. C 48,61, H 5,15, N 15,46, Cl 13,07.
Gef. » 48,89, » 5,47, » 14,50, » 13,36.

Die Substanz ist demzufolge das salzsaure Nitrocytisin, C₁₁H₁₃(NO₂)N₂O.HCl. Dass in der That nichts weiter wie die Abspaltung der Nitrosogruppe vor sich gegangen ist, erhellt daraus, dass, wenn man die Substanz in Wasser löst und etwas Kaliumnitrit hinzufügt, beim Ansäuern sofort das bekannte gelbe Nitronitrosoproduct vom Schmp. 240° ausfällt.

Die freie Base wird erhalten, wenn man das Chlorhydrat durch Soda und Ammoniak zerlegt, wobei sich das freie Nitrocytisin, beim Arbeiten mit concentrirten Lösungen, in verfilzten Nadelchen abscheidet. Da die Base in Wasser leicht löslich ist, wird zu deren Abscheidung das feste Chlorhydrat am besten mit wenig starkem Ammoniak durchfeuchtet, die Masse auf Thon gestrichen und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, in welchem der Körper sich nicht allzuleicht löst. Auf diese Weise wird die Base in prächtigen, goldgelben, rhombischen Stäbchen erhalten. Die Base schmilzt zwischen 185—188°.

0,1676 g Sbst.: 27 ccm N (16°, 750 mm). — 0,2156 g Sbst.: 35 ccm N (23°, 754 mm).

C₁₁H₁₃O₃N₃. Ber. N 17,87. Gef. N 18,52, 18,15.

Nitrocytisinphenylthioharnstoff. Zur näheren Charakterisirung der Nitrobase wurde der Thiophenylharnstoff dargestellt, in-

dem eine alkoholische Lösung von Nitrocytisin in eine eben solche von Phenylsenföl eingetragen wurde. Sofort bildete sich dabei ein harziger Körper, der in kurzer Zeit völlig fest wurde. Er löst sich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln garnicht oder sehr schwer. Nur aus Nitrobenzol lässt er sich gut umkrystallisiren und kommt aus diesem Lösungsmittel bei langsamen Erkalten in quadratischen, gelben Blättchen heraus, welche bei 252–253° unter Zersetzung schmelzen.

0.1218 g Sbst.: 16.8 ccm N (17.2°, 759 mm).

$C_{18}H_{18}O_3N_4S$. Ber. N 15.13. Gef. 15.98.

Dem Körper kommt demnach die Formel zu:

$C_6H_5.NH.CO.NC_{11}H_{12}(NO_2)NO$.

Acetylnitrocytisin, $[C_{11}H_{12}(NO_2)NO]:N.COCH_3$.

Die freie Nitrobase wird mit Essigsäureanhydrid in solcher Menge versetzt, dass beim Erwärmen klare Lösung eintritt. Nach kurzem Kochen wird das überschüssige Anhydrid durch öfteres Abdampfen mit Alkohol zerstört. Aus Alkohol krystallisirt dann in lanzettförmigen Gebilden ein Körper aus, welcher bei 223–225° schmilzt.

0.1432 g Sbst.: 19 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O(NO_2)(C_2H_3O)$. Ber. N 15.16. Gef. N 15.27.

Der Körper ist in Wasser und Säuren löslich.

Auch durch Nitriren des Acetylcytisins kann man zum Acetylnitrocytisin gelangen. Löst man Acetylcytisin in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 und erwärmt, so tritt, ähnlich wie bei der Darstellung des Nitronitrosokörpers, bald stürmische Reaction ein. Man mildert dieselbe durch Wasserkühlung und verjagt, unter öfterem Wasserzusatz, die freie Säure bei niedriger Temperatur. Es hinterbleibt eine ölige Masse, die auf Zusatz von Ammoniak oder Soda krystallinisch wird und sich aus Wasser umkrystallisiren lässt. Die Ausbeute ist gering.

0.2107 g Sbst.: 0.4317 g CO_2 , 0.1051 g H_2O . — 0.1640 g Sbst.: 21.89 ccm N (17.5°, 749.5 mm).

$C_{13}H_{15}O_4N_3$. Ber. C 56.31, H 5.41, N 15.16.

Gef. » 55.87, » 5.54, » 15.82.

Der Schmelzpunkt lag trotz mehrfachen Umkrystallisirens und der stimmenden Analysenzahlen bei 192–195°, während er bei der ersten Darstellungsweise 30° höher beobachtet wurde. Offenbar findet dieser Umstand seine Erklärung darin, dass durch die überaus heftige Einwirkung der starken Salpetersäure allerlei Nebenproducte gebildet werden, welche durch Umkrystallisation nur schwer zu entfernen sind. Dass aber in der That nichts anderes als Nitroacetylcytisin vorlag, geht nicht nur aus den analytischen Werthen hervor, sondern auch

aus dem Verhalten gegen siedende Salzsäure, wobei unter Abspaltung der Acetylgruppe Nitrocytisin gebildet wird. Letzteres wurde in Form der Nitronitrosoverbindung identifiziert.

Amidocyctisin.

Löst man das Nitronitrosocyctisin in wenig rauchender Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 und trägt Zinngranalien ein, so tritt bald eine stürmische Reaction ein. Beim Verdünnen mit Wasser fällt kein Niederschlag aus, ein Beweis dafür, dass das ganze Ausgangsmaterial verändert worden ist. Scheidet sich während der Reduction ein Niederschlag (Zinndoppelsalz) aus, so kann derselbe durch Zusatz von Wasser leicht wieder in Lösung gebracht werden. Aus der wässrigen Lösung wird das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig entfernt. Das Filtrat wird vorsichtig zur Trockne gebracht und hinterlässt dabei einen krystallisirten Rückstand. Sollte derselbe durch harzige Beimengungen verunreinigt sein, so lassen sich dieselben durch Anreihen mit Alkohol entfernen. Der Körper ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich und kann daher in der Weise gereinigt werden, dass man ihn aus der wässrigen Lösung mit Alkohol ausfällt. Die Krystalle erwiesen sich als vierseitige derbe Säulen, die an den Enden einwärts gezähnt sind. Der Zersetzung unterliegt die Substanz erst bei 305°. Bei 100° getrocknet, wurde der Körper analysirt und ergab folgende Resultate:

0.2038g Subst.: 0.3588g CO₂, 0.1187g H₂O. — 0.1815g Subst.: 0.1822g AgCl. — 0.1414g, 18 ccm N (20°, 764 mm).

C₁₁H₁₃(NH₂)N₂O · 2HCl. Ber. C 47.48, H 6.11, N 15.10, Cl 25.53.

Gef. » 48.01, » 6.47, » 14.63, » 24.96.

Die Analyse weist also darauf hin, dass bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure die Nitrosogruppe abgespalten und die Nitrogruppe reducirt worden ist, das Product demnach als Chlorhydrat des Amidocyctisins, C₁₁H₁₃N₂O(NH₂) · 2HCl, aufzufassen ist. Versetzt man das Chlorhydrat mit wenig starker Kalilauge, so scheidet sich die Base ab. Man kann sie durch Ausschütteln mit Chloroform isoliren, jedoch ist sie nur in Form eines zähen Oeles zu erhalten, welches wir nicht analysirt haben.

Verschiedene orientirende Versuche, welche mit dem Amidocyctisin resp. dessen Chlorhydrat au-geführt wurden, fielen negativ aus. Nimmt man an, dass im Cytisin ein hydrirter Chinolincomplex vorhanden ist, so hätte das Amidocyctisin die Reaction eines substituirten Ortho-, Meta- oder Para-Phenylendiamins zeigen können. Doch giebt die Substanz keinerlei Farbenreaction, welche zu einem derartigen Schlusse berechtigte. In der Erwartung, vom Amidocyctisin ausgehend zu einem Oxycytisin zu gelangen, wurde die Base mit salpetriger Säure behandelt. Dass hierbei Diazotirung eintritt, geht aus

dem Verhalten der Lösung gegen R-Salz hervor, wobei Farbstoffbildung entsteht. Nach dem Kochen der Lösung liess sich jedoch ein charakterisiertes Product in keiner Weise isoliren. Da die Vermuthung nicht ferne lag, dass die neben der Amidogruppe vorhandene Imidogruppe bei der Diazotirung und dem darauf folgenden Umkochen störend eingewirkt habe, so habe wir die Wirkung derselben auszuschliessen gesucht, indem das Imidwasserstoffatom durch Acetyl substituirt wurde. Da bei der Acetylrung von Amidocytisin der Eintritt von zwei Acetylresten vorherzusehen war, so wurde das Nitroacetylcytisin der Reduction unterworfen.

Amidoacetylcytisin, $[C_{11}H_{12}(NH_2)NO]:N.COCH_3$.

Damit die Abspaltung der Acetylgruppe vermieden wird, muss die Reaction sehr vorsichtig geleitet werden. Das Nitroacetylcytisin wird mit so viel Salzsäure vom spec. Gew. 1.1 übergossen, dass in der Kälte Lösung eintritt. Darauf wurde Zinufolie eingetragen, wobei die Flüssigkeit, zur Vermeidung von Erwärmung, mit Wasser gekühlt werden muss. Ein sich bei zu concentrirten Lösungen ausscheidendes Zinndoppelsalz wird durch Zusatz von etwas Salzsäure leicht wieder gelöst. Allmählich entfärbt sich die aufangs intensiv gelbe Flüssigkeit; völlige Farblosigkeit zeigt das Ende der Reaction an. Die Lösung wird filtrirt, alkalisch gemacht (mit überschüssigem Alkali, um das ausfallende Zinn wieder in Lösung zu bringen) und mit Chloroform ausgeschüttelt. Dasselbe hinterlässt beim Verdunsten einen weissen Körper. Man kann diese Substanz dadurch am besten rein erhalten, dass man sie aus der eingeengten Chloroformlösung mit Ligroin ausfällt. Der Körper schmilzt bei 242—245°. Bei 105° getrocknet ergiebt die Substanz folgende Analysen-Werthe:

0.1847 g Sbst.: 0.4246 g CO_2 . 0.1152 g H_2O . — 0.1630 g Sbst.: 25 ccm 20.0°, 767 mm).

$C_{13}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 63.16, H 6.88, N 17.00.
Gef. » 62.20, » 6.93, » 17.70.

Dem Körper kommt also die Formel $C_{11}H_{12}N_2O(NH_2)(C_2H_3O)$ zu. Die wässrige Lösung des Acetylamidocytisins reagirt neutral. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung kein Doppelsalz. Es gelingt durch Kochen mit Salzsäure, die Acetylgruppe abzuspalten und das Amidocytisinchlorhydrat zu erhalten. Lässt man die berechnete Menge Natriumnitrit zu einer gut gekühlten, salzsauren Lösung von Acetylamidocytisin fliessen, so kann man durch Kuppeln mit R-Salz eine schöne dunkelrothe Farbstofflösung erhalten, welche beweist, dass eine Diazotirung eingetreten ist. Versuche, die Diazolösung umzukochen, verliefen in saurer Lösung insofern resultatlos, als überhaupt keine Stickstoffentwicklung wahrgenommen werden

konnte. Dieselbe tritt in alkalischer Lösung zwar auf, ohne dass es jedoch möglich war, ein charakterisierbares Produkt zu fassen.

Reduction des Cytisins mit Jodwasserstoffsäure.

Lammers¹⁾ giebt an, dass Cytisin von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 180—190° nicht angegriffen werde. Diese Angabe können wir bestätigen. Behandelt man jedoch das Alkaloid mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Einschmelzrohr bei einer Temperatur von über 200°, so entsteht, wie wir beobachtet haben, ein neuer Körper, der ein Aufspaltungsproduct des Cytisins ist.

Etwa 40 Röhren, beschickt mit je 1 g Alkaloid, ½ g rothem Phosphor und 5 cem Jodwasserstoff (1.7 spec. Gewicht) wurden 3—4 Stdn. auf 225° erhitzt. Dieselben enthielten nach der Digestion eine klare, gelbe Flüssigkeit, in welcher zumeist ein Brei von gelblichweissen Krystallen, bestehend aus Phosphoniumjodid, zu beobachten war. Das Reactionsproduct riecht petroleumartig; ein Rohr zeigte auch eine deutlich wahrnehmbare Oelschicht. Es wurde daher — der Inhalt mehrerer Röhren wurde zusammen verarbeitet — nach dem Verdünnen mit Wasser zunächst mit Dampf destillirt, wobei jedoch nur wenige Tropfen eines petroleumähnlichen Kohlenwasserstoffes gewonnen wurden, der nicht näher untersucht werden konnte. Die stark saure Flüssigkeit wurde hierauf ausgeäthert: beim Verdunsten hinterliess der Aether einen wohlkrystallisirten Körper. Dieselbe Substanz wurde auch erhalten, als man nun die saure Flüssigkeit alkalisch machte und wiederum mit Aether extrahirte. In der so gewonnenen Ausschüttelung war nebenher eine geringe Menge einer cominartig riechenden Substanz vorhanden, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht beseitigt werden konnte. Der neue Körper löst sich darin in der Siedehitze leicht auf und kommt beim Erkalten in prachtvollen Nadeln heraus, welche bei 182° erweichen und bei 187° durchgeschmolzen sind.

Die beiden Analysenreihen wurden mit zwei verschiedenen Präparaten ausgeführt, nachdem letztere zuvor bei 80° getrocknet waren.

0.1618 g Sbst.: 0.4486 g CO₂, 0.0994 g H₂O. — 0.1582 g Sbst.: 0.4408 g CO₂, 0.0932 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 10.6 cem N (19.0°, 766.5 mm). — 0.1340 g Sbst.: 10.01 cem N (14.7°, 758 mm).

C₁₁H₁₁ON. Ber. C 76.30, H 6.35, N 8.09.
Gef. » 76.23, 75.90, » 6.82, 6.54, » 8.16, 8.64.

Diese Werthe stimmen am besten auf die Formel C₁₁H₁₁NO; ein um zwei Wasserstoffatome reicherer Körper (C₁₁H₁₃NO; C 75.4,

¹⁾ Arch. d. Pharm. 235, 374 [1897].

H 7.4, N 8.0) könnte freilich auch in Frage kommen, doch sprechen die zu niedrigen Analysenwerthe des Wasserstoffes dagegen. Aus der alkalischen, mit Aether ausgeschüttelten Lösung geht beim Destilliren nur Ammoniak, kein Methylamin oder irgend eine andere Base über. Die vorgelegte Salzsäure hinterliess einen Salzurückstand, dessen Chlorgehalt genau auf Chlorammonium stimmte. Auch das daraus hergestellte Platindoppelsalz erwies sich als reiner Platinsalmiak. Der neue Körper ist demnach wahrscheinlich gemäss folgender Gleichung:



entstanden. Die Ausbeute ist gering; die Röhren enthalten starken Druck, und es scheint, als ob die Hauptmenge des Körpers durch eine weitergehende Wirkung der Jodwasserstoffsäure zerstört wird.

Die neue Verbindung ist eine schwache Base. In verdünnten Säuren ist sie beinahe unlöslich, während man sie in concentrirter Salzsäure lösen und mit Wasser daraus wieder ausfällen kann. Mit starker Kalilauge gekocht, bis fast alles Wasser verdampft und nur noch geschmolzenes Kali vorhanden war, veränderte sich der Körper nicht.

Mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme behandelt, scheint der Körper nitriert zu werden. Es fällt nämlich auf Zusatz von Wasser ein gelber harziger Körper aus, der das Aussehen eines Nitroproductes hat.

Die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure lässt sich fast bis zum Sieden erhitzen, ohne dass eine Zersetzung eintritt; auf Wasserzusatz fällt die Substanz unverändert aus.

Methylendicytisin.

Das bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cytisin entstehende Product gab im Anfang Analysenwerthe, welche auf einen Körper mit 12 Kohlenstoffatomen hindeuteten. Da es nicht ausgeschlossen war, dass sich bei der Reaction Formaldehyd bildet, welcher mit unangegriffenem Alkaloïd sich zu einer derartigen Verbindung hätte vereinigen können, so wurde die Einwirkung von Formaldehyd auf Cytisin näher studirt.

Wenn man auf 1 g Cytisin, gelöst in 5–10 ccin Wasser, 5 Tropfen einer 40-procentigen Formaldehydlösung zufügt und nach 48-stündigem Stehen mit Chloroform ausschüttelt, erstarrt der Rückstand ähnlich wie Cytisin, doch zeigte er einen höheren Schmelzpunkt als dieses. Der Körper ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich; aus sehr concentrirter wässriger Lösung krystallisirt er in mikroskopischen Gebilden. Vorzüglich lässt er sich aus Toluol umkrystallisiren; er schmilzt bei 212° ohne Zersetzung.

0.185 g Sbst.: 0.4811 g CO₂, 0.1219 g H₂O. — 0.1711 g Sbst.: 27 ccm N (21°, 750 mm).

C₂₃H₂₈O₂N₄. Ber. C 70.40, H 7.14, N 14.28.
Gef. » 71.02, » 7.30, » 14.50.

Der Körper ist demnach durch Condensation von 1 Molekül Formaldehyd mit 2 Molekülen Cytisin entstanden und besitzt die Formel:



94. Julius Schmidt: Ueber die beiden stereoisomeren symmetrischen Diphenyldinitroäthylene (Dinitrostilbene, 'Tolandinitrite').

[Mittheilung aus dem chem.-technolog. Laboratorium der kgl. technischen Hochschule in Stuttgart.]

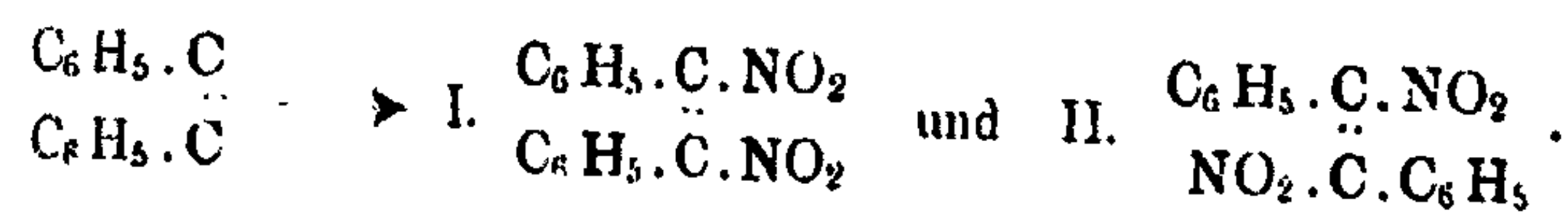
Eingeg. am 18. Febr. 1901: mitgeth. in d. Sitzung von Ern. W. Marckwald.)

Während Nitroproducte der gesättigten Fettkörper vielfach dargestellt worden sind, ist über nitrierte ungesättigte Verbindungen der aliphatischen Reihe nur wenig bekannt¹⁾.

Gelegentlich der Untersuchungen über Addition von Stickstoffperoxyd und Stickstoffsessquioxyd an Acetylderivate konnte ich verschiedene Nitroolefine gewinnen.

Ich werde darüber an anderer Stelle ausführlich berichten und will mich in dieser Mittheilung auf die Beschreibung der beiden Diphenyldinitroäthylene beschränken.

Man erhält dieselben durch Einleiten der rothen Gase, welche sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger Säure bilden, in die ätherische Lösung von Tolan. Dabei geht also, unter zweimaliger Addition von Stickstoffdioxyd, die dreifache Kohlenstoffbindung in die doppelte über:



Es liegt hier ein neues Beispiel vor für die bekannte Isomerie, welche die zweifach symmetrisch substituirten Aethylenderivate zeigen.

¹⁾ Man vergleiche: Haitinger, Ann. d. Chem. 143, 366; Monatsh. f. Chem. 2, 286; R. Hoch, Journ. f. prakt. Chem. [2] 6, 95 [1873]; Biltz, diese Berichte 30, 1209 [1897]; R. Scholl, diese Berichte 31, 650, 651 [1898]; Biltz und Kedesky, ebenda 33, 2190 [1900]; L. Bouveault und Wahl, Compt. rend. d. l'Acad. des sciences 131, 687 [1900].

Demzufolge sind die beiden Isomeren in Analogie mit den beiden Tolandichloriden¹⁾ als α - und β -Diphenyldinitroäthylen (α - und β -Dinitrostilben²⁾, α - und β -Tolandinitrit) zu bezeichnen.

Das hochschmelzende α -Diphenyldinitroäthylen vom Schmelzpunkt 186–187° ist in den meisten Lösungsmitteln schwerer löslich, als die niedrig schmelzende β -Verbindung vom Schmp. 105–107°.

Es krystallisiert infolge dessen bei der Darstellung direct aus der mit salpetriger Säure gesättigten Aetherlösung aus, während die β -Verbindung erst nach Eindunsten der ätherischen Mutterlauge zu isoliren ist.

Beide Verbindungen sind auch insofern von Interesse, als in ihnen die ersten Repräsentanten von Dinitroolefinen der allgemeinen Formel $R.(NO_2)C:C(NO_2)R$ vorliegen, welche neben der Nitrogruppe keinen weiteren anorganischen Substituenten enthalten³⁾.

Die Stammsubstanz dieser Verbindungen, das symmetrische Dinitroäthylen⁴⁾, $\text{NO}_2 > \text{C} : \text{C} < \text{NO}_2$, hoffe ich durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Acetylen zu erhalten. Diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange.

Im chemischen Verhalten sind sich die beiden Diphenyldinitroäthylene ziemlich ähnlich. Eine sichere Entscheidung darüber, welchem der beiden Isomeren die Formel I und welchem die Formel II zukommt, konnte ich deshalb bis jetzt nicht treffen.

Die niedrig schmelzende β -Verbindung zersetzt sich aber leichter, nämlich schon bei ca. 160°, als die höher schmelzende α -Verbindung.

Diese Thatsache macht es wahrscheinlich, dass in der β -Verbindung die unbegünstigte Configuration von der Formel I, in der α -Verbindung die begünstigte Configuration von der Formel II vorliegt.

Die verhältnissmässig geringe Beständigkeit des β -Diphenyldinitroäthylens liess von Versuchen, die beiden Isomeren durch Erhitzen für sich oder durch Erhitzen mit Lösungsmitteln in einander umzuwandeln,

¹⁾ Zinin, diese Berichte 4, 288 [1871]; Limpricht und Schwanert, ebenda 379; Liebermann und Homeyer, diese Berichte 12, 1971 [1879]; Haubart, ebenda 15, 898 [1882]; Onutrowicz, ebenda 17, 833 [1884]; Lachowicz, ebenda 17, 1165; Blank, Ann. d. Chem. 148, 20.

²⁾ Da bereits zwei isomere, in der Phenylgruppe substituirte Dinitrostilbene bekannt sind, könnte die Bezeichnung α - und β -Dinitrostilben zu Verwechslungen führen. Ich halte sie deshalb für unzweckmässig und werde sie nicht anwenden.

³⁾ Halogenhaltige Dinitroäthylene sind bereits bekannt. So z. B. ist das Dinitrodijodäthylen vor kurzem von H. Biltz beschrieben worden (diese Berichte 35, 2194 [1900]).

⁴⁾ Die Theorie lässt zwei Isomere vorhersehen.

wenig Erfolg erwarten. Mit Rücksicht auf die Kostbarkeit des Materials unterblieben deshalb vorerst derartige Versuche.

Von dem chemischen Verhalten der Isomeren wäre noch Folgendes hervorzuheben:

Die beiden Diphenyldinitroäthylene liefern bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure und darauf folgendem Eindampfen der aus der Reactionsflüssigkeit isolirten Base mit Salzsäure das Chlorhydrat des $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetra-phenylpiperazins¹⁾.

Experimentelles.

Darstellung der beiden Diphenyldinitroäthylene.

In die Lösung von 3 g Tolan in 30 ccm gewöhnlichem Aether leitet man in ziemlich raschem Strome die nicht getrockneten Gase ein, welche sich beim Erwärmen von concentrirter Salpetersäure mit arseniger Säure bilden. Die Gase werden absorbirt, und es scheiden sich aus der grünen Flüssigkeit allmählich Krystalle ab. Sollte die Temperatur über 20° steigen, so wird zweckmässig mit Eis gekühlt.

Wenn keine nitrosen Gase mehr absorbirt werden, unterbricht man das Einleiten und lässt dann die Flüssigkeit unter Kühlung mit laufendem Wasser (zur Winterzeit im Freien) stehen.

Nach längstens zwölf Stunden ist die Abscheidung des α -Diphenyldinitroäthylens beendigt.

Die Ausbeute an demselben betrug bei verschiedenen Versuchen 0,9–1,4 g.

Das Filtrat²⁾ von der α -Verbindung wird an einem kühlen Orte³⁾ der freien Verdunstung ausgesetzt.

Es hinterbleibt die β -Verbindung in gelben Krystalldrusen (Ausbeute ca. 1 g). Dieselben sind meist eingebettet in einem rothgelben Oel, von dem sie durch Abpressen und Waschen mit wenig Aether leicht befreit werden können. Auch Essigsäure bildet sich während der Verdunstung der Flüssigkeit zufolge der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Diäthyläther.

Symmetrisches α -Diphenyldinitroäthylen.

Die Verbindung wird nach der eben beschriebenen Methode meist in hellgelben Prismen erhalten, die nach dem Waschen mit Aether analysenrein sind.

¹⁾ Man vergleiche darüber die übernächste Abhandlung.

²⁾ Man filtrirt durch Tuch unter Anwendung der Saugpumpe.

³⁾ Wenn die Temperatur über +12° steigt, so tritt leicht stürmische Zersetzung ein zufolge der Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und dem Diäthyläther.

Bisweilen aber sind dieselben mit geringen Mengen rother Nadeln¹⁾ durchsetzt, von denen sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden können.

Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten das α -Diphenyldinitroäthylen in glänzenden, hellgelben Nadeln und Prismen ab, die oft zu federförmigen Aggregaten zusammengelagert sind.

Sie schmelzen bei 186–187° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

0.1400 g Sbst.: 0.3200 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.1590 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 737 mm) — 0.4580 g bewirkten beim Auflösen in 15.40 g Benzol eine Gefrierpunktniedrigung von 0.56°.

C₁₄H₁₀O₄N₂. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37, Mol.-Gew. 270.
Gef. » 62.34, » 3.86, » 10.27, » 266.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol und Aether. leichter löslich in Benzol, Aceton und Chloroform und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Beim Erwärmen derselben mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure und Uebersättigen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Alkali treten keine charakteristischen Färbungen auf.

Kaltes Alkali und kalte concentrirte Schwefelsäure lösen die Nitroverbindung nicht auf; dagegen erhält man beim Erwärmen derselben mit concentrirter Schwefelsäure eine rein gelbe Lösung.

α -Diphenyldinitroäthylen addirt trotz der Doppelbindung kein Brom. Lässt man eine Lösung desselben in Chloroform längere Zeit mit Brom stehen oder erwärmt man sie mit demselben auf dem Wasserbade, so findet keine Bromaufnahme statt, und die Nitroverbindung kann nach dem Verdunsten des Chloroforms unverändert zurückgewonnen werden.

Diese auffallende Indifferenz dürfte auf die Anhäufung von stark negativen Substituenten im Molekül des Diphenyldinitroäthylens zurückzuführen sein.

H. Biltz²⁾ hat ähnliche Erscheinungen bei phenylirten und halogenirten Aethylderivaten bereits beobachtet: Tetraphenyläthylen bildet kein Bromadditionsproduct, und bei den stark mit Halogen beladenen Substanzen, wie dem Phenyltrichloräthylen, gelingt die Lösung der Doppelbindung unter Aufnahme zweier weiteren Halogenatome nur schwierig.

¹⁾ Dieselben sind auch in heissem Alkohol sehr schwer löslich und schmelzen bei 235–236° zu einer tief dunkelrothen Flüssigkeit. Sie wurden vorerst nicht weiter untersucht.

²⁾ Ann. d. Chem. 296, 231, 263 [1897].

Symmetrisches β -Diphenyldinitroäthylen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung in gelben (dunkler gelb als die α -Verbindung), glänzenden Pyramiden erhalten. Dieselben schmelzen bei $105-107^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit. Bei weiterem Erhitzen derselben tritt von ca. 150° ab Zersetzung ein, erkennbar an der lebhaften Gasentwicklung.

0.1444 g Sbst.: 0.3282 g CO_2 , 0.0516 g H_2O . — 0.2248 g Sbst.: 20.2 ccm N (7° , 732 mm). — 0.3516 g bewirkten beim Auflösen in 15.50 g Benzol eine Gefrierpunktniedrigung von 0.44° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37, Mol.-Gew. 270.
Gef. » 61.99, » 3.97, » 10.49, » 258.

Das β -Diphenyldinitroäthylen ist in den üblichen Lösungsmitteln viel leichter löslich als die α -Verbindung. Es wird von kaltem Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol und Aether leicht, von Benzol, Chloroform und Aceton spielend aufgenommen.

Beim Behandeln desselben mit Alkali, mit concentrirter Schwefelsäure, sowie mit concentrirter Schwefelsäure und Phenol treten die gleichen Erscheinungen auf, wie sie beim α -Isomeren geschildert wurden.

Auch ist es wie dieses unfähig, Brom zu addiren.

95. Julius Schmidt: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Stilben und über das symmetrische Diphenyldinitroäthan (Stilbendinitrit).

[Mith. aus d. chem.-technol. Laborat. d. Kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.]
Eingeg. am 18. Februar 1901; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Styrol und die hierbei stattfindende Bildung von Phenylnitroäthylen ist seit längerer Zeit bekannt¹⁾, wenn auch der Mechanismus der hierbei stattfindenden Reactionen nur oberflächlich studirt ist.

Da mir das Studium des Diphenyldinitroäthans aus verschiedenen Gründen wünschenswerth erschien²⁾, suchte ich diese Verbindung zu gewinnen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Stilben.

Ueber diese Reaction liegt bereits eine Angabe von Angeli³⁾ vor, die ich jedoch nicht bestätigen kann.

Leitet man in die ätherische Lösung von Stilben die rothbraunen Gase ein, welche sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit arseniger

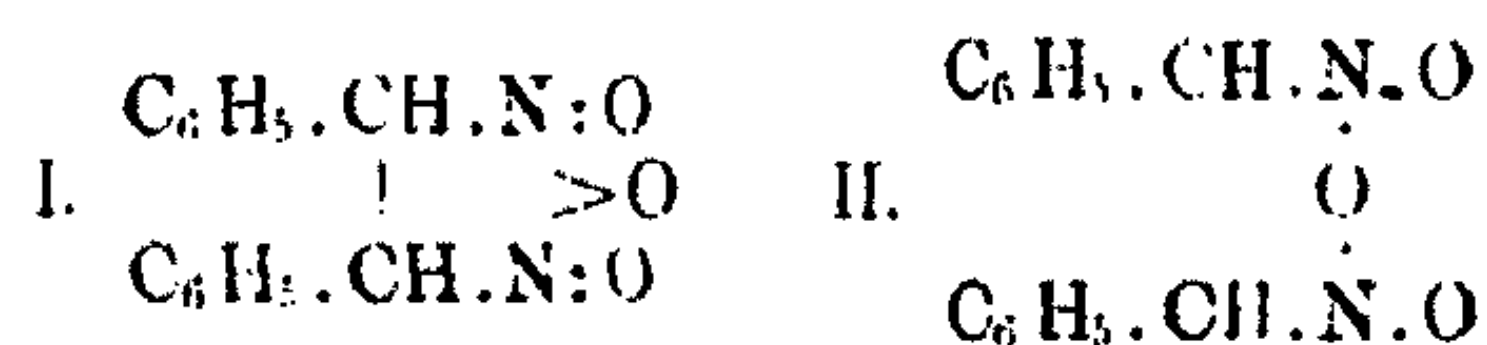
¹⁾ Prieb's, Ann. d. Chem. 225, 319 [1884]; Sommer, diese Berichte 28, 1328, [1895].

²⁾ Man vergl. die folgende Abhandlung.

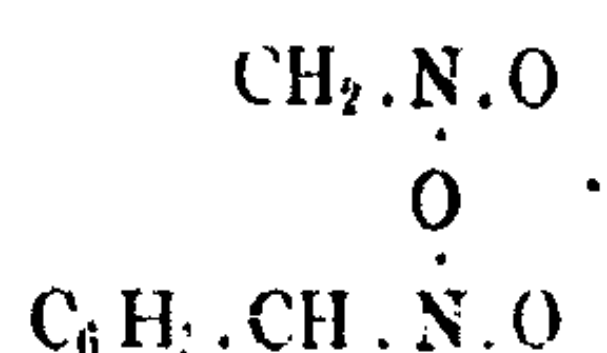
³⁾ Diese Berichte 26, Ref. 597 [1893].

Säure entwickeln, so scheiden sich in reichlicher Menge weisse Krystalle ab, welche bei 195—197° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_2O_3$ zeigen.

Die Verbindung ist entstanden durch Addition von Stickstofftrioxyd an Stilben, demnach als Stilbennitrosit zu bezeichnen, und ihre Constitution kann einer von den beiden Formeln entsprechen:



Formel II mit der peroxyartigen Bindung der Sauerstoffatome ist die wahrscheinlichere. Sie ist derjenigen analog, welche Angeli¹⁾ für das α -Styrolnitrosit.



aufgestellt hat.

Von den Umwandlungen des Stilbennitrosites ist diejenige hervorzuheben, welche es beim Kochen mit Eisessig erleidet.

Ein Theil des Nitrosits zerfällt dabei unter Abgabe von Stickstofftrioxyd, und dieses führt den Rest des Nitrosits in *symm.* Diphenyldinitroäthan²⁾ (Schmp. 235—236° unter Zersetzung) über.



Von den chemischen Umwandlungen des *symm.* Diphenyldinitroäthans, die ich noch nicht erschöpfend studirt habe, sei nur die folgende angeführt:

Die Verbindung liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure und darauffolgendem Eindampfen der aus der Reactionsflüssigkeit isolirten Base mit Salzsäure das Chlorhydrat des $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylpiperazins³⁾.

Experimentelles.

Darstellung des Stilbennitrosites. In die gut gekühlte Lösung von 5 g Stilben in 150 ccm Aether leitet man bis zur Sättigung die Gase ein, welche sich beim Erwärmen von Salpetersäure mit

¹⁾ Gazz. chim. 23, II. 124 [1894].

²⁾ Da dasselbe zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, lässt die Theorie 4 Isomere vorhersehen.

³⁾ Siehe die folgende Abhandlung.

arseniger Säure entwickeln. Sofort scheidet sich das Nitrosit in weissen Krystallen ab. Nach zweistündigem Stehen der Flüssigkeit wird das Krystallmehl (durch Tuch) abfiltrirt, gut mit Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet, während man das Filtrat an einem kühlen Orte verdunsten lässt.

Die so erhaltene Verbindung (3.2 g) ist analysenrein und schmilzt von 160° ab erweichend, bei 195—197° unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden¹⁾.

0.1452 g Sbst.: 0.3491 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1960 g Sbst.: 18.7 ccm N (10. 738 mm).

C₁₄H₁₂O₃N₂. Ber. C 65.63, H 4.69, N 10.94.
Gef. » 65.57, » 4.77, » 11.10.

Das Stilbennitrosit löst sich in der Kälte sehr schwer in Aether, Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Benzol und Chloroform. Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln wird es verändert.

Es zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, indem es beim Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine grüne Verbindung liefert, die sich in Wasser mit rother, in Alkali mit intensiv blauer Farbe löst.

Beim Erhitzen des Nitrosites für sich tritt Entwicklung von salpetriger Säure ein, und gleichzeitig macht sich der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar.

Aus dem ätherischen Filtrat vom Stilbennitrosit scheiden sich beim Verdunsten ca. 0.8 g Diphenyldinitroäthan ab. Besser lässt sich dasselbe gewinnen bei der

Zersetzung des Stilbennitrosits durch Kochen mit Eisessig.

2.7 g Stilbennitrosit wurden mit 60 ccm Eisessig so lange rückfliessend gekocht, bis Alles gelöst war (etwa 10 Minuten).

Es entwickelte sich salpetrige Säure, erkennbar am Geruch, an der rothbraunen Farbe der Gase und der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier.

Aus der heissen Eisessiglösung krystallisirten beim Erkalten 1.2 g α -Diphenyldinitroäthan in prächtigen weissen Nadeln.

E. A. Angeli giebt an (diese Berichte 26, Ref. 597 [1893]), aus Stilben und salpetriger Säure ein krystallisirtes Additionsproduct vom Schmp. 132° erhalten zu haben. Ich habe ein solches nicht beobachten können. Einmal erhielt ich, bei sofortigem Abfiltriren, ein Nitrosit, das nach vorhergehendem Erweichen bei ca. 180° unter Zersetzung schmolz; aus dem Filtrat von diesem schied sich nach einiger Zeit oben genanntes Nitrosit vom Zersetzungspunkt 195—197° ab. Es ist möglich, dass hier zwei isomere Verbindungen vorliegen, doch kann der geringe Unterschied in den unscharfen Schmelzpunkten kaum als genügende Stütze für eine derartige Annahme gelten.¹⁾

Das Filtrat von denselben wurde mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt. Die Flüssigkeit trübte sich milchig, während sich an den Wänden des Gefässes eine geringe Menge von Krystallen ansetzte. Dieselben schmolzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 145–146° und wurden vorläufig nicht weiter untersucht.

Die Trübung der Flüssigkeit rührte von Benzaldehyd her. Durch Schütteln mit Phenylhydrazin konnten 0.4 g Benzylidenphenylhydrazon isolirt werden.

*Symm. α-Diphenyldinitroäthan.*¹

Das α-Diphenyldinitroäthan krystallisirt aus heissem Eisessig in seidenglänzenden, weissen Nadeln, die bei 235–236° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0.1204 g Sbst.: 0.2734 g CO₂, 0.0502 g H₂O. – 0.1301 g Sbst.: 11.5 ccm N (10°, 757 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₂. Ber. C 61.71, H 4.41, N 10.29.

Gef. » 61.93, » 4.63, » 10.22.

Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Eisessig, Aether, Aethyl-, Methyl-, Amyl-Alkohol und Essigester, etwas leichter löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aceton.

Die Lösungen in Eisessig und in Alkohol, welche ursprünglich farblos oder nur schwach gelb sind, nehmen beim Erhitzen allmählich eine intensiv gelbe Farbe an. Vielleicht vollzieht sich beim Kochen eine Isomerisation des Diphenyldinitroäthans ähnlich derjenigen, wie sie Hantzsch und Schultze¹⁾ beim Phenylnitromethan nachgewiesen haben. Versuche, um dies festzustellen, sind bereits im Gange.

In kalter Kalilauge ist die Verbindung unlöslich. Bei schwachem Erwärmen mit Kalilauge erhält man eine gelb gefärbte Lösung. bei Steigerung der Temperatur tritt Zersetzung ein, und es macht sich der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar.

Beim Erwärmen der Substanz mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkelbraune Flüssigkeit. Giesst man dieselbe nach dem Verdünnen mit Wasser in überschüssiges Alkali, so erhält man eine violette bis braune Lösung.

¹⁾ Diese Berichte 29, 693, 2211 [1896].

96. Julius Schmidt: Synthese des $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylpiperazins.

[Vorläufige Mittheilung.]

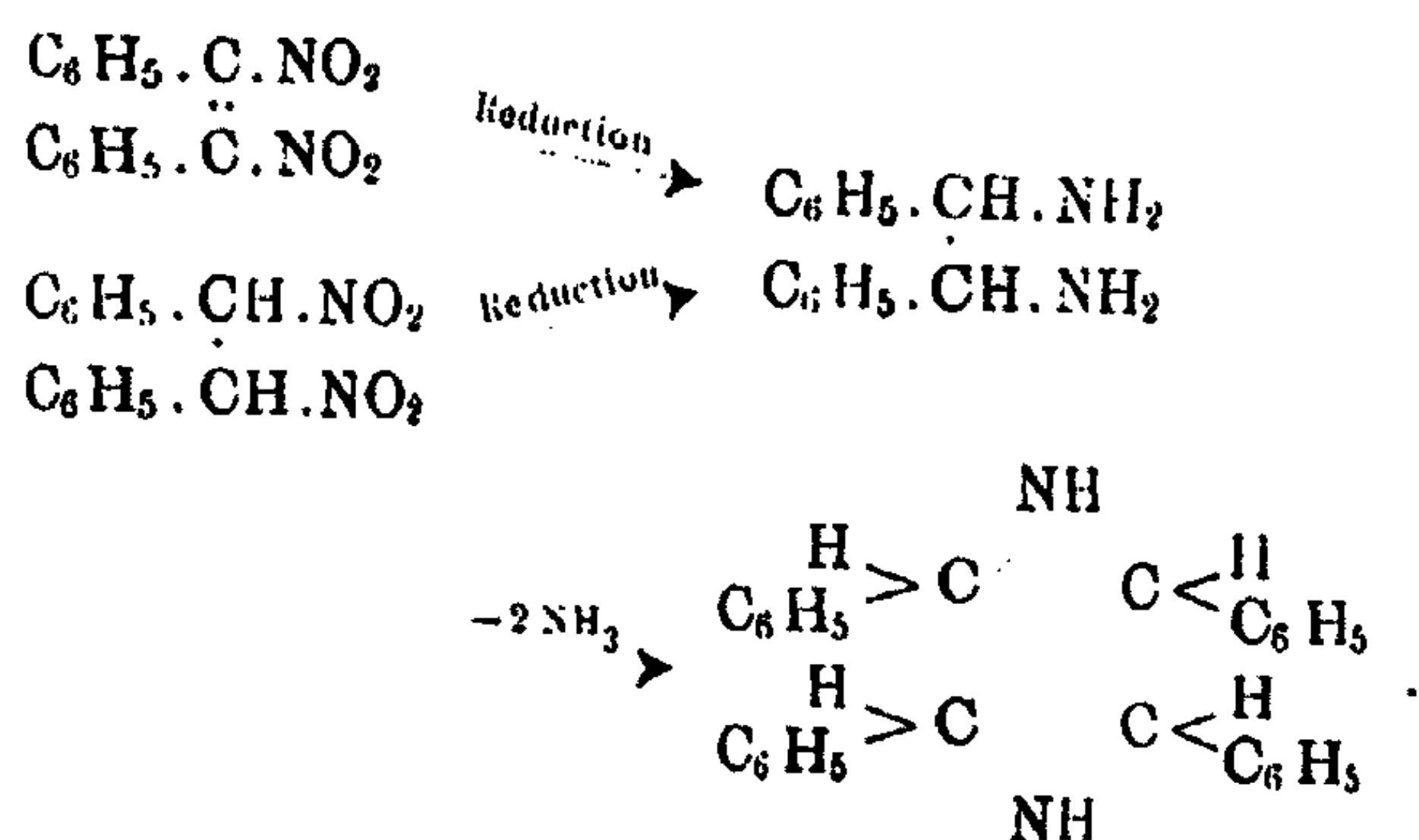
(Aus dem chem.-technol. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule in Stuttgart.)
(Eing. am 18. Februar 1901; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die in den beiden vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Nitroverbindungen, *symm.* α - und β -Diphenyldinitroäthylen, sowie *symm.* Diphenyldinitroäthan, lassen sich alle in gleicher Weise in ein und dasselbe Tetraphenylpiperazin überführen:

Man reducirt die essigsäure Lösung der Nitroverbindung in der Siedehitze mit Zinkstaub und dampft die aus der Reductionsflüssigkeit abgeschiedene Base mit rauchender Salzsäure ein. Es resultirt dann, gleichgültig von welcher der Nitroverbindungen ausgegangen wurde, das Chlorhydrat des $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetraphenylpiperazins vom Schmp. 254—256°.

Ohne Zweifel beruht diese Synthese auf der intermediären Bildung der den genannten Nitroverbindungen entsprechenden Amidobase der Paraffinreihe, von der sich dann je 2 Moleküle unter Ammoniakaustritt zum Piperazinderivat condensiren. Ob die Condensation schon während der Reduction, also beim Erhitzen mit Essigsäure, oder erst bei dem darauf folgenden Eindampfen mit concentrirter Salzsäure¹⁾ vollständig zu Ende geführt wird, bleibt vorläufig unentschieden.

Die Reaction lässt sich demnach durch folgendes Schema zum Ausdruck bringen:



¹⁾ In diesem Falle würde die Synthese der Entstehung des Piperazins beim Erhitzen von Aethylendiaminchlorhydrat entsprechen (diese Berichte 21, 758 [1888]).

²⁾ Bei der isomeren α -Verbindung muss natürlich nach der Reduction des Aethylen- zum Aethan-Derivat »stereochemische Drehung« stattfinden, damit die Condensation ermöglicht wird.

Es wird also bei der Reduction auch die Aethylenbindung gelöst, das Nitroolefin geht in das entsprechende Amin der Paraffinreihe über, sodass schliesslich ein Hexahydro- und nicht ein Dihydro-Pyrazin entsteht.

Das folgt, ganz abgesehen von den Analysendaten, mit Sicherheit auch daraus, dass das Diphenyldinitroäthan dasselbe Pyrazinderivat liefert, wie es die Dinitroolefine geben.

Ich behalte mir vor, die Synthese auf ihre allgemeine Anwendbarkeit für symmetrische Dinitroderivate der Methan- und Aethylen-Reihe zu prüfen.

Experimentelles.

Die Reduction wird für das *symm.* β -Diphenyldinitroäthylen beschrieben. Sie gestaltet sich bei den anderen, oben genannten Nitroverbindungen ebenso, nur ist eventl. für die schwerer löslichen mehr Lösungsmittel zu verwenden.

5 g β -Diphenyldinitroäthylen werden in 200 ccm heisser, 70-procentiger Essigsäure gelöst; in die schwach siedende Lösung trägt man im Verlaufe von etwa 5 Stunden 15 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein. Die ursprünglich gelbe Lösung entfärbt sich.

Sie wird von überchüssigem Zinkstaub abfiltrirt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erkalten mit überschüssiger Natroulauge (bis zur vollständigen Lösung des Zinkhydroxyds) versetzt.

Der alkalischen Lösung wird die Base mit Aether entzogen. Die über Kaliumcarbonat getrocknete Aetherlösung hinterlässt beim Eindunsten ein dunkelgelbes Oel, das theilweise erstarrt. (Hinweis auf Stereoisomere!)

Der gesammte Rückstand wird mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Wenn das resultirende Chlorhydrat dunkelgelb oder braun gefärbt ist¹⁾, nimmt man es in verdünnter Salzsäure auf und dampft die Lösung nach dem Entfärben mit Thierkohle wieder ein.

Das Chlorhydrat hinterbleibt in schwach gelb gefärbten Nadeln, die nach dem Waschen mit Salzsäure rein sind. Aus demselben wird durch concentrirtes Alkali die Base als hellgelbes Oel abgeschieden. Zur genauen Identificirung wurde sie in Salze übergeführt.

Die Salze des Tetraphenylpiperazins krystallisiren im Allgemeinen gut.

Das Hydrochlorat der Base krystallisirt aus heisser, starker Salzsäure bei langsamer Abkühlung in langen, weissen Nadeln. Es ist

¹⁾ Bisweilen haften demselben auch geringe Mengen eines gelben Oeles an.

leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure, enthält kein Krystallwasser und schmilzt, indem es sich von 249° ab braun färbt, bei 254—256° zu einer schwach brannen Flüssigkeit.

0.1450 g Sbst.: 0.3849 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1463 g Sbst.: 7.0 ccm N (3°, 746 mm). — 0.1534 g Sbst.: 0.0940 g AgCl.

C₂₈H₂₈N₂Cl₂. Ber. C 72.55, H 6.05, N 6.05, Cl 15.33.
Gef. » 72.39, » 5.75, » 5.80, » 15.32.

Das Chloroplatinat ist in Wasser schwer löslich. Es krystallisiert aus der heissen, wässrigen Lösung in goldgelben, glänzenden Blättchen, die bei ca. 204° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0.2041 g Sbst.: 0.0500 g Pt.

C₂₈H₂₈N₂Cl₂Pt. Ber. Pt 24.38. Gef. Pt 24.50.

Das Chloraurat ist harzig und deshalb wenig charakteristisch.

Das Pikrat bildet gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei ca. 185—187° schmelzen.

0.1314 g Sbst.: 14.8 ccm N (8°, 751 mm).

C₄₀H₃₂O₁₄N₈. Ber. N 13.21. Gef. N 13.41.

97. Emil Fischer: Ueber einige Derivate des Helicins.

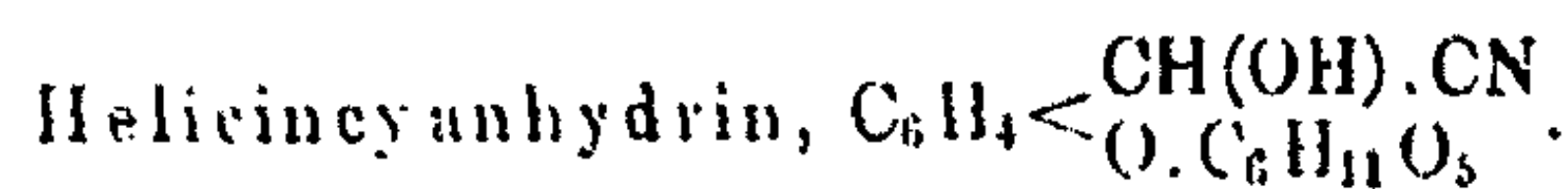
[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 25. Februar 1901.)

Um den asymmetrischen Verlauf der Synthese, welcher nach meinen Beobachtungen bei dem Aufbau kohlenstoffreicherer Säuren aus den Zuckern durch Anlagerung von Blausäure manchmal nachgewiesen werden kann¹⁾, auf einfachere Fälle zu übertragen, haben Cohen und Whiteley²⁾ viele Ester des Menthols so behandelt, dass ein asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht. Ihre Erwartung, nach Abspaltung des Menthols ein actives Product zu gewinnen, ist aber nicht in Erfüllung gegangen.

In der gleichen Absicht habe ich schon vor längerer Zeit einige Derivate des Helicins dargestellt, bin aber in Folge von experimentellen Schwierigkeiten auch nicht zum Ziele gelangt. Obgleich ich es für wahrscheinlich halte, dass es sich durch passendere Auswahl der Bedingungen erreichen lässt, so will ich doch die Beobachtungen in der unvollendeten Form mittheilen, da ich vorläufig nicht in der Lage bin, sie weiter zu verfolgen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3231 [1894]. ²⁾ Proc. chem. soc. 16, 212 [1900].



Löst man 5 g Helicin in 25 cem warmem Wasser und fügt nach raschem Abkühlen 1.2 g reine Blausäure zu, so scheidet sich zwar noch ein erheblicher Theil des Glucosids krystallinisch ab, geht aber beim kräftigen Schütteln im Laufe von 1—2 Tagen wieder in Lösung. Zur Isolirung des Cyanhydrins wird die Flüssigkeit unter möglichst geringem Druck aus einem Bade, dessen Temperatur nicht über 35° ist, bis zur Krystallisation eingedampft.

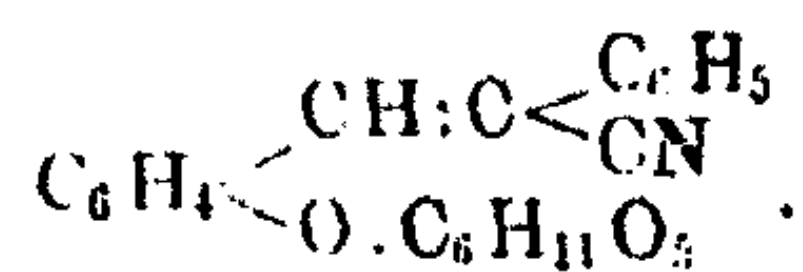
Die filtrirte Masse wird aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt, wobei aber längeres Erhitzen zu vermeiden ist. Man erhält so das Cyanhydrin in schönen, scheinbar quadratischen Tafeln, welche für die Analyse bei 110° getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug etwa die Hälfte der Theorie.

0.201 g Sbst.: 0.3981 g CO₂, 0.0994 g H₂O. — 0.2574 g Sbst.: 10.7 cem N (18°, 761 mm).

C₁₁H₁₇N O₇. Ber. C 54.0, H 5.47, N 4.50.
Gef. » 54.0, » 5.49, » 4.80.

Die Verbindung schmilzt gegen 176° (corr.) unter Zersetzung. Sie löst sich leicht in warmem Alkohol oder Wasser. Beim Kochen der Lösung erleidet sie ziemlich schnell Zersetzung in Blausäure und Helicin. In Folge dieser Unbeständigkeit ist mir bisher die Spaltung in Traubenzucker und Salicylaldehydcyanhydrin, von dem ich die active Form zu gewinnen hoffte, nicht gelungen. Sowohl beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, wie bei der Behandlung mit Emulsin fand mit der Abspaltung des Zuckers auch die Hydrolyse in Blausäure und Salicylaldehyd statt¹⁾. Ebenso erfolglos war der Versuch, das Nitril zur Säure zu verseifen.

α-Phenyl-*o*-glucocumarsäurenitril.



Die Verbindung entsteht durch Condensation des Helicins mit Benzyleyanid. 3 g des Ersteren werden in 50 cem warmem Alkohol gelöst, dann 1.4 g Benzyleyanid und 5 cem einer 10-procentigen alko-

¹⁾ In neuerer Zeit ist wiederholt auf die lähmende Wirkung hingewiesen worden, welche die Blausäure auf die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch Platin (Bredig, Anorganische Fermente, S. 65), oder auf die Gärung durch Zymase (E. Buchner, diese Berichte 31, 568 [1898]) ausübt. Es scheint mir deshalb nützlich, an dem Beispiel des Emulsins darauf aufmerksam zu machen, wie vorsichtig man bei der Generalisirung solcher Beobachtungen sein muss.

holischen Lösung von Natriumäthylat zugefügt. Nach dem Aufkochen wird vorsichtig Wasser zugesetzt, bis das Condensationsproduct krystallinisch ausfällt. Es wird abgesaugt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus heissem Weingeist umkrystallisirt, woraus es in feinen verfilzten Nadeln ausfällt. Die Menge des Rohproducts betrug 50 pCt. und die des reinen Präparats 37 pCt. der Theorie. Für die Analyse waren die wasserhaltigen Krystalle bei 108° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.1958 g Sbst.: 0.4710 g CO₂, 0.0991 g H₂O.² — 0.3045 g Sbst.: 9.6 ccm N (15°, 760 mm).

C₂₁H₂₁O₆N. Ber. C 65.70, H 5.48, N 3.66.

Gef. » 65.60, » 5.62, » 3.69.

Die Substanz schmilzt bei 175.—176° (corr.). Sie löst sich in etwa 90 Theilen kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadelchen. In heissem Alkohol und Aceton ist sie leicht löslich. Chloroform und Ligroin lösen sehr schwer.

Die Versuche, durch Aufhebung der doppelten Bindung Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu erzeugen, sind bisher gescheitert.

Ebenso erfolglos waren ähnliche Versuche mit dem von Tiemann dargestellten *o*-Glucocumaraldehyd.

98. A. Ladenburg. Eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons.

(Eingegangen am 26. Februar 1901.)

Schon seit längerer Zeit bin ich beschäftigt, eine genaue quantitative Bestimmung des Ozons aufzufinden, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass alles in dieser Beziehung bisher Geleistete nur auf sehr schwachen Füßen ruht und namentlich keinerlei Controlle gestattet. Nach vielen z. Th. vergeblichen und ziemlich mühsamen Versuchen bin ich zu der Ueberzeugung gekommen, dass die Wägung des Ozon-Sauerstoff-Gemisches wohl die zweckmässigste Grundlage für eine Ozonbestimmung abgeben müsse. Freilich ist noch in neuester Zeit behauptet worden, »dass es nicht angängig ist, ein gewisses Volumen ozonischen Sauerstoffes in einem Gasometer anzusammeln¹⁾« etc.

Allein derartige unbegründete Urtheile konnten mich von meinem Vorhaben nicht abbringen. Und ich konnte mich auch sehr bald überzeugen, dass nicht das geringste Hinderniss besteht gegen das

¹⁾ vgl. Brunck, diese Berichte 33, 1835 [1900].

Auffangen von Ozon-Sauerstoff-Gemischen über Wasser in Gasometern aus Glas oder in zur Wägung geeigneten, durch Hähne verschliessbaren Glaskugeln.

Solche Glaskugeln wurden zuerst mit reinem Sauerstoff möglichst sorgfältig gefüllt und gewogen, dann dieser theilweise durch das Ozongemisch verdrängt und wieder gewogen. Aus der Gewichts-differenz musste sich das Gewicht des von der Kugel aufgenommenen Ozons berechnen lassen. Nach einiger Ueberlegung sah ich ein, dass dies sogar in einfachster Weise möglich sei.

Werden die beiden Wägungen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck ausgeführt, was allerdings eine notwendige Bedingung ist, so bleibt, da doch nur ein gewisses, wenn auch unbekanntes Volumen Sauerstoff durch ein gleiches Volumen Ozon ersetzt wird, die Zahl der Molekeln dieselbe, und die Gewichtsveränderung entsteht nur durch den Ersatz einer gewissen Zahl von Sauerstoffmolekeln durch eine gleiche Zahl von Ozonmolekeln. Daraus folgt aber ohne weiteres, dass die Gewichts-differenz »g« sich zu dem gesuchten Gewicht des Ozons »gz« verhält wie 1 zu 3, d. h. also, dass man nur nöthig hat, jene Gewichts-differenz mit 3 zu multipliciren, um das Gewicht des in der Kugel befindlichen Ozons zu finden.

Hier ist natürlich vorausgesetzt, dass, was auch thatsächlich der Fall ist, das Molekulargewicht des Ozons festgestellt ist¹⁾. Aus dem Obigen geht aber hervor, dass jene Gewichts-differenz in einer nahen Beziehung steht zu der Molekulargrösse des Ozons oder auch zu der Atomzahl in der Ozonmolekel. Wenn »n« diese Zahl bedeutet, so hat man:

$$\frac{g}{gz} = \frac{n-2}{n} \quad \text{oder} \quad gz = \frac{n \cdot g}{n-2}.$$

War man erst mit den Ueberlegungen so weit gekommen, dass sich, ganz allgemein und unabhängig von jeder Ansicht über die Molekulargrösse des Ozons, das Gewicht desselben in einem beliebigen Ozon-Sauerstoff-Gemisch feststellen lasse, so lag es nahe, nun auch zu versuchen, das Volumen dieses Ozons zu bestimmen, um auf diese Weise zu einer Feststellung der Dichte dieses Gases zu gelangen.

Schon Soret²⁾ hat gefunden, dass Terpentinöl und Zimmtöl in ozonisirtem Sauerstoff eine bedeutende Volumverminderung hervorrufen, und er glaubt deshalb annehmen zu dürfen, dass diese Oele das Ozon vollständig absorbiren. Er hat sogar darauf eine Bestimmung des Ozonvolumens und damit eine Dichtebestimmung zu gründen versucht, fand aber so ziemlich ungleichmässige, nicht sehr befriedi-

¹⁾ vergl. Ladenburg, diese Berichte 31, 2508 und 2830 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 138, 95 [1866].

gende Resultate. Trotzdem habe ich geglaubt, in ähnlicher Weise, d. h. durch Absorption des Ozons durch Terpentinöl das Ozonvolumen bestimmen zu können, und der Versuch hat gezeigt, dass dies wirklich, und zwar verhältnissmässig leicht und genau, ausführbar ist.

Vor der Anstellung der Versuche handelt es sich aber um die Erfüllung gewisser Bedingungen, von denen die Genauigkeit der Resultate wesentlich abhängt. Zunächst braucht man einen Raum, der im Temperaturngleichgewicht steht, sodass höchstens Schwankungen von $0.1-0.3^{\circ}$ vorkommen, dann können die Versuche nur zu Zeiten vorgenommen werden, wo keine wesentlichen Barometerschwankungen stattfinden¹⁾. Ferner bedarf man einer Wage, die mit Sicherheit 0.1 mg anzeigt und eines genau justirten Gewichtssatzes. Es ist ferner nothwendig, möglichst reinen und trocknen Sauerstoff zu verwenden, und zwar muss man, da auch der von mir benutzte Sauerstoff etwa 2 pCt. Verunreinigungen enthält, denselben Sauerstoff, der zur Füllung der Kugel dient, auch zur Ozonisirung benutzen.

Der Versuch gestaltet sich nun in folgender Weise:

Glas-Kugeln, die mit gut schliessenden Hähnen versehen sind und absolutes Vacuum halten, werden durch längeres Durchleiten mit trockenem Sauerstoff gefüllt und dann gewogen. Nun wird wieder Sauerstoff durchgeleitet und wieder gewogen, und dies so oft wiederholt, bis die Wägungen höchstens um 0.0001 g differiren²⁾. Alsdann füllt man die Kugel mit dem Ozongemisch, das in einer Berthelot'schen Röhre hergestellt wird, die direct mit der Kugel verbunden ist³⁾. Die Verbindung geschieht durch Messingschrauben, welche auf die Glasröhren aufgekittet werden und einen luftdichten Verschluss gestatten. Die Kugel wird dann zum zweiten Mal gewogen. Die Gewichts-differenz ist G (s. oben). Das freie Ende der Kugel wird mit Terpentinöl (Pinen) gefüllt und in Terpentin getaucht, der Hahn geöffnet und die Kugel in das Oel gedrückt, sodass kein Gas entweichen kann, was sonst leicht geschieht, da stets etwas Ozon bereits zersetzt und schwacher Ueberdruck vorhanden ist⁴⁾.

¹⁾ Es lassen sich übrigens, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, die nothigen Correcturen anbringen, wie bei einem der späteren Versuche wirklich geschehen ist.

²⁾ Man kann auch die Kugeln zuerst luftleer pumpen und dann mit Sauerstoff füllen, was kürzere Zeit in Anspruch nimmt.

³⁾ Anfangs habe ich 10-procentiges Ozon verwendet; da aber dann bisweilen durch das Terpentinöl Entzündungen und Gasverluste herbeigeführt werden, so habe ich später nur 4—8-procentiges Ozon benutzt.

⁴⁾ Das Ozon zersetzt sich nämlich schon bei gewöhnlicher Temperatur und, wie es scheint, im Licht ziemlich rasch, worüber ich specielle Versuche anstellen werde.

Die Absorption geht dann langsam und stetig vor sich; sie kann durch gelindes Bewegen der Kugel etwas beschleunigt werden. Sobald die Flüssigkeit bis an den Hohlraum der Kugel gestiegen ist, zeigen sich starke Nebel, die schliesslich die ganze Kugel undurchsichtig machen. Mit der Zeit werden die Nebel verschluckt, und meist ist damit die Absorption beendet. Vorsichtiger ist es, die Kugel dann herauszunehmen und (bei verschlossenem Hahn) mit dem Terpentinöl durchzuschütteln und von neuem einzutauchen. Nach einiger Zeit wird die Kugel dann definitiv herausgenommen, äusserlich vollständig gereinigt und wieder gewogen. Von diesem Gewicht wird das Gewicht des mit Sauerstoff gefüllten Ballons abgezogen. Diese Gewichts-differenz sei G .

Zur Bestimmung dienen dann folgende Gleichungen:

$$\frac{g_z}{v_z} = s \cdot \frac{n}{2},$$

wo g_z und v_z Gewicht und Volumen des Ozons in dem Gemisch bedeuten und s das spezifische Gewicht des Sauerstoffs bei Temperatur und Druck des Versuches.

Ferner ist, wie schon oben erwähnt,

$$g_z = g \cdot \frac{n}{n-2}$$

und ausserdem, was wohl ohne Weiteres verständlich ist:

$$G = v_z s_1 - v_z s + v_z s \frac{n}{2},$$

worin s_1 das spezifische Gewicht des Terpentinöls bei der Temperatur der Absorption ist.

Es ist also:

$$g \frac{n}{n-2} \cdot \frac{s_1 - s + s \frac{n}{2}}{G} = s \frac{n}{2}.$$

In dieser Gleichung ist n die einzige Unbekannte. Löst man sie auf, so wird

$$n = 2 + \frac{2g \cdot s_1}{G_s - g_s}.$$

Da g im Verhältniss zu G sehr klein ist, so kann man ohne wesentlichen Fehler auch schreiben:

$$n = 2 + \frac{2g s_1}{G_s}.$$

Versuche:

- I. $g = 0.0114$, $G = 17.5673$, $s_1 = 0.8689$, $t = 13.7^\circ$, $P = 760$ mm, $n = 2.83$.
- II. $g = 0.0163$, $G = 22.5957$, $s_1 = 0.8687$, $t = 13.9^\circ$, $P = 760$ mm, $n = 2.92$.
- III. $g = 0.0074$, $G = 9.4136$, $s_1 = 0.8688$, $t_1 = 13.8^\circ$, $t_2 = 13.8^\circ$, $P_1 = 749$ mm, $P_2 = 748$ mm, $n = 3.03$.
- IV. $g = 0.0100$, $G = 11.3928$, $s_1 = 0.8691$, $t = 13.5^\circ$, $P = 744$ mm, $n = 3.14$.
- V. $g = 0.0075$, $G = 9.7304$, $s_1 = 0.8692$, $t = 13.8^\circ$, $P = 748.6$ mm, $n = 2.998$.

Daraus folgt M das Molekulargewicht des Ozons zu

I. 45.3,	IV. 50.4,
II. 46.72,	V. 48.0.
III. 48.48,	

Im Mittel = 47.78.

Man sieht hieraus, dass jetzt das Molekulargewicht des Ozons in ebenso einfacher, sicherer und genauer Weise festgestellt werden kann, wie das jedes anderen Gases¹⁾.

Schliesslich danke ich meinem Sohne Rudolf, stud. phys., für die Unterstützung, die er mir bei dieser Untersuchung geleistet hat.

99. C. Harries: Zur Kenntniss des Formaldehyds.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 28. Februar 1901.)

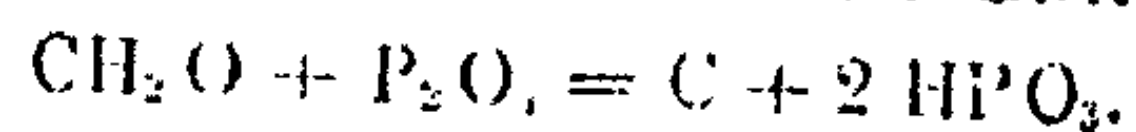
August Kekulé²⁾ hat im Jahre 1892 gezeigt, dass beim Erhitzen von festem Para-Formaldehyd durch Condensation des gasförmigen Destillates mit fester Kohlensäure und Aether ein flüssiger monomolekularer Formaldehyd erhalten wird. Sehr leicht kann man denselben bereiten, wenn man statt des oben genannten Kühlgemisches flüssige Luft anwendet. Die Darstellung ist dann so einfach, dass sie in der Vorlesung vorgenommen werden kann. Man bringt in ein Reagensglas von schwer schmelzbarem Glase etwa 10 g Para-Formaldehyd; dasselbe ist zwecks Vermeidung von Verstopfungen durch ein kurzes, weites Ableitungsrohr mit einem an der Biegung bauchig erweiterten U-Rohr verbunden, dessen untere Hälfte sich in einer Schale, die mit ca. 300 g flüssiger Luft angefüllt ist, befindet. Erhitzt man allmählich von vorn nach hinten, so verflüchtigt sich der Para-Formaldehyd innerhalb weniger Minuten und condensirt sich in der U-Röhre bei der Temperatur der flüssigen Luft zu einer weissen Krystallmasse, welche beim Erwärmen zu einer milchigen Flüssigkeit schmilzt. Von der milchigen Trübung kann man in der Vorlesung leicht durch Filtration durch ein kleines Faltenfilter befreien. Man erhält so ein Product, welches alle von Kekulé angegebenen Eigenschaften zeigt. Das Experiment ist zweckmässig unter dem Abzug auszuführen. Will man flüssigen Formaldehyd in grösseren Quantitäten gewinnen, so bringt man den Para-Formaldehyd in eine weite Verbrennungsröhre in den Verbrennungsofen und ordnet im Uebrigen den Apparat, wie vorhin beschrieben, an. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Reiner Para-Formaldehyd, wie ihn die

¹⁾ Die Versuche zur quantitativen Ozonbestimmung werden fortgesetzt.

²⁾ Diese Berichte 25, 2435 [1892].

Firma Hugo Blank & Co., Zeuthen bei Berlin, liefert, hinterlässt nur geringe Spuren von Kohle und enthält wenig Wasser. Ich versuchte die Dämpfe vollständig wasserfrei zu erhalten, indem ich sie über Calciumchlorid oder Phosphorpentoxyd leitete. Im ersteren Falle wurde bemerkt, dass Calciumchlorid theilweise Formaldehydgas absorbiert, theilweise polymerisirt; in die Vorlage gelangt nur wenig eines Productes, welches im Allgemeinen dem Kekulé'schen Formaldehyd gleich und sich auch bald polymerisirt. Dieser so erhaltene polymere Para-Formaldehyd zeigt aber von dem ursprünglich angewandten einen Unterschied, indem beim Erhitzen im Reagensglas die Dämpfe stark detoniren. Dieselbe Eigenthümlichkeit, wenn auch weniger intensiv, besitzt ein vor mehreren Jahren von Kahlbaum bezogenes Präparat von Para-Formaldehyd. Wenn man ein solches Präparat zur Darstellung der flüssigen Modification benutzen will, könnte eine sehr unangenehme Explosion eintreten (deshalb Vorsicht!). Ich habe bis jetzt den eigentlichen Unterschied der explosiven und nicht explosiven Form vergeblich zu ermitteln versucht.

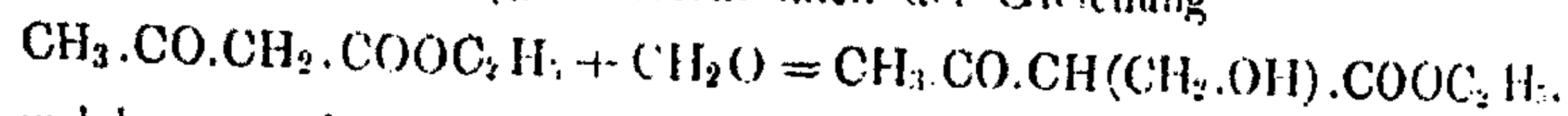
Beim Überleiten von Formaldehyddämpfen über Phosphor-pentoxyd entsteht Kohle, vielleicht nach der Gleichung



Man kann also weder nach der einen noch der anderen Methode die Formaldehyddämpfe trocknen.

Der Schmelzpunkt des festen monomolekularen Formaldehyds wurde durch Eintauchen eines Toluolthermometers in eine halb flüssige, halb gefrorene Masse von Formaldehyd und Aufthauen der gefrorenen Theile bestimmt, er liegt darnach bei ca. -92° . Die Versuche wurden zur Controlle häufig wiederholt.

Der monomolekulare Formaldehyd mischt sich mit abgekühltem absol. Aether in jedem Verhältniss. Vermengt man eine solche Lösung von gleichen Theilen Aether und Formaldehyd (1 Mol.) mit Acetessigester (1 Mol.) bei -50° , so bemerkt man, dass die Temperatur sich schnell steigert, man mässigt die Reaction zweckmässig durch Kühlen mit Kältemischung, und es entsteht ohne Wasseraustritt eine ölige Verbindung, vielleicht nach der Gleichung



welche von dem Acetessigester sehr verschiedene Eigenschaften besitzt. Dieselbe ist in Wasser und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, liefert nicht mehr den Kupferacetessigester, wird durch Natronlauge, unter den Bedingungen, unter welchen aus Acetessigester das feste Natriumsalz entsteht, stürmisch zersetzt. Beim Erhitzen spaltet sie Formaldehyd und Wasser ab und geht in hoch siedende Verbindungen über, die noch nicht weiter untersucht wurden. Auch im Vacuum ist sie nicht unzersetzt destillirbar. Ich nenne diese Substanz Form-

aldehydacetessigester und behalte mir vor, später eingehendere Untersuchungen darüber zu veröffentlichen. Auch mit anderen Körpern, so z. B. Orthoameisensäureester, scheint sich der Formaldehyd zu vereinigen.

Hrn. Dr. R. Gley, der mich bei diesen Versuchen auf das eifrigste unterstützte, danke ich verbindlichst.

100. Franz Kuncokell: Neue Darstellungsweise substituierter Imidazole.

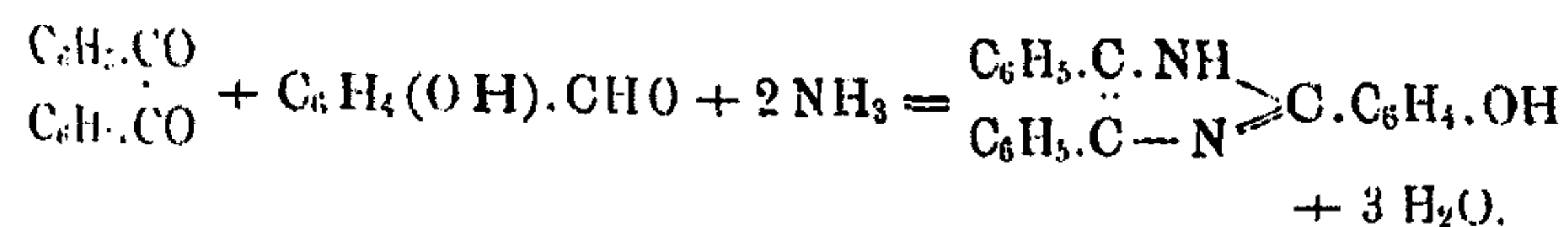
(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.)

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 28. Februar 1901.)

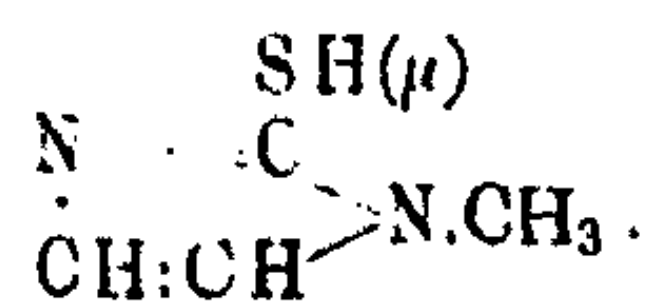
Das Glyoxalin, die Muttersubstanz aller Imidazole, wurde im Jahre 1858 von Debus¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal erhalten. Bei dieser Reaction bildet sich neben Glyoxalin in geringerer Menge Glykosin.

Japp²⁾ stellte durch Behandeln von Benzil mit Oxybenzaldehyd und Ammoniak nach folgender Gleichung das Oxylophin her, welches er als substituirtes Imidazol erkannte:



Diese Reaction trug wesentlich zur Constitutionserklärung des Glyoxalins bei.

Wohl und Marckwald³⁾ kamen durch Reaction von Methylsenföl auf Amidoacetal zu dem Acetalyl-Methylthioharnstoff und zerlegten letztere Verbindung durch Kochen mit Säuren in Alkohol und in *N*-Methylimidazolyl- μ -mercaptan:



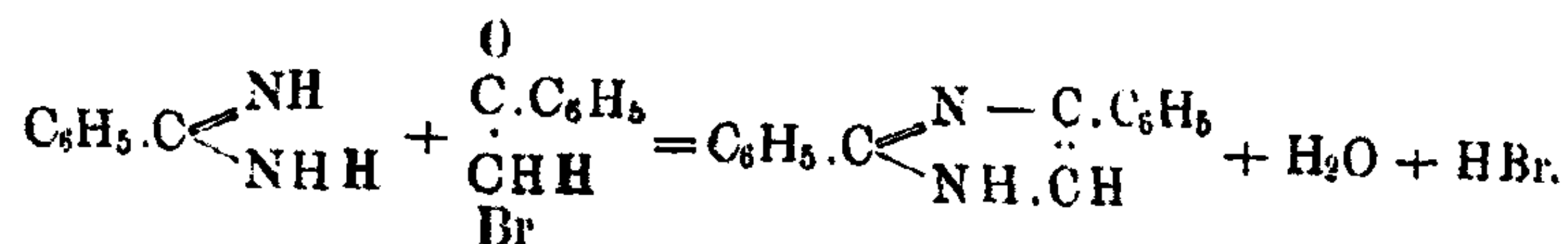
Die Sulfhydrylgruppe dieser Verbindung liess sich leicht durch verdünnte Salpetersäure entfernen, sodass die genannten Forscher zu dem schon früher von Wallach⁴⁾ erhaltenen *N*-Methylglyoxalin gelangten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 107, 199. ²⁾ Diese Berichte 15, 1269 [1882].

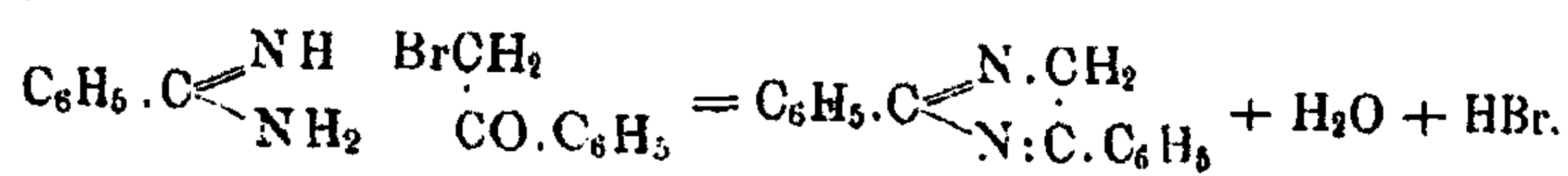
³⁾ Diese Berichte 22, 568 [1889]. ⁴⁾ Diese Berichte 15, 645 [1882].

Trotzdem die Imidazole schon seit längerer Zeit aus den Oxazolen durch Erhitzen mit Ammoniak hergestellt werden¹⁾, ist bis jetzt noch keine Darstellungsweise der Imidazole aus Amidinen, die sich von den Säureamiden ableiten, bekannt geworden.

Nach unten näher beschriebener Weise wirken Amidine leicht auf Halogenketone ein. Es spaltet sich bei dieser Reaction ein Mol. Wasser ab, sodass die Imidazolbildung nach folgendem Schema verläuft:



Die entstehende Halogenwasserstoffsäure verbindet sich mit einem Molekül Amidin zu einem Salz. Dass diese Reaction nur so vor sich geht, habe ich bestimmt bewiesen. Es wäre ja auch anzunehmen, dass das leicht durch Metall zu ersetzende Wasserstoffatom der Imidgruppe des Amidins mit dem Halogenatom des Ketons in Reaction tritt und die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe das Carbonylsauerstoffatom unter Bildung von Wasser an sich nehmen. Nach letzterer Annahme müsste die Umwandlung nach folgender Gleichung vor sich gehen:

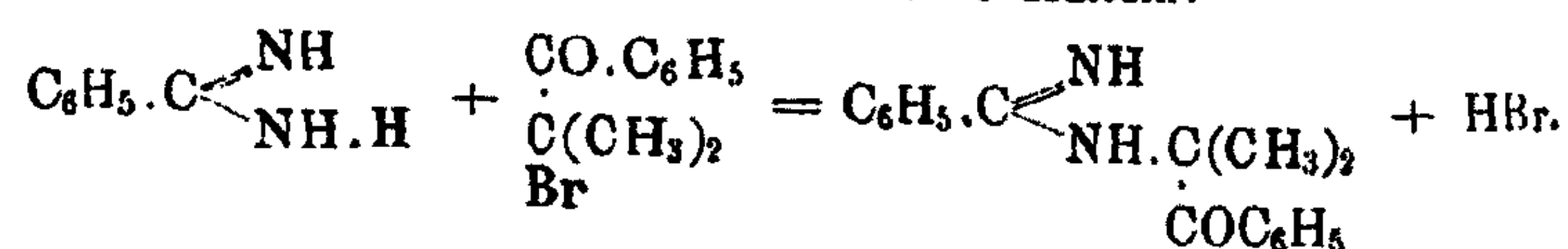


Dass sich bei der Einwirkung von Amidinen auf Halogenketone (der Zusammensetzung $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ und $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{R}$) Imidazole bilden, habe ich auf folgende Weise, wie ich glaube einwandfrei, bewiesen.

Erstens bilden die aus den angegebenen Substanzen erhaltenen Producte Silbersalze. Demnach muss ein Wasserstoffatom mit einem Stickstoffatom verbunden sein.

Zweitens war es mir nicht möglich, ein Imidazol zu erhalten, als ich Ketone zu dieser Umsetzung verwandte, die kein Wasserstoffatom an das Kohlenstoffatom gebunden enthielten, an welches das Halogenatom gelagert war.

Ich erhielt bei der Einwirkung von α -Bromisobutyrophenon auf Benzamidin nur das betreffende substituirte Amidin:



¹⁾ Allgemein ist diese Reaction nicht; denn es ist mir in mehreren Fällen nicht gelungen, Oxazole in Imidazole überzuführen.

Das μ - α -Diphenyl-Imidazol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\mu}{\text{C}}} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{CH} \end{matrix}$, erhielt ich leicht und in grosser Ausbeute durch Erhitzen von Benzamidin mit Bromacetophenon.

14 g salzsaures Benzamidin löste ich in wenig Wasser, versetzte mit starker Natronlauge und schüttelte das jetzt ausgeschiedene Benzamidin mit ungefähr 30 g Chloroform aus. Diese Chloroformlösung erhitzte ich 3 — 4 Stunden mit 6 g Bromacetophenon am Rückflusskühler. Schon kurze Zeit nachdem das Keton der Chloroformlösung zugegeben ist, tritt ohne äussere Temperaturzufuhr die Reaction ein. Die Mischung [erwärmt] sich und färbt sich bald gelb. Nach dreistündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches verdampfte ich das Chloroform auf dem Wasserbade und wusch die zurückbleibende gelbbraune Masse öfters mit warmen Wasser aus.

Das so entstandene Product wurde vollkommen getrocknet und einige Male unter Anreiben mit Benzol ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich stark lichtbrechende Krystalle, die bei 193° schmolzen.

0.1550 g Sbst.: 0.4639 g CO_2 , 0.0788 g H_2O . — 0.1862 g Sbst.: 20 cem N (15°, 769 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ber. C 81.86, H 5.45, N 12.72.
Gef. » 81.61, » 5.64, » 12.60.

Das Imidazol löst sich leicht in Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzol. Aus Letzterem krystallisirt es in kleinen weissen Nadeln. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, dagegen leichtlöslich in Essigsäure und Weinsäurelösung.

Das salzsaure Salz dieser Base erhielt ich durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung derselben. Das Salz löst sich in heissem Wasser, sowie in Alkohol und schmilzt bei 264°.

0.1853 g Sbst.: 0.1022 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 13.83 Gef. Cl 13.59.

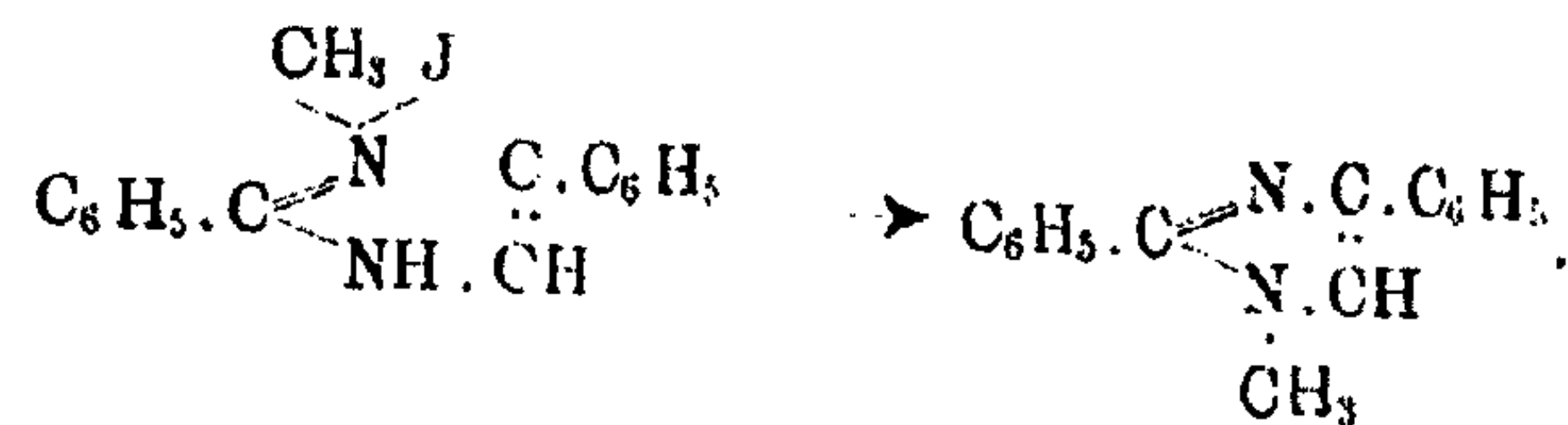
Giebt man zu einer alkoholischen Lösung von μ - α -Diphenyl-Imidazol eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber, der einige Tropfen Ammoniakflüssigkeit zugesetzt sind, so scheidet sich das Silbersalz in weissen Flocken aus.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 33.03. Gef. Ag 32.8.

Dieses Salz färbt sich bei längerem Aufbewahren braun bis braunschwarz.

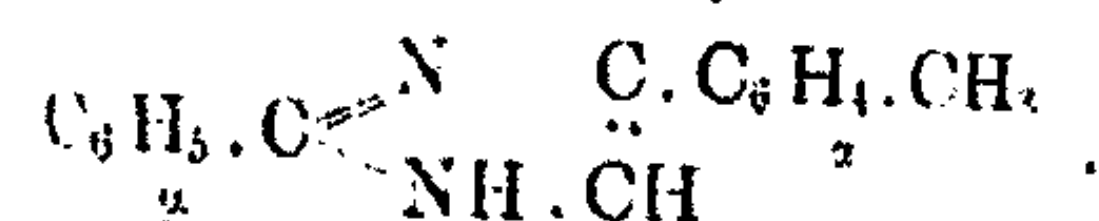
Jodmethyl und Jodäthyl, sowie Bromacetophenon wirken beim Erhitzen unter Bildung von Ammoniumverbindungen auf das Imidazol ein. Das Halogenatom dieser Substanzen lässt sich sowohl durch Alkali, als auch durch feuchtes Silberoxyd leicht entfernen. Es

bilden sich alsdann unter Wanderung des Methyl- resp. Phenacyl-Restes *N*-substituirte Imidazolderivate:



Die Hydroxyde, die sich intermediär bilden, konnte ich bisher nicht isoliren.

μ -Phenyl- α -*p*-Tolyl-Imidazol,



3 g *p*-Tolacylchlorid (*p*-Chlormethyl-Tolylketon) erhitze ich ebenfalls 3 Stunden mit einer Lösung von Benzamidin in Chloroform, verdampfte das Chloroform und wusch den Rückstand mit Wasser aus. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhielt ich das bei 183° schmelzende Imidazol.

0.1530 g Subst.: 0.4592 g CO₂, 0.0840 g H₂O. — 0.1428 g Subst.: 14.5 ccm N (15°, 754 mm).

C₁₆H₁₄N₂. Ber. C 82.05, H 5.99, N 11.96.
Gef. » 81.85, » 6.10, » 11.85.

Durch Kochen von α -Brompropiophenon (CH₃.CHBr.CO.C₆H₅) mit Benzamidin in Chloroform-Lösung erhielt ich ein vorgenannter Verbindung isomeres Product, das μ - α -Diphenyl- β -Methyl-Imidazol,



Schmp. 215°. Diese Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, ist schwer löslich in Benzol, Aether und Chloroform.

0.1384 g Subst.: 0.4174 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.1440 g Subst.: 15.0 ccm N (18°, 767 mm).

C₁₆H₁₄N₂. Ber. C 82.05, H 5.99, N 11.96.
Gef. » 82.23, » 6.24, » 12.00.

Das salzsaure Salz schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei 280° und bildet weisse Nadeln.

Ber. Cl 13.12. Gef. Cl 12.94.

Indem ich an Stelle von Benzamidin *p*-Tolonylamidin auf Bromacetophenon einwirken liess, erhielt ich ebenfalls ein isomeres Imidazol, das μ -*p*-Tolyl- α -Phenyl-Imidazol:

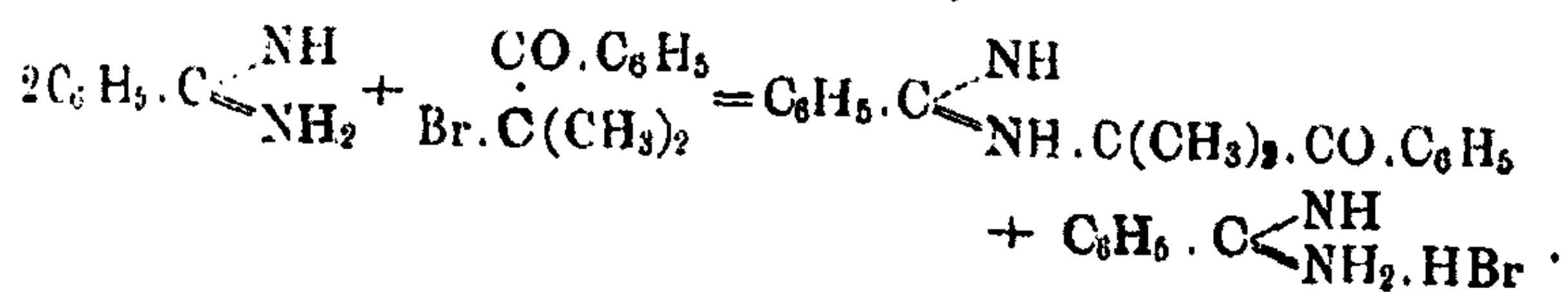


Auch andere Halogenketone und Amidine habe ich schon zu dieser Reaction verwendet und werde bald eingehend über diese Untersuchungen berichten.

Wie ich oben andeutete, gelang es mir nicht, aus α -Bromisobutyrophenon mit Amidinen Imidazole zu erhalten.

Einwirkung von α -Bromisobutyrophenon auf Benzamidin.

Wie bei den vorhergehenden Condensationen, nahm ich auch hier 1 Mol.-Gew. des Ketons (5 g) und 2 Mol.-Gew. Benzamidin (7 g) in Arbeit. Die Chloroformlösung liess ich 3 Stunden am Rückflusskühler kochen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und nach dem Auswaschen des bromwasserstoffsauren Benzamidins wurde der gelbe Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.



Das entstandene substituirte Benzamidin löst sich in Alkohol und Benzol, ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 175°.

0.1256 g Sbst.: 0.3608 g CO₂, 0.1256 g H₂O.

C₁₇H₁₅N₂O. Ber. C 77.14, H 7.14.

Gef. » 77.69, » 6.82.

Die Bildung eines Hydrazones bewies die Anwesenheit der Carbonylgruppe.

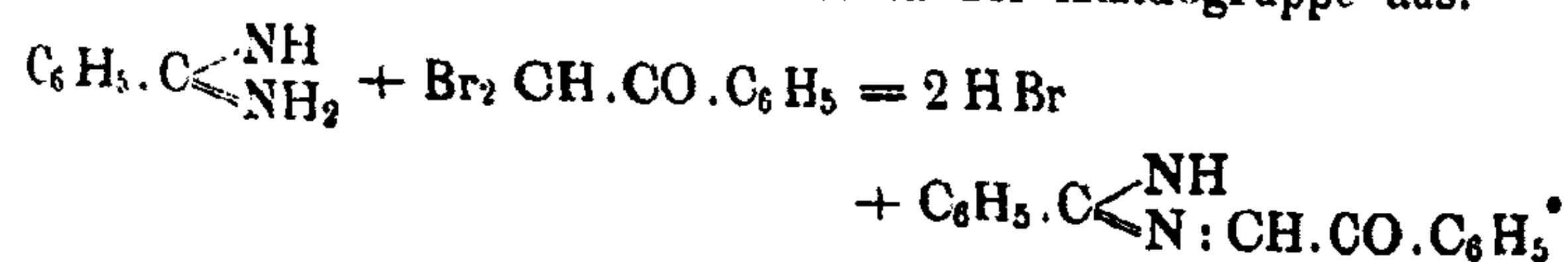
Das Phenylhydrazon des Benzamidino-Isobutyrophenons bildet sich bei längerem Erhitzen von Phenylhydrazin mit Benzamidino-Isobutyrophenon. Aus Alkohol krystallisirt das Hydrazon in gelben Nadeln, die bei 110° schmelzen.

0.1259 g Sbst.: 0.3564 g CO₂, 0.0799 g H₂O.

C₂₃H₂₁N₃. Ber. C 77.52, H 6.74.

Gef. » 77.20, » 7.05.

Im Anschluss hieran habe ich die Einwirkung von Dibromacetophenon (Br₂CH.CO.C₆H₅) auf Benzamidin untersucht. Nie erhielt ich ein Imidazolderivat, sondern die beiden Bromatome traten mit den beiden Wasserstoffatomen der Amidogruppe aus.



Das Phenacal¹⁾-Benzamidin schmilzt bei 224° und krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln.

¹⁾ Den zweiwerthigen Rest C₆H₅.CO.CH: nenne ich »Phenacal«, analog dem Phenacyl C₆H₅.CO.CH₂.

0.1500 g Subst.: 0.4170 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1508 g Subst.: 15.3 ccm N (18°, 764 mm).

C₁₅H₁₂N₂O. Ber. C 76.27, H 5.09, N 11.86.
Gef. » 75.81, » 4.90, 12.04.

Ferner habe ich die Einwirkung von α- und β-Bromaldehyden und verwandten Verbindungen (Macobromsäure) auf Amidine studirt. Die Resultate dieser Arbeiten werde ich in Kürze eingehend mittheilen.

Rostock, den 27. Februar 1901.

Berichtigungen.

Jahrgg. 33, Heft 18, S. 3467, Z. 2 v. o. lies »Pikrat« statt »Derivat«.
» 33, » 19, » 3739, » 3 v. u. » »HNCO: » »CN.OH«.
» 34, » 2, » 298, » 11 v. u. » »1784« » »1684«.

Sitzung vom 11. März 1901.

Vorsitzender: Hr. J. H. van't Hoff, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüsst die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder, die HH. Prof. Dr. F. W. Semmler und Privatdocent Dr. Th. Posner aus Greifswald, sowie Hrn. Dr. W. Biltz aus Göttingen.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Paul, L., Bern;	Stille, W., München;
Diller, E., „	Hallensleben, R., „
Theiler, K., „	Becker, M., „
Ritsema, I. C., Freiburg;	Marchlewski, Dr. L., Krakau;
Behrens, Prof. I., Weinsberg;	Rudorf, G., Leipzig;
Appiani, G., Mailand;	Seldis, Dr. R., Heidelberg;
Bosch, E., München;	Stoecker, M., „
Vogel v. Falken, K., Kiel;	Mayrhofer, Dr. F., Neubabels-
Weil, Dr. L., Basel;	berg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Curtius, H., Heidelberg-Neuenheim, Neuenh. Landstr. 46
(durch E. Mohr und R. Stollé);
Hoffmann, Berth., Berlin NW., Am Circus 10 (durch
J. F. Holtz und R. Daum);
Junker, Hermann, Jena, Leutrastr. 14 (durch P. Rabe
und P. Duden);
Jones, J. Archyll, B. Sc., Middlesborough a. Tees, 27 South-
field road (durch A. Driedger und W. Pfitzinger);
Mac Crudden, Francis H., Boston, Mass., 134 Castle Str.
(durch A. H. Gill und H. Fay);

Kahn, Anselm, Arcisstr. 1.
 von Fischer, Karl, Arcisstr. 1.
 Wiedemann, Wilh., Arcisstr. 1.
 Cobliner, J., Arcisstr. 1,
 Schönwald, Hans, Arcisstr. 1.
 Hoppe, Johannes, Türkenstr. 98.
 Günther, Oscar, Schwanthalerstr. 79
 G. G.,
 Schwarz, Arnold, Auscha (Böhmen) (durch W. Traube
 und R. Schwarz).

München (durch
 J. Thiele
 und
 W. Königs);

Der Schriftführer verliest alsdann den unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstandssitzung vom 5. März.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

920. Heumann, K.: Die Anilinfarben und ihre Fabrication. Herausgeb. von P. Friedländer. III. Theil. 1. Hälfte. Braunschweig 1900.
 1056. R. Böhm: Die Zerlegbarkeit des Praseodyms und Darstellung seltener Erden mit Hilfe einer neuen Trennungsmethode. Halle a. S. 1901.
 1062. Report of the 70th meeting of the British Association for the advancement of science. Bradford (London) 1900 (durch Hrn. Dr. C. A. Martius).
 1057. A. L. Lavoisier: Traité élémentaire de chimie. Seconde Édition. Paris 1793 (durch Hrn. Dr. L. Darmstädter).
 1058. G. Th. Fechner: Ueber die physikalische und philosophische Atomlehre. 2. Aufl. Leipzig 1844 (durch Hrn. Dr. L. Darmstädter).
 1059. Jul. Garçon: Traité général des applications de la chimie. Tome I^{er}. Métaalloïdes et composés métalliques. Paris 1901.
 1060. Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes. Fascicule I. Introduction et plan général par Jul. Garçon.

Der Vorsitzende:
 J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
 W. Will.

Auszug aus dem
 Protocoll der Vorstands-Sitzung
 vom 5. März 1901.

Anwesend die Hhrrn. Vorstandsmitglieder: J. H. van't Hoff, M. Delbrück, J. F. Holtz, G. Kraemer, C. A. Martius, F. Mylius, A. Pinner, C. Schotten, H. Wichelhaus, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson.

Auszug aus No. 14. Der Vorstand beschliesst, dass vom 1. April 1901 ab die Versendung der Berichte (ausschliesslich des

Registerheftes) und des »Chemischen Centralblattes« an die innerhalb Deutschlands wohnenden Mitglieder versuchsweise durch das Postzeitungsamt erfolgen soll.

21. Im Anschluss an einen Bericht vom 7. Januar ds. J., welcher von dem »Organisations-Comité des V. internationalen Congresses für angewandte Chemie in Berlin« eingegangen ist, bewilligt der Vorstand für den Congress einen Beitrag von M. 2000.

Die in diesem Berichte gestellte Frage, ob der Congress im Jahre 1902 oder erst 1903 abgehalten werden soll, beantwortet der Vorstand einstimmig dahin, dass ihm das Jahr 1903 als geeigneter erscheint.

Der Vorsitzende:
J. H. van 't Hoff.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

101. C. Graebe: Ueber Darstellung von Chlor aus Natriumchlorat und über Gewinnung von Phosphortrichlorid.

(Eingegangen am 27. April 1901.)

Die vielen Vorschläge für die Darstellung des Chlors im Kleinen beweisen, dass noch keine vollkommen befriedigende Methode aufgefunden ist. Die von den verschiedensten Seiten empfohlene Anwendung von Chlorkalk leidet an dem Uebelstand, dass derselbe, auch wenn man ihn im comprimierten Zustand anwendet, ein grosses Volumen einnimmt, wenig angenehm in die constanten Apparate einzufüllen ist, und dass bei seiner pulverförmigen Beschaffenheit nach dem Schliessen des Entwicklungshahns eine Nachwirkung kaum zu vermeiden ist.

Gooch und Kreider¹⁾ haben nun vor einigen Jahren vorgeschlagen, Salzsäure auf geschmolzenes, chloresaures Kalium in einem kleinen, constanten Apparat, der im Wasserbad erwärmt wird, einwirken zu lassen. Da nun hierbei die Chlorwasserstoffsäure auf festes, also überschüssiges Chlorat wirkt und auch die Temperatur 80° nicht übersteigt, so enthält nach den Angaben der genannten Chemiker das entwickelte Gas nur 82–84 pCt. Chlor, der Rest besteht

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 7, 17; Auszug diese Berichte 27, Ref. 77, 1894.

aus Chlordioxyd. Beim Durchleiten dieses Gemisches durch eine heisse Lösung von Manganchlorür in concentrirter Salzsäure stieg der Chlorgehalt, je nach der Geschwindigkeit des Gasstroms auf 87—98 pCt., doch wird hierdurch das Verfahren complicirter. Schacherl¹⁾ hatte nun früher gezeigt, dass das aus Kaliumchlorat und Salzsäure entwickelte Gas um so reicher an Chlor wird, je höher die Temperatur der Säure ist. Beim Einfliessen einer Lösung von chlorsaurem Kalium in bis zum Sieden erhitzte Salzsäure betrug der Chlorgehalt 95 pCt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumchlorats lässt sich nun dieses Verfahren nicht zur Chlordarstellung benutzen. Da nun jetzt das chlorsaure Natrium in grosser Reinheit technisch dargestellt wird und da es in Wasser ausserordentlich löslich ist, so habe ich Versuche darüber angestellt, ob es zweckmässig zur Chlorgewinnung zu benutzen ist. Eine grössere Zahl von Versuchen hat mich zu der Ansicht geführt, dass im Laboratorium sowohl für analytische Arbeiten, wie für Präparate die Anwendung des Natriumchlorats zur Chlorbereitung die bequemste und billigste ist. Nur in ganz vereinzelt Fällen dürfte sie sich vielleicht als ungeeignet erweisen.

Das durch Einwirkung von Salzsäure auf Natriumchlorat dargestellte Gas enthält, in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Schacherl über chlorsaures Kalium, um so weniger Chlordioxyd, je höher die Einwirkungstemperatur ist. Zur Bestimmung der Menge des Chlordioxyds wurde das aus dem unten beschriebenen Apparat durch Einfliessen einer Natriumchloratlösung von 1.3 spec. Gewicht in Salzsäure von 1.12 spec. Gewicht entwickelte Chlor direct ohne Einschalten einer Waschflasche durch eine zum Glühen erhitzte Glasröhre und dann in eine Winkler'sche Gasbürette geleitet. Darauf wurde das Gas durch Natronlauge absorbirt. Als die Salzsäure bis zum Sieden erhitzt wurde, blieben 4½—5 ccm unabsorbirt zurück, welche aus Sauerstoff bestanden. Zweitens wurde die Salzsäure bis 80° erwärmt und nach Wegnahme der Flamme die Natriumchloratlösung zugetropft. Am Ende des Versuchs hatte sich die Salzsäure bis auf 65° abgekühlt, und die unabsorbirte Sauerstoffmenge betrug 8 ccm. Bei einer Anfangstemperatur von 60° und einer Endtemperatur von 48° blieben 10 ccm Gas ungelöst. Der Versuch wurde dann bei 15° wiederholt. Hierbei erfolgte die Chlorentwicklung erst nach einiger Zeit und die Flüssigkeit nahm in Folge des Chlordioxyds eine intensiv gelbe Farbe an. Anfangs ist das Chlor ziemlich rein; sowie aber die Flüssigkeit mit Dioxyd gesättigt ist, nimmt der Chlorgehalt rasch ab. Es enthielt dann das durch eine glühende Röhre geleitete Gas 20—28 pCt. Sauerstoff. Als bei derselben Temperatur Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht benutzt wurde, trat die Gasentwicklung

¹⁾ Ann. d. Chem. 182, 197 [1876].

schneller ein, sonst war das Resultat dasselbe. Die Analysen gaben ganz zu Anfang 6 pCt. und zu Ende 24 und 28 pCt. Sauerstoff. Bei keinem dieser Versuche traten beim Erhitzen des Gases Explosionserscheinungen auf; nur beim Entwickeln in der Kälte zeigten Schwankungen des Wasserniveaus in der Sicherheitsröhre, dass doch zuletzt im Inneren der erhitzten Röhre schwache explosionsartige Zersetzungen vorhanden waren. Das aus Natriumchlorat bei diffusem Licht entwickelte und nicht durch eine glühende Röhre geleitete Gas wird durch Natronlauge bis auf einige Zehntel pCt. absorbiert. Wird aber der Entwicklungsapparat in den directen Sonnenschein gestellt, so ist dem Chlor an Stelle von Chlordioxyd Sauerstoff beigelegt. Ob das Chlor Chlordioxyd enthält oder nicht, ist leicht dadurch zu erkennen, dass man es in concentrirte Schwefelsäure leitet. Diese wird durch die geringsten Mengen des Dioxids gelb gefärbt, während reines Chlor keine Färbung hervorbringt. Das im Sonnenlicht bei $100-110^\circ$ aus Natriumchloratlösung und Salzsäure entwickelte Chlor färbt concentrirte Schwefelsäure nicht, enthält aber $4\frac{1}{2}-5$ Volumprocente Sauerstoff. Stellt man Cylinder mit Chlordioxyd enthaltendem Chlor in das Sonnenlicht, so wird die Färbung heller, und es treten Nebel auf, welche bei gut getrocknetem Gas ganz schwach sind.

Fügt man dann Wasser hinzu, oder war der Cylinder etwas feucht, so ist die Nebelbildung intensiver. Dieselbe Erscheinung beobachtet man beim Durchleiten des Chlors aus Natriumchlorat durch eine glühende Röhre. Wenn man die Waschflaschen, die man bei der Darstellung benutzt hat, in das Sonnenlicht stellt, tritt ebenfalls Entfärbung und Nebelbildung auf. Da nun schon von Popper Ueberchlorsäure unter den Zersetzungsproducten des Chlordioxyds bei Lichteinwirkung aufgefunden wurde, so glaube ich, dass diese ganze Erscheinung sich am besten durch die Annahme erklärt, dass beim Zerfallen des Chlordioxyds durch Licht oder Hitze Spuren von Ueberchlorsäureanhydrid auftreten. Es stimmt dies ganz gut mit den Eigenschaften des kürzlich von Michael und Conn entdeckten Ueberchlorsäureanhydrids überein.

Ich habe verschiedene Versuche angestellt, um durch Zusätze zur Salzsäure womöglich das Auftreten von Chlordioxyd ganz zu vermeiden. Hinzufügen von Chlormangan sowie von grossen Mengen Chlorcalcium bewirkt eine Verminderung des Gehalts an Chlordioxyd; doch war dieselbe zu unbedeutend, um einen derartigen Zusatz zweckmässig zu machen.

Ich blieb daher dabei stehen, das Natriumchlorat in eine über 100° erhitzte Salzsäure einfließen zu lassen. Für die meisten Verwendungen ist die Beimengung von 5 Volumprocent Chlordioxyd nicht schädlich. Will man die Gegenwart dieses Gases vermeiden, so leitet

man das Chlor, nach dem Vorschlag von Gooch und Kreider, am besten durch eine schwach glühende Röhre; es enthält dann freilich die entsprechende Menge von Sauerstoff. Bei der Verwendung kleiner Mengen von Chlor kann man es auch durch Waschen mit Wasser vollständig von Chlordioxyd befreien. Enthält die Waschflasche 50 ccm Wasser, so ist den ersten 3 g Chlor, die sich entwickeln, kein Chlordioxyd beigemischt. Erst beim Durchleiten grösserer Mengen macht sich die Gegenwart desselben durch Gelbfärbung concentrirter Schwefelsäure bemerklich. Zu vielen analytischen Arbeiten, wie Aufschliessen von Fahlerz, Umwandeln von Bromsilber in Chlorsilber, erreicht die nothwendige Chlormenge höchstens 3 g.

Zur Darstellung des Chlors benutze ich, wenn es sich um geringe Mengen handelt, eine Salzsäure von 1.10 spec. Gew. und wenn grössere Mengen Chlor darzustellen sind, eine Säure von 1.12; dieselben können ausgenutzt werden, bis der Chlorwasserstoffgehalt auf 5 oder 6 pCt. gefallen ist. Auch als der Gehalt an Salzsäure bis etwas unter 5 pCt. sank, enthielt das Chlor nicht mehr als 5.5—6 Volumprocente Chlordioxyd. Mit 100 ccm der Salzsäure von 1.1 spec. Gewicht kann man also bis 16 g und mit 100 ccm der Säure von 1.12 bis zu 20 g Chlor entwickeln. Die Natriumchloratlösung wurde durch Auflösen von 100 g Salz in 120—150 ccm heissem Wasser und nachheriges Verdünnen bis auf 200 ccm dargestellt, sodass jeder Cubikcentimeter 0.5 g ClO_3Na enthält. Das specifische Gewicht dieser Lösung ist 1.315.

Bei einer Löslichkeitsbestimmung fand ich in ziemlich guter Uebereinstimmung mit älteren Angaben, dass bei 15° 100 g Wasser 91 g reines Natriumchlorat lösen; die gesättigte Lösung hat das spec. Gew. 1.4024. Als ich aus 100 g technischem Natriumchlorat eine Lösung von 200 ccm darstellte, schieden sich aber beim Abkühlen Krystalle aus; dieselben bestanden aus Kaliumchlorat und ihr Gewicht betrug 3—3.5 g. Einer Kaliumbestimmung nach enthielt dieses Salz 11 pCt. ClO_3K . In Folge dieser Beimengung lieferte 1 g desselben nur 1.96 g statt 2 g Chlor, welche reinem Natriumchlorat entsprechen.

Die zur Entwicklung des Chlors benutzte Vorrichtung entspricht der Figur 1. Zur Darstellung geringer Mengen, und zwar bis zu 10 g, genügt ein ganz kleiner Apparat. Derselbe besteht aus einem Entwicklungskölbehen, dessen Kugel einem Volum von 70—75 ccm entspricht und das mit 50—55 ccm Salzsäure gefüllt wird. Die Röhre a dient zum Fortleiten des Chlors, während b in einen mit Wasser oder Kochsalzlösung gefüllten Cylinder taucht und als Sicherheitsröhre functionirt. Selbstverständlich kann man jede andere Form von Sicherheitsröhren anwenden. Bringt man den Apparat,

den Cylinder, sowie die Waschflasche ein für alle Mal auf einem Gestell an, und hat man die Lösungen vorrätig, so kann der Apparat rasch gefüllt und in kürzester Zeit in Thätigkeit gesetzt werden. Man erwärmt die Salzsäure von 1.10 bis zum beginnenden Sieden und diejenige von 1.12, bis die Temperatur 100° erreicht hat, und dreht darauf die Flamme so klein, dass die Salzsäure immer bis zum beginnenden Sieden erwärmt bleibt; dann lässt man das Natriumchlorat zutropfen. Hierzu wendet man am besten einen Tropftrichter nach Bulk an, da die mit Glashahn versehenen keine so feine und sichere Einstellung ermöglichen.

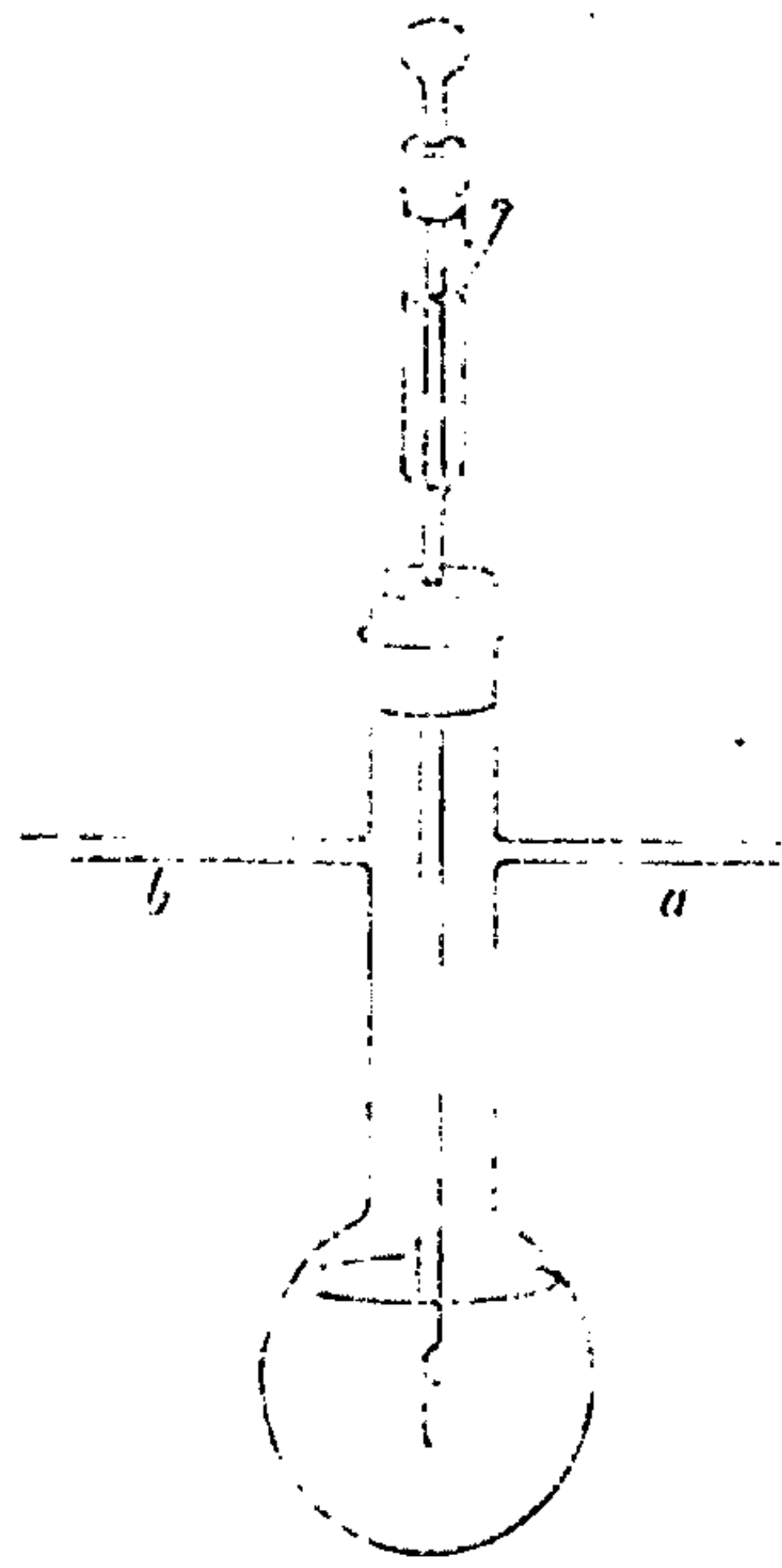


Fig. 1.

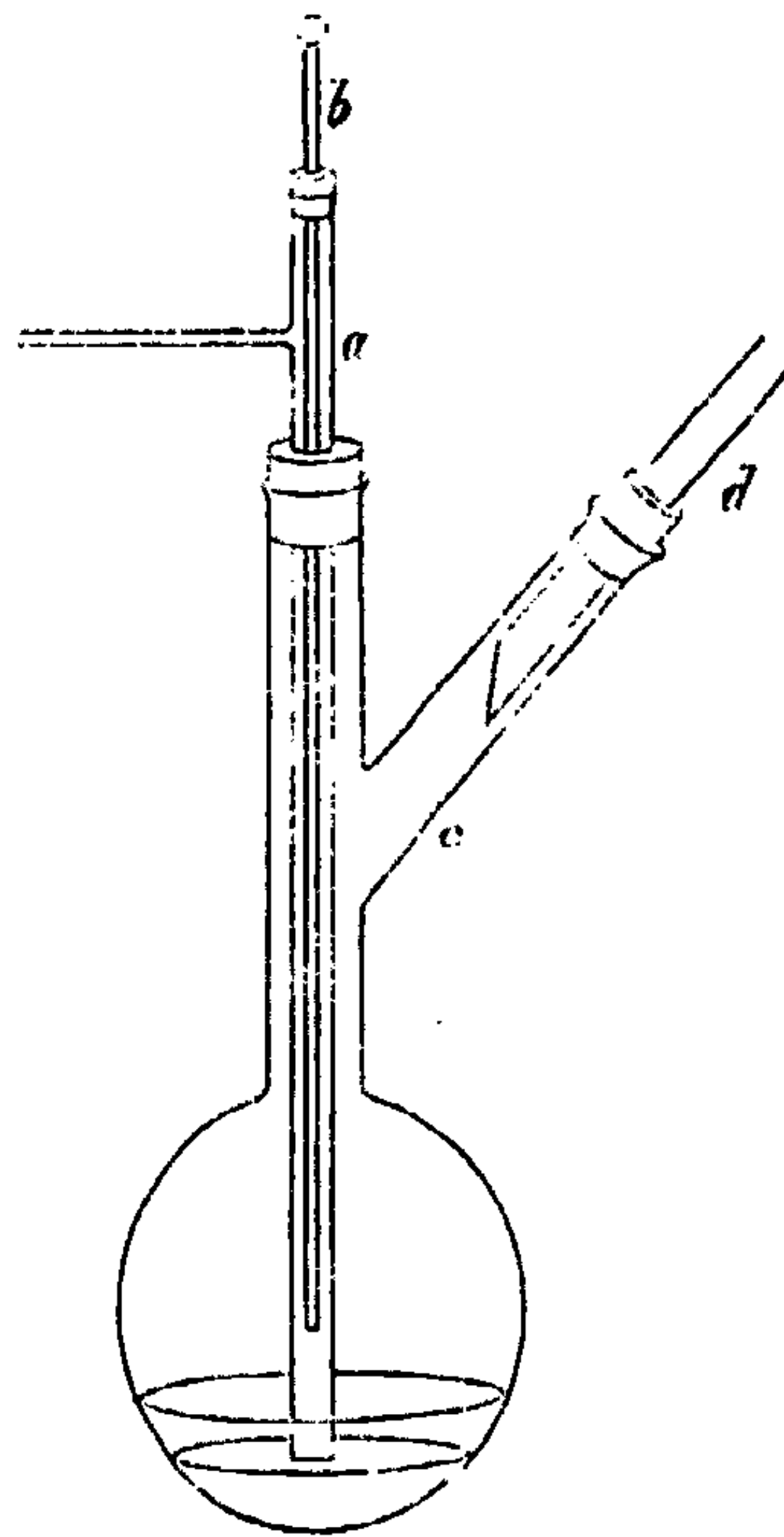


Fig. 2.

Man kann die kugelförmigen, im Handel befindlichen Bulk'schen Tropftrichter anwenden, indem man die Spitze fein auszieht und das Ende nach oben umbiegt; es ist dies des grossen specifischen Gewichts der Natriumchloratlösung wegen nothwendig. Bei dieser Anordnung lässt sich der Chlorstrom aufs genaueste reguliren. Um bei diesem kleinen Apparat jeder Zeit leicht beurtheilen zu können, wie viel Natriumchlorat zugegeben ist, habe ich dem Tropftrichter nach Bulk, wie in der Zeichnung, eine cylindrische Form gegeben und auf der Röhre eine Theilung angebracht. Für Versuche mit grösseren Mengen habe ich Entwicklungskolben derselben Form angewandt,

deren Kugeln 200 oder 500 ccm Inhalt entsprechen. Um 190–200 g Chlor zu entwickeln, wie bei der unten beschriebenen Darstellung von Phosphortrichlorid, benutze ich einen 1½ Liter-Kolben (Inhalt der Kugel 1400 ccm). Derselbe ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, welcher einen Bulk'schen Tropftrichter, dessen Ende ausgezogen und umgebogen ist und ein T-Rohr enthält. Das eine Ende des Letzteren wird mit der Waschflasche und das andere mit einer nach unten gebogenen Röhre von 40–45 ccm Länge verbunden; diese dient als Sicherheitsröhre. Bei Darstellungen wie die von Chlorphosphor hat diese Form der Sicherheitsröhre die Annehmlichkeit, dass man auch in einem Abzug leicht jede Druckzunahme im Apparat bequem beobachten kann. Will man alles Chlor gut ausnutzen, so muss man, nachdem alles Natriumchlorat zugegeben ist, noch kurze Zeit bis zum schwachen Sieden erwärmen.

Um nun zu ermitteln, ob diese Chlorgewinnung zu präparativen Arbeiten sich eignet und wie weit hierbei eine Ausnutzung der theoretisch möglichen Chlormenge erfolgt, habe ich eine Reihe Darstellungen von Phosphortrichlorid ausgeführt und zwar mit Mengen von 20 und 50 g Phosphor, also entsprechend den Uebungsbeispielen in chemischen Laboratorien. 50 g Phosphor erfordern zur Umwandlung in Trichlorid 171.6 g Chlor. Bei quantitativer Ausnutzung des Chlors, welches sich aus Natriumchlorat entwickeln kann, wären für diese Chlormenge 85.8 g ClO_3Na und von dem von mir benutzten Salz 87.7 g nothwendig. Aus den verschiedenen Versuchen hat sich ergeben, dass von Letzterem ungefähr 98 g erforderlich sind, sodass eine Ausnutzung von 89 pCt. des Natriumchlorats erreicht ist.

Zur Darstellung des Phosphortrichlorids halte ich es für am bequemsten, den Phosphor mit einer genügenden Menge Phosphortrichlorid zu übergiessen und in dieses das Chlor einzuleiten. Es setzt dies aber voraus, dass der Chlorstrom ein sehr regelmässiger ist. Bei der Anwendung von Natriumchlorat lässt sich dies durch gut regulirtes Zufließen der Salzlösung sehr leicht bewirken.

Diese Methode macht es möglich, ebenso gut rothen wie gelben Phosphor zu benutzen. In Unterrichtslaboratorien ist sicherlich die Anwendung von rothem Phosphor vorzuziehen. Ueber Darstellung von Phosphortrichlorid aus demselben habe ich in den Lehr- und Hand-Büchern nichts aufgefunden. Für 50 g Phosphor genügt ein Kolben von 250 ccm Inhalt; Fig. 2 entspricht dem von mir benutzten. Die Röhre a, welche zum Einleiten des Chlors dient, darf nicht zu eng sein, nicht weniger als 9 mm Durchmesser haben. Um eine Verstopfung durch Pentachlorid in derselben beseitigen zu können, kann man sie durch einen Stopfen verschliessen, der mit einem Glasstab b versehen ist. Es ist unbedingt anzurathen, denselben nur so lang zu nehmen, dass er gerade bis an das Ende des Einleitungs-

rohres reicht und nicht bis an die Wandung des Ballons hinuntergestossen werden kann. Bei Anwendung von gelbem Phosphor habe ich ihn aber nie zu benutzen gebraucht. Die Röhre c ist mit einem aufsteigenden Kühler d verbunden.

Will man rasch arbeiten, so muss man einen intensiv wirkenden Kühler und zwar am besten einen Kugelkühler anwenden. Unbedingt nöthig ist es, dass er, wie in Figur 2, unten schräg abgeschnitten ist, damit das condensirte Phosphorchlorid leicht zurückfliesst. Die Zuleitungsröhre muss gut in das ursprünglich zugegebene Trichlorid eintauchen. Berührt sie nur die Oberfläche oder taucht sie anfangs nur wenig ein, so bildet das in Folge der Reactionswärme verdampfte Trichlorid in dem oberen Theil leicht zu grosse Mengen Phosphorpentachlorid. Es ist deshalb gut, nicht zu wenig Trichlorid in den Kolben zuzugeben; für 50 g gelben Phosphor genügen aber 50 ccm Phosphortrichlorid. Um die Röhre gut in den Kolben einsetzen zu können, habe ich den gelben Phosphor nach dem Zufügen des Trichlorids durch Eintauchen des Kolbens in warmes Wasser geschmolzen. Etwas Pentachlorid bildet sich jedoch anfangs immer, doch wird dies im Verlauf der Reaction durch das condensirte Trichlorid heruntergespült. In $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stunden lässt sich die Umwandlung von 50 g gelbem Phosphor in Chlorür leicht bewirken, wenn man dafür sorgt, dass der Chlorstrom fortwährend ein sehr rascher ist und zwar so rasch, als es die Leistungsfähigkeit des Kühlers gestattet. Die Ausbeute an Trichlorid ist quantitativ. Zum Beleg führe ich eine Darstellung an, bei der das Augenmerk auf ein möglichst rasches Arbeiten gerichtet war. Das Kölbchen enthielt 51 g gelben Phosphor und 85 g Phosphortrichlorid; zur Chlorentwicklung wurden 1000 ccm Salzsäure von 1.12 spec. Gewicht und 200 g Natriumchlorat benutzt. Das Eintropfen der Chloratlösung dauerte genau eine Stunde, dann wurde noch während zehn Minuten der Entwicklungskolben stärker erwärmt. Da alsdann die Chlorentwicklung nachliess und in der Zuleitungsröhre sich Phosphorpentachlorid auszuschcheiden begann, wurde das Einleiten unterbrochen. Die geringe Menge Phosphorpentachlorid hatte sich nach kurzer Zeit mit dem noch gelösten Phosphor in Trichlorid umgewandelt. Die Gewichtszunahme des Kölbchens betrug 174.5 g; 51 g Phosphor erfordern zur Ueberführung in Trichlorid 175 g Chlor. Das Phosphortrichlorid wurde direct aus dem Kölbchen im Wasserbade abdestillirt; die Menge desselben betrug nach Abzug des ursprünglich hinzugefügten Trichlorids 220 g. Zum Trocknen des Chlors war nur eine Flasche mit concentrirter Schwefelsäure benutzt worden.

Bei Anwendung von 50 g rothen Phosphors genügt es, 40 ccm Phosphortrichlorid zuzufügen, da die Reaction weniger energisch ist; auch kann man den Chlorstrom noch etwas schneller gehen lassen. Bei rothem Phosphor bildet sich anfangs in den oberen Theilen des

Kölbehens gleichfalls etwas Pentachlorid. Da ein Theil des rothen Phosphors in dem Trichlorid herumschwimmt, so bemerkt man häufig in der Zuleitungsröhre ganz schwache Lichterscheinungen. In Folge der langsameren Einwirkung des rothen Phosphors auf Pentachlorid tritt gegen Ende der Darstellung leicht Verstopfung der Röhre ein. Sowie die Sicherheitsröhre eine Druckzunahme anzeigt, kann man dann mit Hülfe des Glasstabes das Pentachlorid herunterstossen. Man kann aber auch die Darstellung unterbrechen, da dieses Verstopfen erst beginnt, wenn nur noch wenig Phosphor vorhanden ist. Auch ist es zweckmässig für dieselbe Natriumchloratmenge von vornherein etwas mehr rothen Phosphor als beim Arbeiten mit gelbem zu nehmen; der unangegriffene Theil kann nach dem Abdestilliren zurückgewonnen werden. 50 g rother Phosphor, 75 g Phosphorchlorür und 95 g Natriumchlorat lieferten eine Gewichtszunahme von 163 g. Die Ausbeute von überdestillirtem Phosphortrichlorid betrug nach Abzug des anfangs zugesetzten, 205 g; 1.5 g rother Phosphor wurden zurückgewonnen. Das auf diese Weise dargestellte Trichlorid hat auch den Vortheil, vollkommen phosphorfrei zu sein.

Sowohl bei den Darstellungen aus gelbem wie aus rothem Phosphor brauchen die Kolben, in denen die Chlorirung erfolgt, nicht erhitzt zu werden, man kann sie deshalb in eine Schale oder in ein Glasgefäss stellen. Doch ist bisher bei keiner Darstellung des Phosphortrichlorids ein Kolben gesprungen. Da dem Chlor etwa 5 pCt. Chlordioxyd beigemischt sind, so war die Möglichkeit gegeben, dass sich Phosphoroxychlorid bilde. Es ist dies aber keinesfalls in grösserem Maassstabe der Fall als es durch Einwirkung von etwas Feuchtigkeit auf das anfangs gebildete Pentachlorid entstehen kann. Das aus dem Wasserbade abdestillirte Phosphortrichlorid ging beim Fractioniren vollständig unter 80° über. Der Rückstand im Chlorirungskolben war immer sehr unbedeutend.

Auch zu Vorlesungsversuchen wurde die Chlordarstellung aus Natriumchlorat mit Vortheil benutzt; es lassen sich rasch die zu Verbrennungserscheinungen benutzten Cylinder mit Chlor füllen. Dieses ist freilich etwas intensiver gefärbt als reines Chlor, doch dürfte dies in einem grösseren Auditorium kein Fehler sein. Uebelstände bei den Vorlesungsversuchen sind nicht bemerkbar geworden.

Für eine Reihe von Darstellungen, wie z. B. diejenige des Chloranils aus Phenylendiamin, ist es ebenfalls vorthellhaft, das chlorsaure Kalium durch das leichtlösliche Natriumchlorat zu ersetzen.

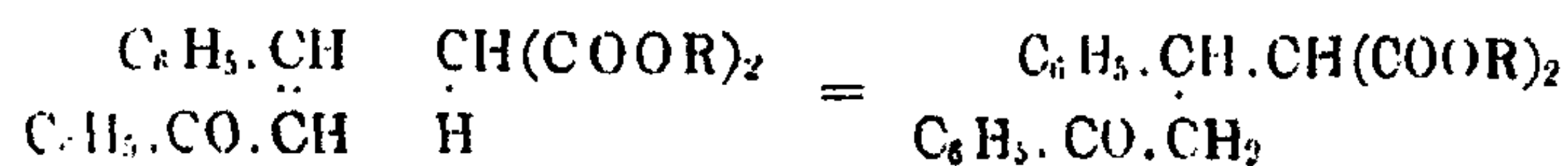
Genf, Universitätslaboratorium.

102. Hans Stobbe: Eine einfache Synthese der δ -Ketonsäuren.

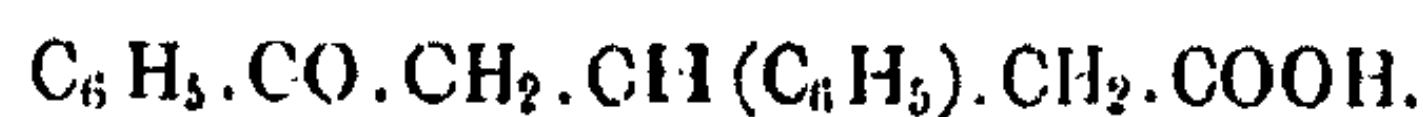
[Mitteilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Februar 1901.)

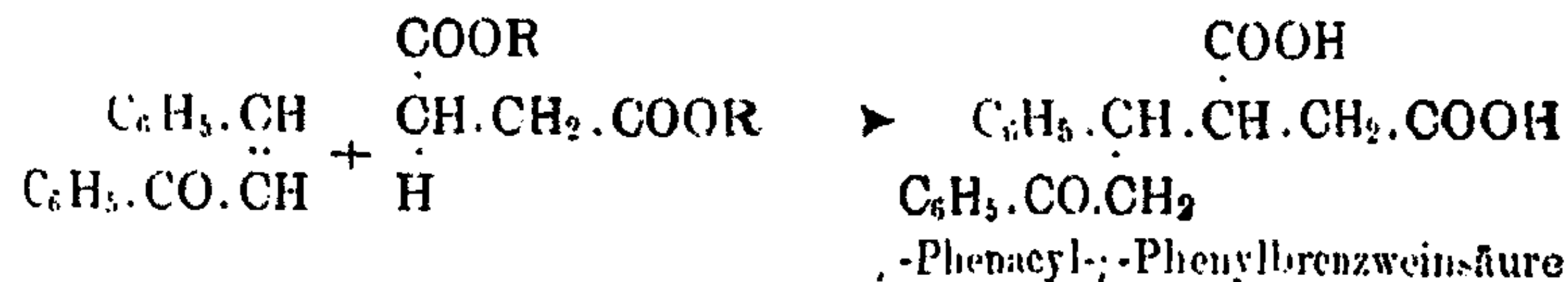
Durch sehr zahlreiche und umfangreiche Arbeiten mehrerer Forscher¹⁾ ist bewiesen, dass sich Verbindungen vom Typus des Malonsäureesters (Acetessigester, Oxalessigester, Acetondicarbonsäureester, Desoxybenzoin, Acetylaceton, Cyanessigester, Benzylcyanid u. a.) bei Gegenwart alkalischer Mittel an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome einer $\alpha\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung (Keton oder Säureester) anlagern, z. B. Malonsäureester an Benzylidenacetophenon



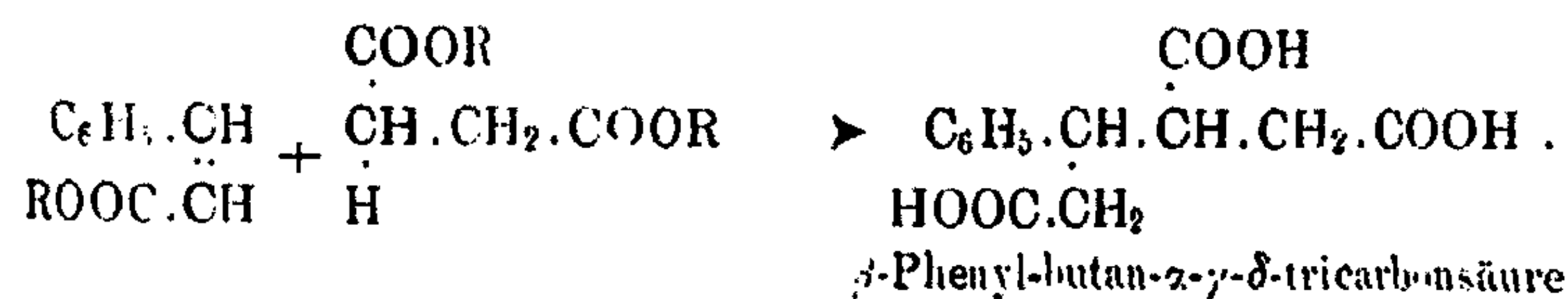
Aus diesem Dicarbonsäureester entsteht durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung leicht eine δ -Ketonsäure, die β -Phenyl- γ -Benzoylbuttersäure²⁾,



Während aber nach diesen bisherigen Untersuchungen zu solchen Synthesen nur Verbindungen mit sogenannter „saurer Methylengruppe“ ($\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.$; $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CO}.$; $.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CN}$; $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CN}$) geeignet schienen, habe ich in meinen beiden letzten Abhandlungen³⁾ nachgewiesen, dass auch der Bernsteinsäureester, also eine Verbindung mit der Gruppe $.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.$ ganz analog zu reagieren vermag: er addirt sich sowohl an $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone als auch an Säureester, z. B. an Benzylidenacetophenon,



und an Zimmtsäureester

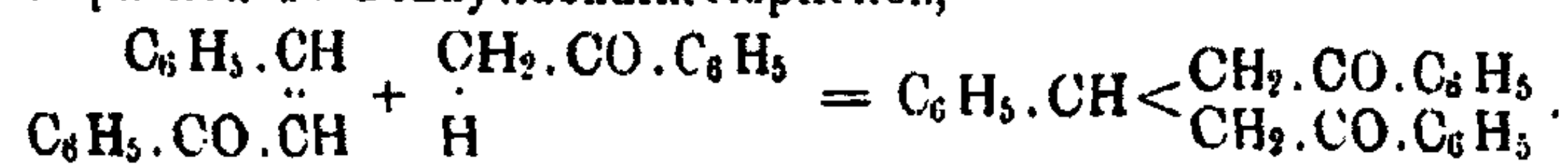


¹⁾ Auwers, Knoevenagel, Michael, Vorländer (Citate siehe in meiner Abhandlung Ann. d. Chem. 314, 113 [1901]; Bredt, diese Berichte 24, 607 [1891]; E. Erlenmeyer jr., diese Berichte 33, 2006 [1900].

²⁾ D. Vorländer und A. Knöttsch, Ann. d. Chem. 294, 332 [1897].

³⁾ Ann. d. Chem. 314, 111 [1901] u. 315, 219 [1901].

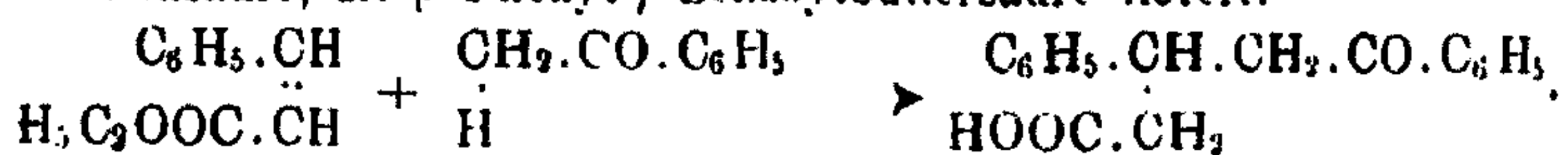
Schon früher berichteten St. von Kostanecki, A. Cornelsen und G. Rossbach¹⁾ über einige Fälle, bei denen sich auch die gewöhnlichen methylhaltigen Ketone vom Typus $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, also ebenfalls Substanzen ohne »saure Methylengruppe«, mit $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen zu 1.5-Diketonen vereinigen, z. B. Benzylidenacetophenon mit Acetophenon zu Benzylidendiacetophenon,



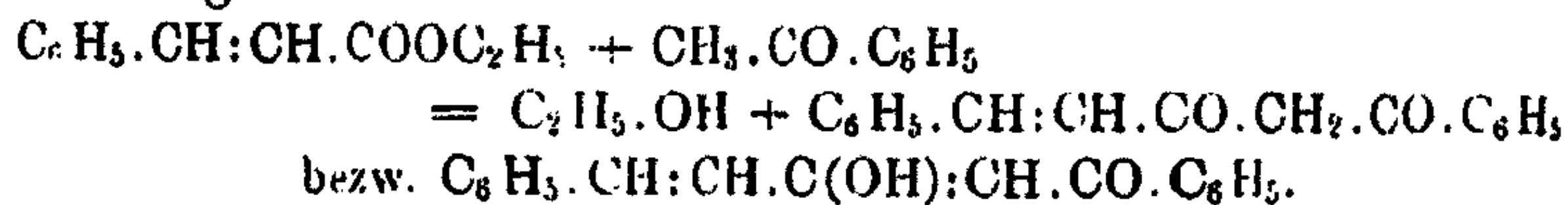
Da nun also der Berrsteinsäureester sich an beide Arten der ungesättigten Carbonylverbindungen anlagert, interessirte es mich zu erfahren, wie sich die methylhaltigen Ketone gegen ungesättigte Säureester verhalten würden.

Ich wählte für die ersten Versuche das Acetophenon und den Zimmtsäureester. Die Reaction konnte auf zweierlei Weise verlaufen:

I. Die beiden Verbindungen addiren sich, wie in den oben angegebenen Beispielen, zu einem Ester, der bei der Verseifung eine δ -Ketonsäure, die β -Phenyl- γ -Benzoylbuttersäure liefert:



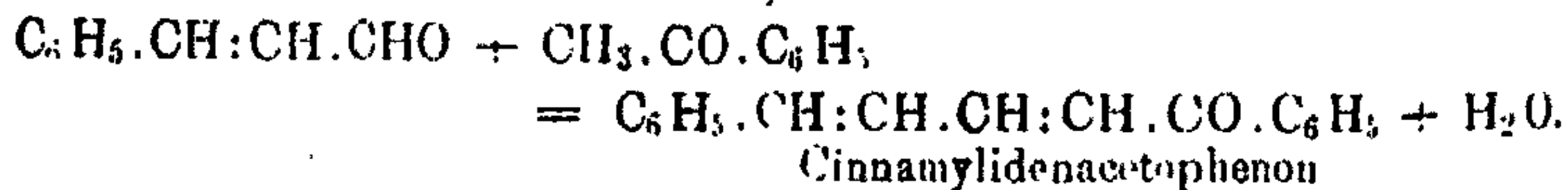
II. Das Keton und der Zimmtsäureester condensiren sich unter Alkoholaustritt zu einem Diketon bzw. Ketonalkohol nach folgender Gleichung:



Die letztere Reactionsweise würde vollkommen den zahlreichen Claisen'schen Synthesen entsprechen, bei welchen aus Ketonen und gesättigten aliphatischen Estern (Bssigester etc.) oder Benzoësäureester und dessen Derivaten Diketone bzw. Ketonalkohole gebildet werden.

Der Versuch hat gezeigt, dass sich der Process bei den unten angegebenen Bedingungen mit überraschender Leichtigkeit im Sinne der Gleichung I vollzieht, dass also Anlagerung des Acetophenons an Zimmtsäureester erfolgt.

Dieses Resultat ist um so bemerkenswerther, als sich nach den Untersuchungen von Diehl und Einhorn²⁾ und M. Scholtz³⁾ der Zimmtaldehyd mit den Ketonen zu doppelt ungesättigten Ketonen unter Wasseraustritt condensirt, z. B.



¹⁾ Diese Berichte 29, 241, 1488, u. 2245 [1896].

²⁾ Diese Berichte 18, 2320 [1885]. ³⁾ Diese Berichte 28, 1730 [1895].

Die Synthese der β -Phenyl- γ -benzoylbuttersäure.
(In Gemeinschaft mit Hans Volland.)

Zu 19 g in absolutem Aether suspendirtem und im Eiskochsalzgemisch gekühlten alkoholfreien Natriumäthylat (1 Mol.) lässt man langsam ein Gemisch von 34 g Acetophenon (1 Mol.) und 50 g Zimmtsäureester (1 Mol.) fließen.

Nach dreitägigem Stehen bei niederer und darauffolgendem mehrtägigen Verweilen bei Zimmertemperatur bildet sich an Stelle des vollkommen gelösten Äthylates durch langsame Verseifung der vorhandenen Ester ein Schlamm von Natriumsalzen, der sich durch wenige Tropfen Wasser rasch vermehrt. Auf weiteren Zusatz von Wasser löst sich der Schlamm auf; man erhält zwei Flüssigkeitsschichten.

Der Verdampfungsrückstand der oberen ätherischen Schicht ist ein braunes Oel, das bis jetzt nicht näher untersucht wurde.

Aus der unteren, wässrig-alkalischen Schicht fällt auf Zusatz von Schwefelsäure ein Säuregemisch nieder, das zur Hauptsache aus Zimmtsäure und β -Phenyl- γ -benzoylbuttersäure besteht und beim Verdampfen seiner ätherischen Lösung als eine theils syrupöse, theils feste Masse hinterbleibt.

Die Versuche, das Säuregemisch durch fractionirte Krystallisation aus Wasser oder aus einem Chloroform-Petroläther-Gemisch in seine Bestandtheile zu zerlegen, waren erfolglos. Wir erhielten stets Gemenge, die meist zwischen 118–132°, selten bei höherer Temperatur schmolzen.

Erst durch Semicarbazidchlorhydrat gelang es, die Ketonssäure zu isoliren. Als beispielsweise eine aus Wasser krystallisirte weisse Säure (8.5 g) in verdünntem Alkohol gelöst und mit Semicarbazidchlorhydrat (5 g) und der berechneten Menge essigsaurem Kalium versetzt worden war, schied sich allmählich das Semicarbazon der β -Phenyl- γ -benzoylbuttersäure, $C_6H_5.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$, ab, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus 90-procentigem Alkohol bei 212.5–213° schmolz.

0.1992 g Sbst.: 0.4662 g CO_2 , 0.1063 g H_2O . — 0.1965 g Sbst.: 21.4 ccm N (13°, 757 mm).

$C_{18}H_{19}O_3N_3$. Ber. C 66.43, H 5.86, N 12.96.
Gef. » 66.22, » 6.15, » 12.87.

Aus dem alkoholischen Filtrate der Semicarbazonsäure wurden durch Wasser reichliche Mengen Zimmtsäure gefällt.

0.1990 g Sbst.: 0.5333 g CO_2 , 0.0957 g H_2O .

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.97, H 5.40.
Gef. » 73.08, » 5.34.

Die Semicarbazonsäure, die sich übrigens auch aus den tiefdunklen syrupösen Säuregemischen in fast reiner Form gewinnen

löst, liefert bei längerem Digeriren mit 30-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade glatt die freie β -Phenyl- γ -benzoylbuttersäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Sie krystallisirt aus Wasser in flachen Nadeln oder schiefwinkligen Platten und schmilzt bei $152-153.5^\circ$.

0.1968 g Sbst.: 0.5479 g CO_2 , 0.1088 g H_2O . — 0.1938 g Sbst.: 0.5375 g CO_2 , 0.1053 g H_2O .

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.12, H 5.97.
Gef. » 75.93, 75.68, » 6.14, 6.04.

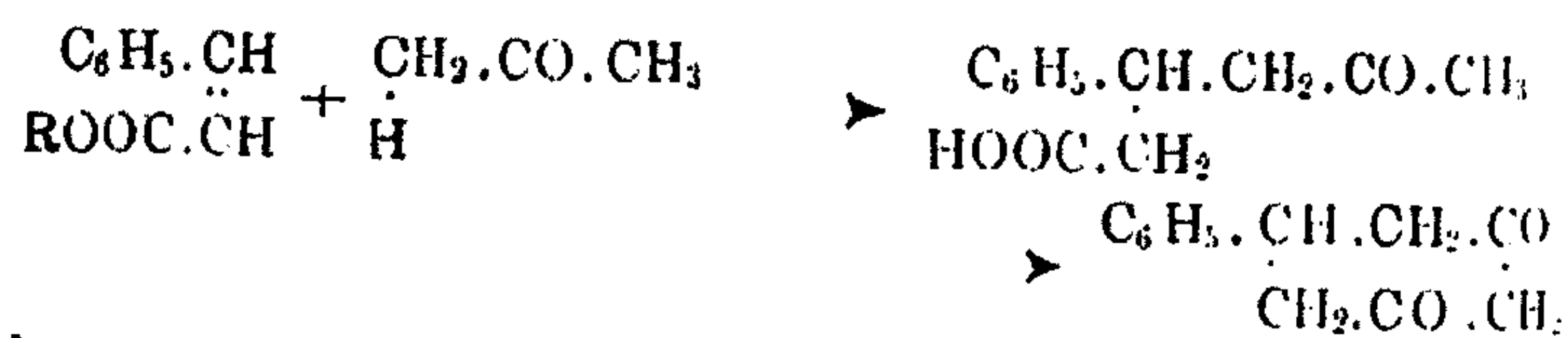
Der Schmelzpunkt ihres Oxims liegt bei $144-145.5^\circ$.

Diese δ -Ketonsäure ist also identisch mit derjenigen Säure, die Vorländer und Knöttsch¹⁾ aus dem Einwirkungsproduct des Benzylidenacetophenons auf Natriummalonsäureester erhielten.

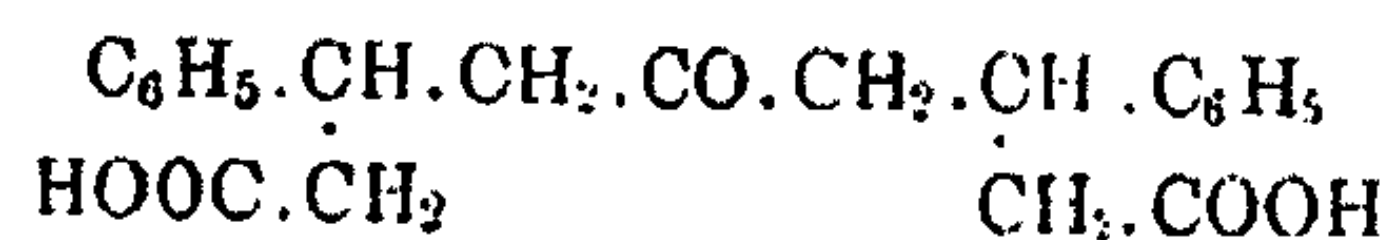
Während diese Forscher die Ketonsäure durch Vereinigung eines $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketons und eines gesättigten Esters darstellen, gewinne ich dieselbe Säure aus einem $\alpha\beta$ -ungesättigten Ester und einem gesättigten Keton.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass man nach meiner Methode bei geeigneter Wahl der Ester und der Ketone nicht nur alle von Vorländer erhaltenen δ -Ketonsäuren und Hydroresorcinderivate, sondern auch verschiedene andere, analog constituirte Verbindungen in bequemer Weise wird bereiten können.

Ich werde selbstverständlich eine grössere Anzahl solcher Synthesen ausführen lassen und ferner untersuchen, welche Producte bei wechselnden Mengenverhältnissen von Keton und Ester gebildet werden, ob beispielsweise aus 1 Mol. Aceton und 2 Mol. Zimmtsäureester nur die β -Phenyl- γ -acetylbuttersäure bezw. das Phenylhydroresorcin:



oder etwa eine Säure von der Formel:



entstehen wird.

Mit diesen Versuchen sind einige meiner Mitarbeiter bereits beschäftigt.

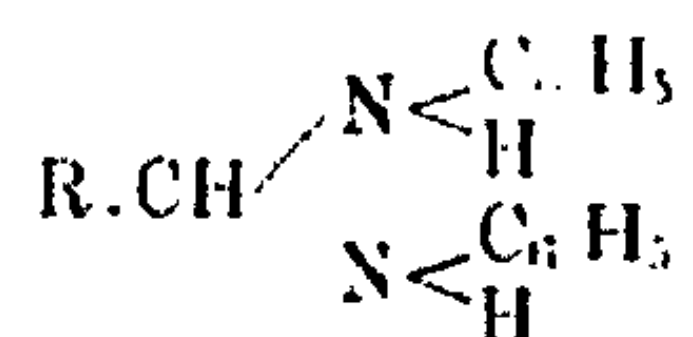
¹⁾ loc. cit.

103. A. Eibner: Ueber ein halogensubstituirtes Amino-mercaptan.

(Vorläufige Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium, der technischen Hochschule München.)

(Eingegangen am 5. März 1901.)

In einer vor ca. zwei Jahren erschienenen Arbeit über Diphenaminverbindungen aliphatischer Aldehyde¹⁾ erwähnte ich, dass es mir damals weder nach den älteren Methoden der Acylierung, noch nach derjenigen von Deninger²⁾ gelungen war, aus den genannten, von mir erhaltenen Verbindungen von der Form:



organische Säurederivate darzustellen. Es war stets Spaltung des Moleküls unter Bildung des betr. Anilides eingetreten.

Die Anwendung von Thioessigsäure als Acylierungsmittel nach Pawlowsky³⁾ jedoch, die auf der äusserst leichten Abtrennung der Gruppe (SH) in dieser Säure beruht, lieferte in einem Falle, wenn auch nicht das erwartete Acylderivat, so doch an dessen Stelle eine neue Verbindung, die vielleicht einiges Interesse beanspruchen darf.

Versetzt man das durch Einwirkung von Chloral auf Anilin von Cöch⁴⁾ und später von Wallach⁵⁾ dargestellte krystallisirte Trichloräthylidendiphenamin in fein gepulvertem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur mit Thioessigsäure, so beginnt alsbald unter Erwärmung eine kräftige Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die solange anhält, bis die Base gelöst ist. Beim Erkalten krystallisirt hierauf, besonders rasch auf Zusatz von wenig Alkohol, eine farblose Nadeln bildende Verbindung aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in prachtvollen, glasglänzenden, farblosen, bis zu 5 mm langen, derben und geruchlosen Prismen vom Schmp. 99° erhalten wird.

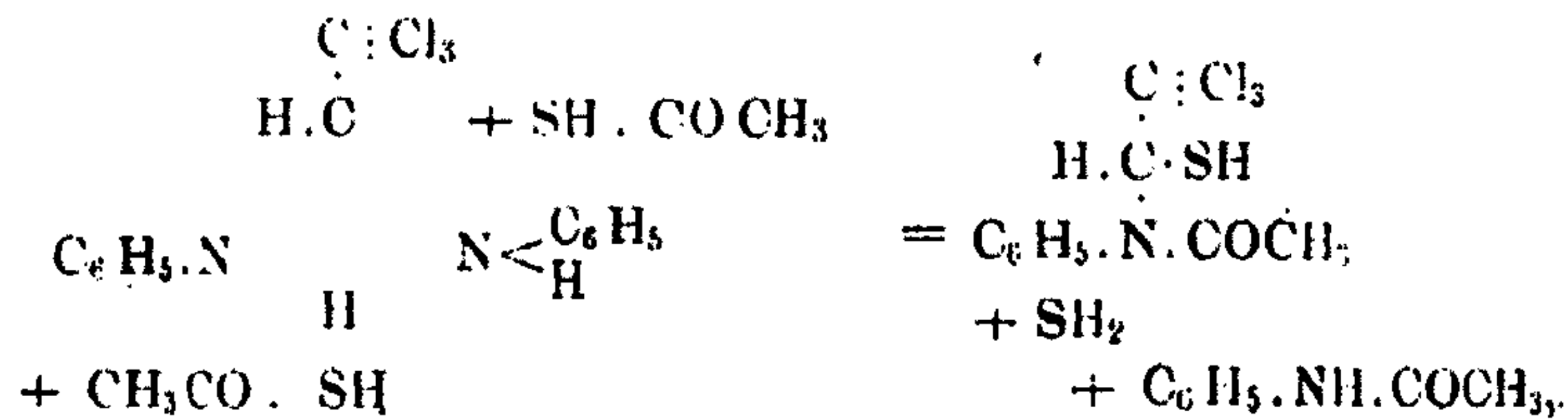
Der neue Körper ist vollkommen luftbeständig, erleidet aber durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol geringe Veränderung unter Abscheidung von Schwefel und enthält neben diesem noch Stickstoff und Chlor.

0.2401 g Sbst.: 0.3559 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.4852 g Sbst.: 0.6186 g AgCl. — 0.4010 g Sbst.: 0.3160 g BaSO₄. — 0.3266 g Sbst.: 15.0 ccm N (20°, 720 mm).

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 336–370 [1898].²⁾ Diese Berichte 28, 1322 [1895].³⁾ Diese Berichte 31, 661 [1898].⁴⁾ Diese Berichte 9, 1337 [1876].⁵⁾ Ann. d. Chem. 173, 275.

$C_{10}H_{19}NOSCl_3$. Ber. C 40.20, H 3.35, N 4.69, S 10.73, Cl 35.59.
 Gel. » 40.88, » 3.85, » 4.85, » 10.83, » 35.89.

Die Entstehung dieser Verbindung kann in folgender Weise gedeutet werden:



und es müsste sonach als Nebenproduct bei dieser Reaction Acetanilid auftreten. Dies ist in der That der Fall: Aus den gelb gefärbten, nach Thioaldehyden riechenden Filtraten der Verbindung vom Schmp. 99° krystallisiren sehr beträchtliche Mengen Acetanilid vom Schmp. 114° aus.

Der bei der Einwirkung von Thioessigsäure auf Trichloräthylidendiphenamin als erstes Reactionsproduct entstandene neue Körper darf auf Grund der Analyse und seiner Eigenschaften als Acetylphenyl- α -aminotrichloräthylmercaptan angesehen werden.

Ein Aminomercaptan ist meines Wissens zum ersten Male von Gabriel und Leupold¹⁾ aus μ -Mercaptothiazolin durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erhalten worden. Doch ist dasselbe im

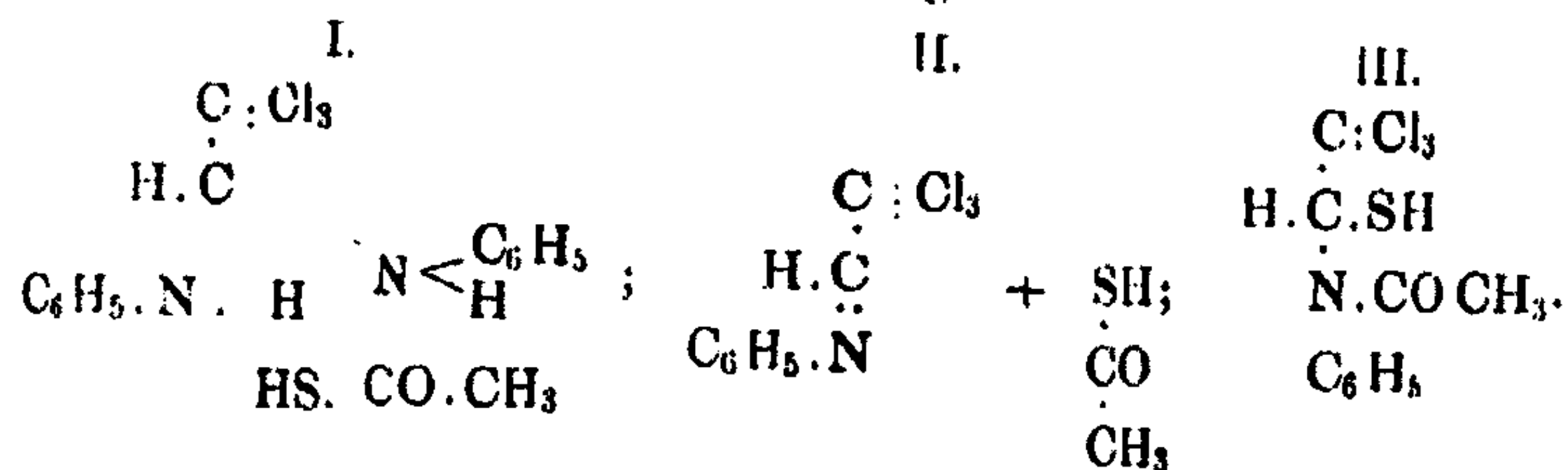
Gegensatz zu obigen ein β -Aminomercaptan von der Form $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$

Später wurde von Posner²⁾ aus Phtalimidosulfonal durch Spaltung mit Salzsäure das β -Aminosulfonal erhalten. α -Aminomercaptane, d. h. solche, welche die Aminogruppe am gleichen Kohlenstoffatom wie den Schwefel tragen, sind, so viel mir bekannt, noch nicht dargestellt.

Die Beständigkeit des von mir erhaltenen Mercaptans ist, wie vorauszusehen war, keine grosse. Von verdünnten Mineralsäuren wird es bei gewöhnlicher Temperatur zwar nicht verändert, beim Erhitzen jedoch rasch unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Chloral und Acetanilid zerlegt. Der Versuch, aus dieser Verbindung nach Baumann ein Sulfonal darzustellen, ergab bis jetzt nur sehr geringe Mengen eines in Nadeln krystallisirenden, in heissem Wasser löslichen, Chlor und Stickstoff noch enthaltenden Productes, welches zur Analyse nicht hinreichte. Weitere Versuche zu 'gedachtem Zwecke behalte ich mir vor.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2632 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 32, 1239 [1899].

Man kann die zu diesem substituirten Aminomercaptan führende Reaction auch als eine Addition von Thioessigsäure an die hypothetische tertiäre Anhydroverbindung aus Chloral und Anilin auffassen. Als solche erscheint sie thatsächlich, wenn man annimmt, dass diese Säure in erster Phase Anilin in Form von Acetanilid von der ursprünglichen Diphenaminverbindung abtrennt:

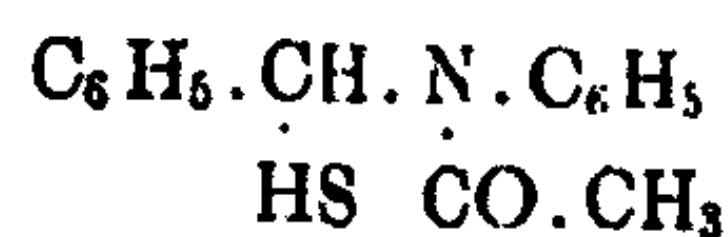


Es lag daher nahe, die Additionsfähigkeit der Thioessigsäure an die beständige tertiäre Anhydroverbindung Benzylidenanilin zu erproben, um so mehr, als in letzterer Zeit eine Reihe von neuen Anlagerungsreactionen¹⁾ dieses Körpers bekannt geworden sind.

Löst man 1 Mol.-Gew. Benzylidenanilin in einem Gemisch von wenig Aether und viel Petroläther und setzt zur Lösung etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Thioessigsäure, so beginnt nach kurzem Stehen eine reichliche, aus feinen Nadeln oder dünnen Prismen bestehende, fast weisse Krystallisation. Durch nochmaliges Lösen in trockenem Aether-Petroläther, erhält man farblose, dünne, prismatische Krystalle, die bei 75° schmelzen.

0.2428 g Sbst.: 0.2306 g BaSO₄. — 0.3271 g Sbst.: 0.3022 g BaSO₄.
C₁₅H₁₅ONS. Ber. S 12.45. Gef. S 13.04, 12.68.

Es liegt also sehr wahrscheinlich ein Additionsproduct



vor. Naturgemäss ist es unbeständig. Lässt man das Filtrat der ersten reinen Krystallisation mehrere Stunden stehen, so scheidet es gelb gefärbte, stark nach Thioaldehyd riechende Blättchen ab, die zum Unterschiede von der vorigen Verbindung in Aether nicht mehr löslich sind und, damit weiss gewaschen, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser sich als Acetanilid vom Schmp. 114° erwiesen.

Es hat also bei gewöhnlicher Temperatur schon Spaltung des Additionsproductes stattgefunden.

¹⁾ Vergl. Anlagerungen von Benzalanilin an Acetessigester und Oxal-ester, R. Schiff und Bertini, diese Berichte 30, 601 [1897], ferner an ungesättigte α-Oxysäureester, R. Schiff und S. Gigli, ebenda, 31, 1306 [1898]; Blanck und Goldstein, ebenda, 28, 145 [1895]; 29, 313 [1896]. Francis E. Francis, Journ. Chem. Soc. 75, 365; Proc. Chem. Soc. 16, 169.

Diese Reaction des Benzalanilins gab auch Gelegenheit, die je nach der Qualität der benachbarten Gruppen und der Agentien sehr verschiedene Additionsfähigkeit der Azomethingruppe zu beobachten. Das Phenyläsenöl, das mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur in energischer Weise unter Lösung der Doppelbindung und Bildung von Sulfo-carbanilid reagirt, wird von Thioessigsäure selbst bei längerem Erhitzen auf 100° im Rohr nicht verändert. Bei zweistündigem Erhitzen beider auf 200° jedoch erhält man als Hauptproducte der eingetretenen Reaction Acetanilid und Schwefelkohlenstoff, welcher letzterer mittels des daraus erhaltenen xanthogensauren Kaliums und des entsprechenden gelben Kupfersalzes nachgewiesen wurde.

Es hat also intermediär Anlagerung von Thioessigsäure stattgefunden.

Ich gedenke, das Studium der Einwirkung von Thioessigsäure auf Anil- und auch Diphenamin-Verbindungen der Aldehyde fortzusetzen.

Hrn. stud. M. Goldschmidt, der mich bei einem Theile dieser Arbeit auf das Trefflichste unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

104. H. v. Pechmann und Julius Obermiller: Ueber Abkömmlinge des β -Methylumbelliferons¹⁾.

(Studien über Cumarine, IX. Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

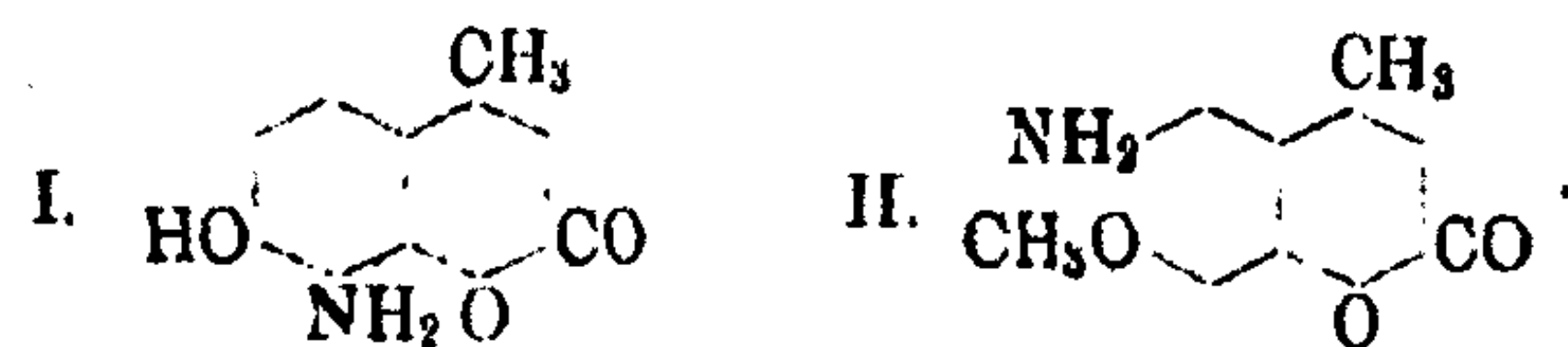
(Eingegangen am 27. Februar 1901.)

Nach der von v. Pechmann und Duisberg entdeckten Cumarinsynthese lassen sich mit guten Ausbeuten nur solche Phenole mit Acetessigestern condensiren, welche zwei Hydroxyle in der *m*-Stellung enthalten. Ursprünglicher Zweck vorliegender Untersuchung war es, an dem leicht zugänglichen β -Methylumbelliferon festzustellen, ob sich Oxycumarine successive nitriren, amidiren und hydroxyliren und so in neue, durch directe Synthese nicht darstellbare Oxycumarine verwandeln lassen. v. Pechmann und J. B. Cohen²⁾ haben schon einen diesbezüglichen vorläufigen Versuch angestellt, — aber ohne Erfolg. Wir haben diese Untersuchung weitergeführt, ohne dass es bisher gelungen ist, die Amidogruppe des 3-Amido- β -methylum-

¹⁾ Vergl. Dissert. von J. Obermiller, Tübingen, 28. Februar 1900.

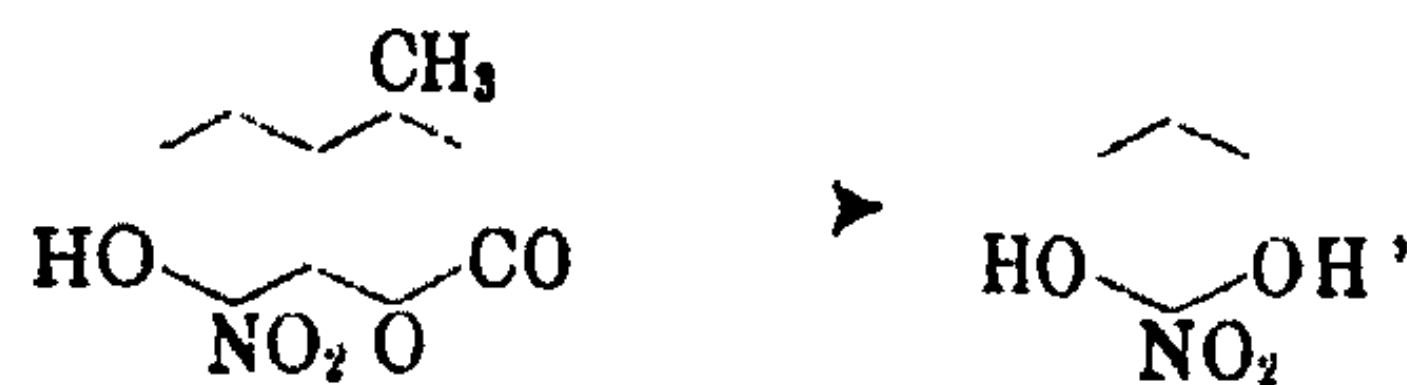
²⁾ Diese Berichte 17, 2136 [1884].

belliferons (I), dessen Methyl- oder Acetyl-Derivats, und des 5-Amido- β -methylumbelliferonmethyläthers (II), unmittelbar über die Diazoverbindung durch Hydroxyl zu ersetzen.

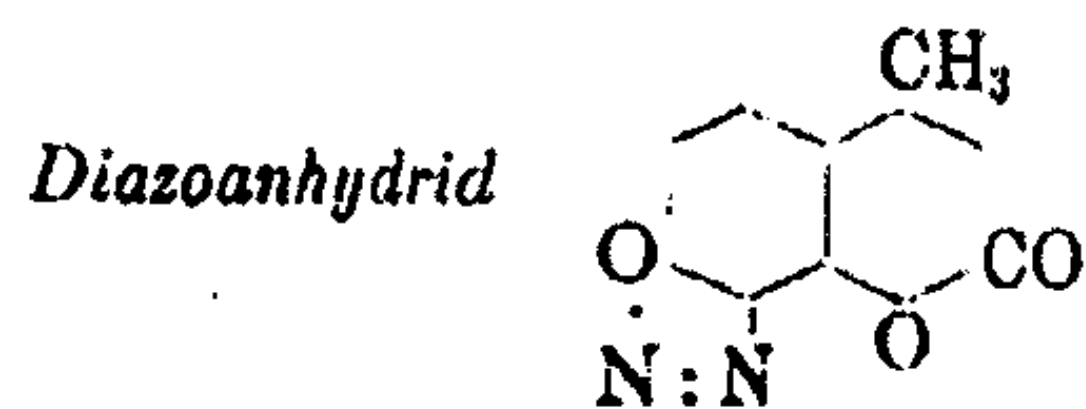


Im Laufe der Untersuchung sind wir auf Wahrnehmungen gestossen, welche ausserhalb des Gebietes der engeren Cumarinchemie liegen und nicht ohne allgemeines Interesse sind. Sie haben auch eine gewisse praktische Bedeutung, weil die betreffenden Verbindungen wegen ihrer guten Eigenschaften sich in besonderem Masse zur Untersuchung eignen. Es handelt sich um Beobachtungen aus den Capiteln der *Diazochemie* und der sogenannten *abnormen Reactionen*, resp. der *intramolekularen Umlagerungen*.

Durch Nitriren von β -Methylumbelliferon kann man als einziges Product das dimorphe 3-Nitro- β -methylumbelliferon erhalten, in welchem die Stellung der Nitrogruppe durch Abspaltung von 2-Nitroresorcin,



bewiesen ist. Durch Reduction entsteht 3-Amido- β -methylumbelliferon. Letzteres geht beim Diazotiren in das rothe, schön krystallisirende

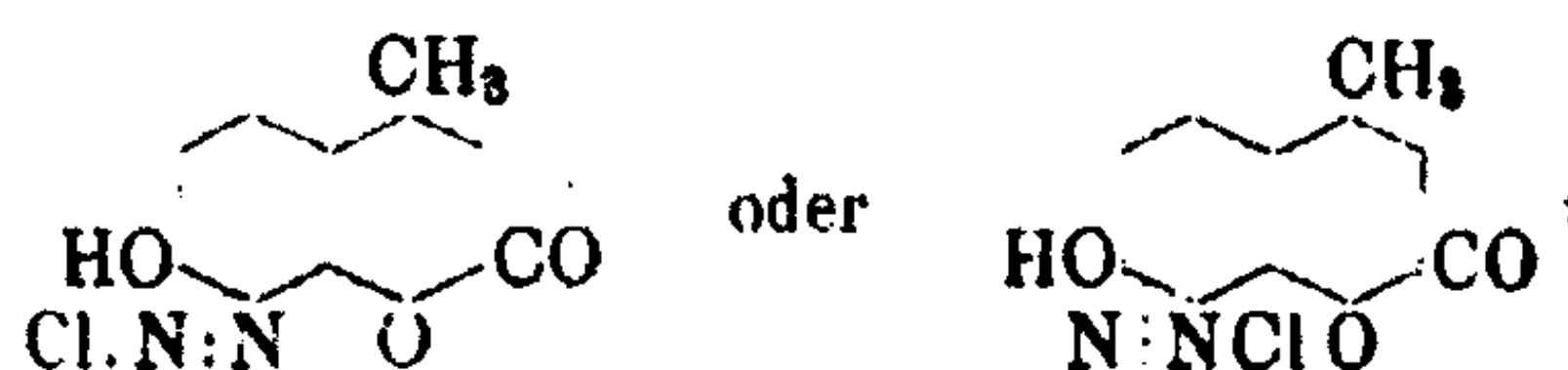


über. Dieses zeigt fast alle typischen Diazoreactionen, mit Ausnahme der Ersetzbarkeit der Amido- durch die Hydroxyl-Gruppe; jedoch scheint es, wie später mitgeteilt werden wird, möglich zu sein, auch diese Reaction auf einem Umwege — und zwar über das Hydrazin — zu realisiren. v. Pechmann und Cohen¹⁾ hatten die genannte Diazoverbindung in Händen, hielten sie aber auf Grund ihres Verhaltens beim Kochen mit verdünnten Säuren und der Analyse eines nicht homogenen Präparates (s. u.) für einen Nitrosokörper, welcher nun aus der Literatur zu streichen ist.

¹⁾ Diese Berichte 17, 2138 [1884].

Das Diazoanhydrid ist eine äusserst charakteristische Substanz, welche folgende Reactionen zeigt:

1. In Säuren ist es mit gelber Farbe löslich und wird daraus durch Soda oder Natriumacetat unverändert als rothes Krystallpulver gefällt. Die sauren Lösungen enthalten jedenfalls die Salze des nicht isolirbaren Diazohydroxyds, das gelbe salzsaure Salz,



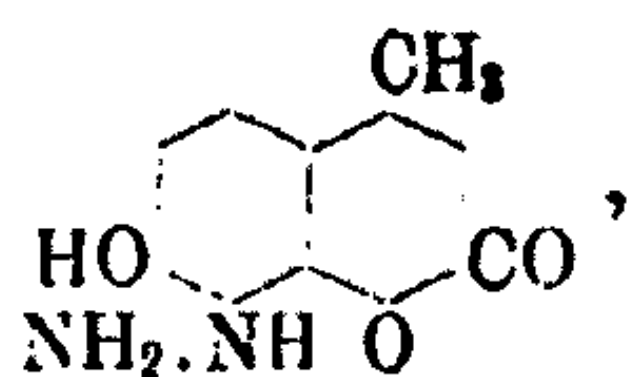
ist exsiccatorbeständig und kann isolirt und analysirt werden.

Während das Anhydrid in trockenem Zustand ziemlich unverändert bleibt, färbt sich das salzsaure Salz im Lichte roth. Besonders charakteristisch ist, dass die Salzlösungen zwar im Dunkeln haltbar sind, am Lichte jedoch sich rasch unter Abscheidung rother Flocken (s. unter 6) zersetzen, ohne dass Stickstoffentwicklung sichtbar wird.

2. Kocht man die Lösungen der Diazoverbindung in Säuren, so findet nur eine schwache Gasentwicklung statt. Die Flüssigkeit trübt sich unter Ausscheidung rother Flocken (s. u. 6) und das heisse Filtrat enthält β -Methylumbelliferon, sodass die Diazogruppe nicht durch Hydroxyl, sondern durch ein Wasserstoffatom substituiert wird. Fast augenblicklich, und zwar dann unter lebhafter Gasentwicklung, findet diese Umwandlung in Gegenwart von Kupferpulver statt.

3. Alkalien lösen mit blutrother Farbe; Säuren fällen daraus rothe Flocken, ohne dass die Diazoverbindung wieder regenerirt werden kann.

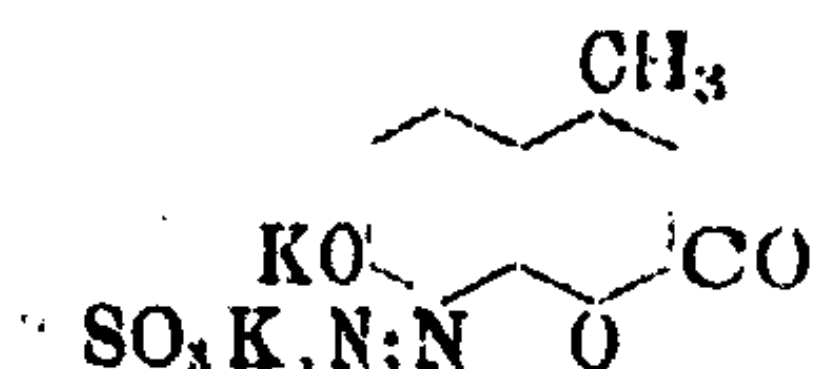
4. Reduktionsmittel wirken äusserst leicht ein. Stannochlorid und Salzsäure erzeugen ein weisses, unlösliches Zinnsalz, aus welchem das Hydrazin



isolirt werden kann. Es zeigt alle typischen und einige neue Eigenschaften der Hydrazine. Wahrscheinlich kann darin die Hydrazin-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt werden. Die Verbindung wird zur Zeit eingehender studirt, worüber später berichtet werden wird.

5. Schweflige Säure, Mono- und Dialkalisulfite werden addirt, wobei gelbe oder rothe Producte entstehen. Vorläufig ist nur

die rothe Verbindung mit Kaliumsulfit, welche wahrscheinlich die Zusammensetzung



besitzt, analysirt worden. Die Addition erfolgt demnach nicht an der doppelten Stickstoffbindung, wie dies H. v. Pechmann z. B. für Diazosulfosäure nachgewiesen hat, sondern unter gleichzeitiger Aufspaltung des Azoringes.

6. In alkalischer Lösung kuppelt die Substanz mit Phenolen. Die rothe Combination mit β -Methylumbelliferon ist möglicher Weise identisch mit dem Zersetzungsproduct der sauren Lösungen des Diazokörpers im Tageslicht. — Fügt man zur salzsauren Lösung der Diazoverbindung etwas Dimethylanilin, so tritt keine Farbenveränderung ein.

Ausser dem β -Methylumbelliferondiazoanhydrid, sind schon einige andere Verbindungen studirt worden, welche in die Gruppe der *o*-Diazoanhydride gehören, ich nenne das *o*-Diazophenol von Hantzsch und Davidson¹⁾, die Naphtoldiazoanhydride von E. Bamberger und Marie Baum²⁾ und das Anhydrid der Diazotetransäure von L. Wolff³⁾, resp. L. Wolff und Lüttringhaus⁴⁾. Ein Vergleich ergibt, dass das β -Methylumbelliferondiazoanhydrid theils den genannten Körpern ähnlich ist, theils von denselben abweicht; am nächsten steht es dem 1.2-Naphtalendiazoxyd von E. Bamberger und Baum, namentlich bezüglich Färbung und Lichtempfindlichkeit, während es sich davon durch die Unmöglichkeit des directen Ersatzes der Amidogruppe durch Hydroxyl unterscheidet.

Verhalten von 3-Amido- und 5-Amido- β -Methylumbelliferonmethyläther gegen salpetrige Säure.

Zur Verhinderung der Anhydrisirung der Diazoverbindung des β -Methylumbelliferons sollte Letzteres vorher im Phenolhydroxyl alkylirt werden.

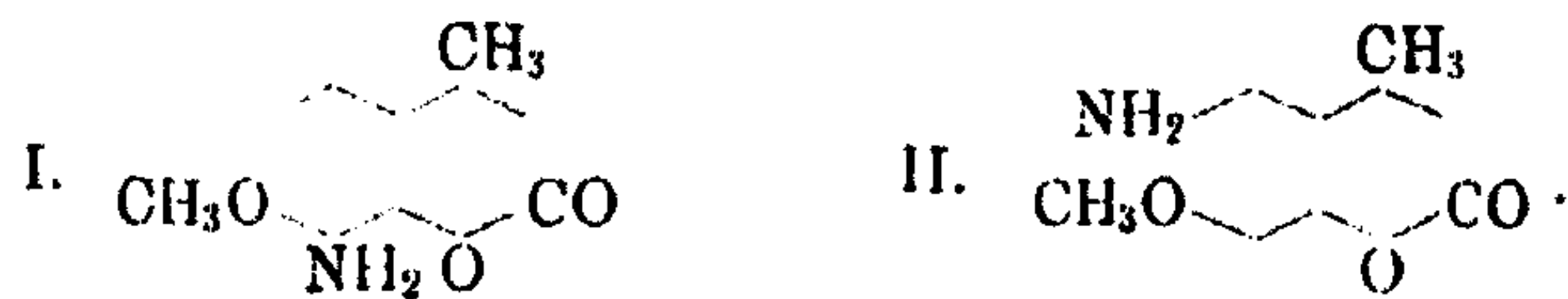
Führt man in die Hydroxylgruppe des 3-Nitro- β -methylumbelliferons Methyl ein und reducirt, so erhält man 3-Amido- β -methylumbelliferon (I). Nitriert man umgekehrt den Methyläther des β -Methylumbelliferons, so entstehen zwei Nitroproducte, welche bei

¹⁾ Diese Berichte 29, 1526 [1896].

²⁾ Vierteljahrsschr. d. naturforsch. Ges. in Zürich 1898, 827.

³⁾ Ann. d. Chem. 312, 121 [1900]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 312, 143 [1900].

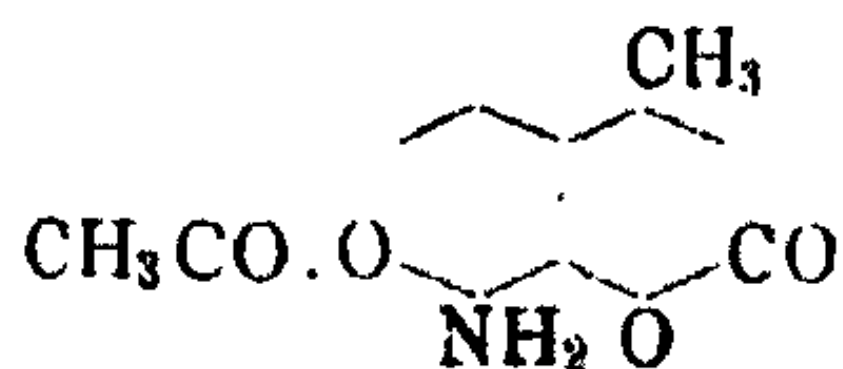
der Reduction obiges 3-Amido- (I) und ein neues 5-Amido- β -Methylumbelliferon (II) liefern:



Durch Diazotirung beider Basen resultiren farblose Lösungen, welche mit alkalischem Resorcin kuppeln, sodass der Process normal verlaufen zu sein scheint. Trotzdem entwickeln die Diazolösungen beim Erhitzen nur äusserst wenig Stickstoff und besitzen so grosse Beständigkeit, dass die Einführung der Hydroxylgruppe ebenfalls nicht bewerkstelligt wurde.

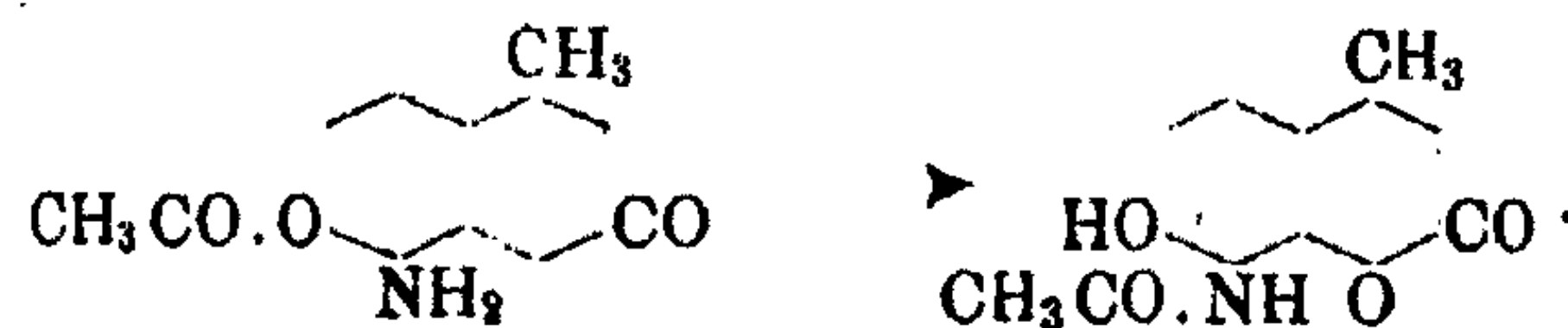
Ueber die vier Acetylderivate der 3-Amido- β -methylumbelliferons¹⁾.

In der gleichen Absicht wie die Methyläther von 3- und 5-Amido-methylumbelliferon sollte auch der O-Essigester des 3-Amido-methylumbelliferons

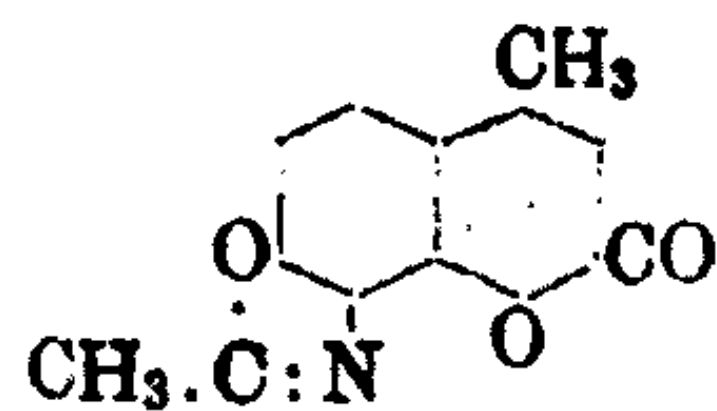


diazotirt werden. Das Unternehmen scheiterte an der Unmöglichkeit, jenen Ester zu isoliren. Die nähere Untersuchung dieser Erscheinung hat zu interessanten Beobachtungen über die Acetylderivate jenes *o*-Amidophenols geführt.

Durch Reduction von 3-Nitro- β -methylumbelliferonacetat erhält man statt der erwarteten Base, offenbar durch Wanderung des Acetyls vom Hydroxylsauerstoff zum Aminostickstoff, 3-Acetamido- β -methylumbelliferon:

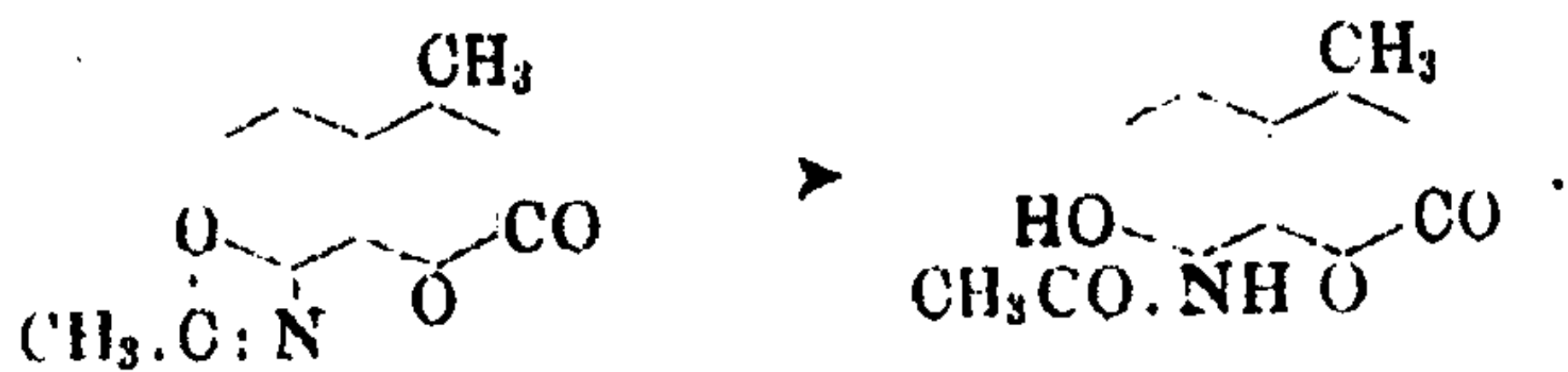


Es wurde dann festgestellt, dass unter besonderen Cautelen die Reduction zu dem gemeinsamen Anhydrid dieser Acetylverbindungen, dem Aethenyl-3-amido- β -methylumbelliferon

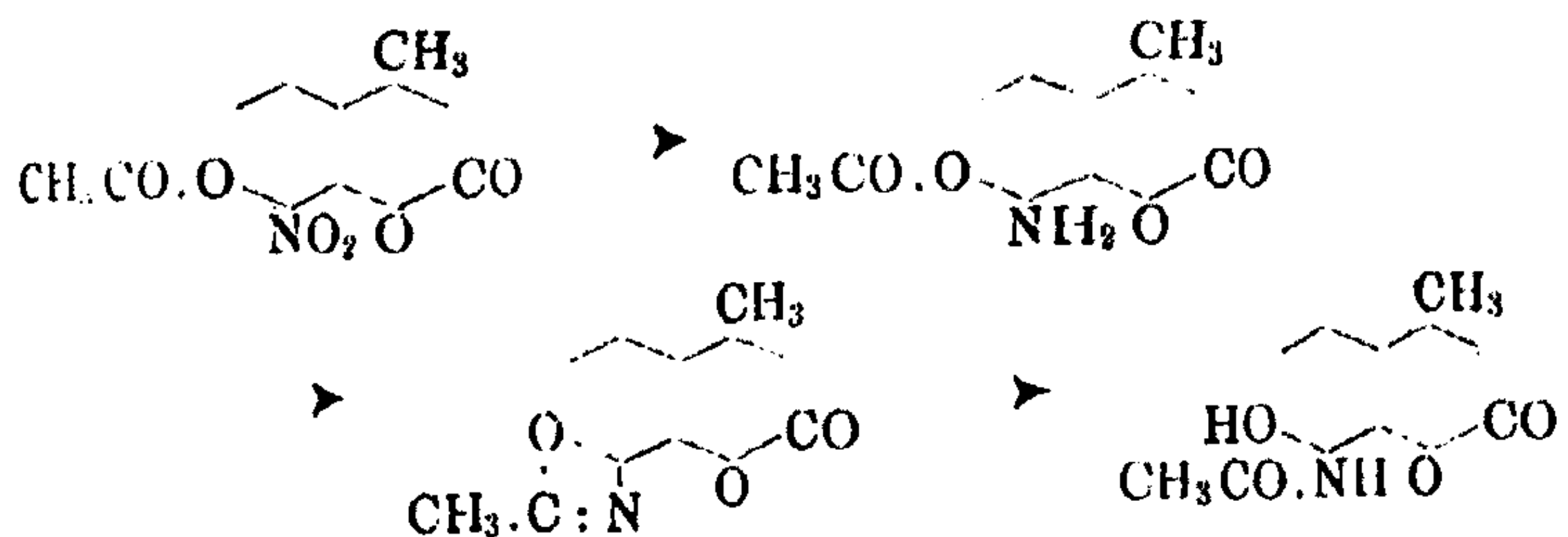


¹⁾ Von J. Obermiller vorgetragen in der Sitzung der Tübinger chemischen Gesellschaft vom 15. December 1899, vergl. Chem.-Ztg. 1899, 1077.

föhren kann. Dieses Anhydrid ist eine schwache Base, welche langsam in Salzsäure geht, sich in dieser Lösung aber nach 1—2 Minuten, fast augenblicklich beim Erwärmen, in Acetamidoumbelliferon aufspaltet, welches ausfällt:

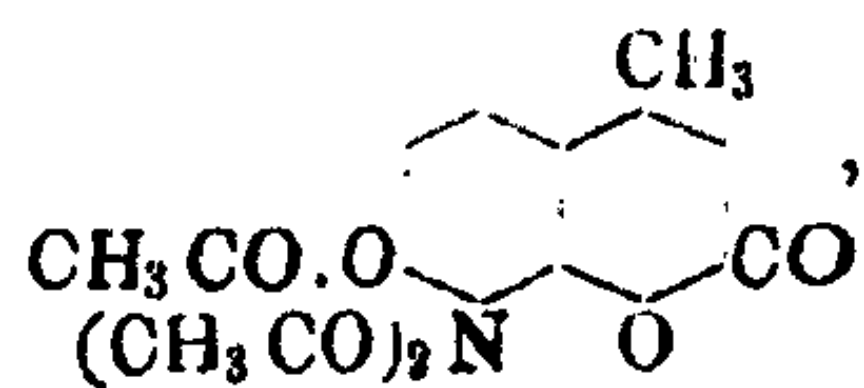


Daraus muss der Schluss gezogen werden, dass bei der Reduction des Nitroacetates eine Wanderung der Acetylgruppe stattfindet und die Bildung des Acetamidoumbelliferons in drei Phasen erfolgt:



Die Reaction bildet einen weiteren Fall einer längst bekannten Umlagerung. Aus neuester Zeit liegen darüber Beobachtungen von J. H. Ransom¹⁾ am *o*-Oxyphenylurethan und von A. Einhorn²⁾ an aromatischen *o*-Oxyamidosaureestern vor. Beide Forscher kommen bezüglich des Mechanismus der Reaction auf Grund ausführlicher Discussionen zu dem Resultat, dass die Anhydrobase intermediär nicht entsteht. Für die Richtigkeit unserer Anschauung, dass wenigstens in dem hier geschilderten Fall vorübergehend die Anhydrobase auftritt, sprechen ausser dem Mitgetheilten auch neuere Beobachtungen von Claisen und Haase³⁾ und von W. Wislicenus und Körber⁴⁾, dass Acyle vom Sauerstoff sogar an den Kohlenstoff wandern können.

3-Amido- β -methylumbelliferon zeigt gegen Essigsäureanhydrid ein bemerkenswerthes Verhalten insofern, als es damit ohne Weiteres das Triacetylderivat,



liefert. Der Vorgang steht im Einklang mit den Erfahrungen von

¹⁾ Diese Berichte 33, 199 [1900].

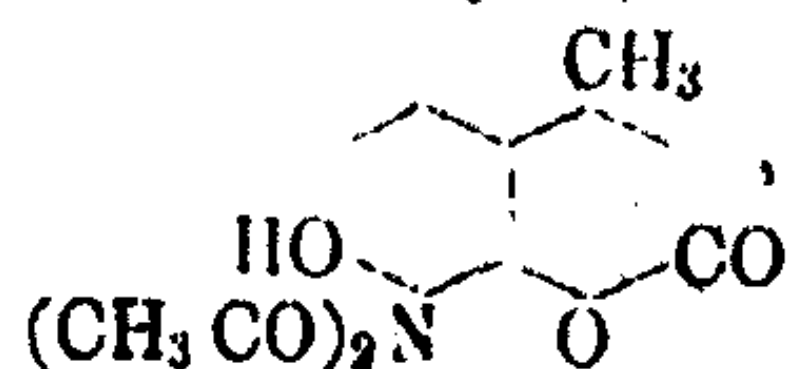
²⁾ Ann d. Chem. 311, 34 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 3778 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 34, 218 [1901].

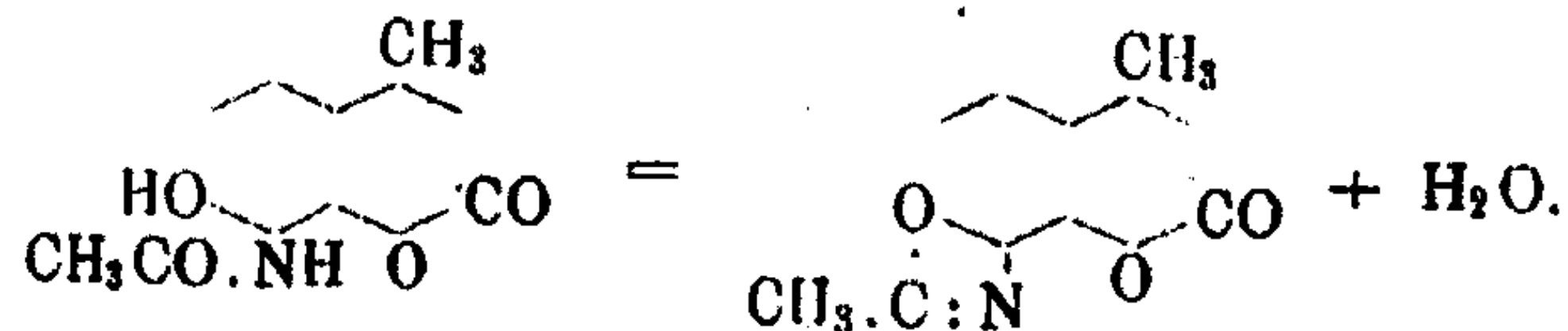
Ulfers und v. Janson¹⁾, dass die Diacetylierung der Amidogruppen durch die Anwesenheit negativer Gruppen in Orthostellung begünstigt wird, was insofern bemerkenswerth ist, als nach Beobachtungen in den verschiedensten Körpergruppen die Reaktionsfähigkeit einer Gruppe durch Orthosubstituenten in der Regel abgeschwächt wird.

Die Triacetylverbindung geht durch alkoholisches Kali glatt in Lösung, woraus Säuren das Diacetylderivat,

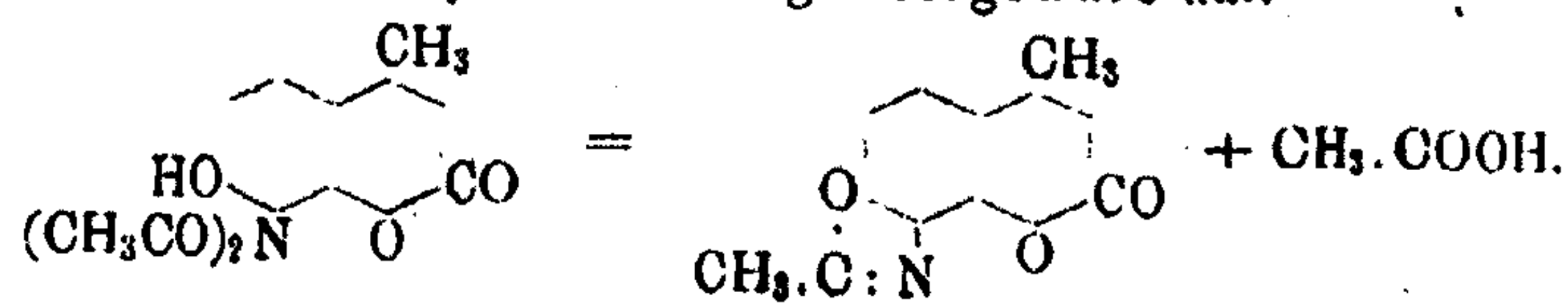


fällen. Dieses spaltet beim Stehen in concentrirter Salzsäure ein weiteres Acetyl ab unter Bildung des schon erwähnten Acetamidoumbelliferons, welches durch kochende Salzsäure endlich zu Amidoumbelliferon verseift wird.

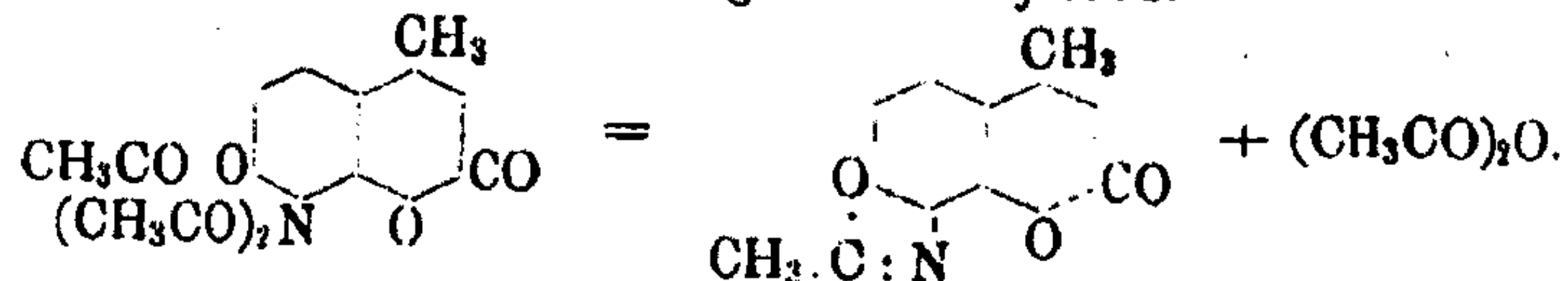
Zu bemerken ist noch das analoge Verhalten der drei Acetyl-derivate bei der trocknen Destillation, wobei das oben erwähnte Aethenyl- β -methylumbelliferon entsteht. Während die Monacetylverbindung dabei ausserdem Wasser liefert:



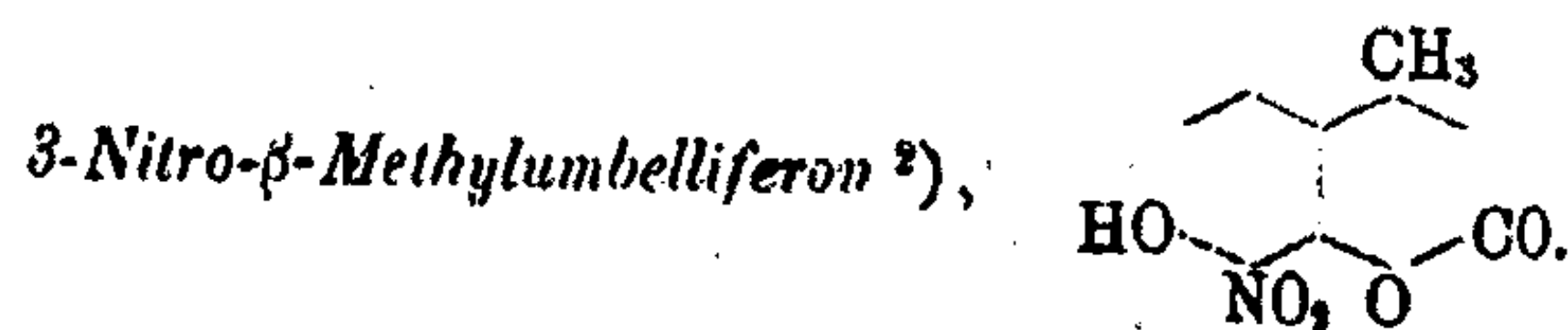
tritt bei der Diacetylverbindung Essigsäure auf:



und bei dem Triderivat Essigsäureanhydrid:



Experimentelles.



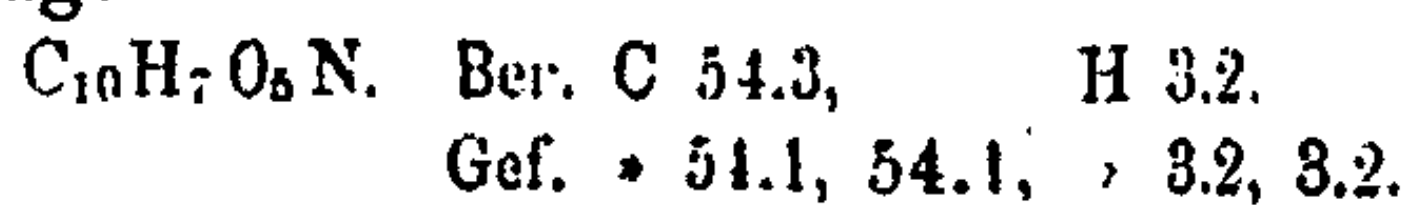
50 g β -Methylumbelliferon (roh) werden in der zehnfachen Menge kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und unter Eintropfen einer

¹⁾ Diese Berichte 27, 97 [1894].

²⁾ H. v. Pechmann und J. B. Cohen, diese Berichte 17, 2186 [1884].

Mischung von 18 g reiner Salpetersäure und 50 — 60 g concentrirter Schwefelsäure unterhalb 0° turbinirt. Durch Eingiessen in Wasser erhält man den Nitrokörper in gelben Flocken, welche einmal in verdünnter Natronlauge gelöst und durch Säure wieder ausgefällt werden. Dieses Präparat ist für die Weiterverarbeitung von genügender Reinheit.

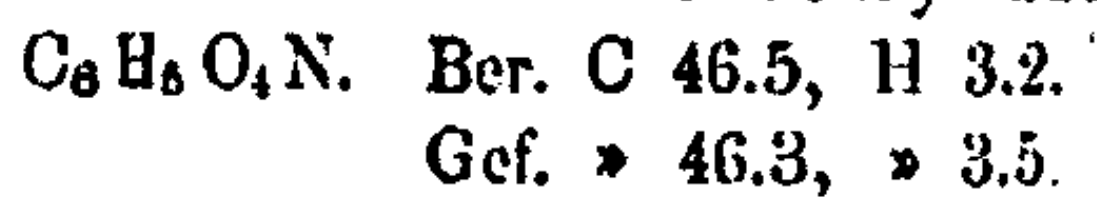
Zur Ergänzung der früheren Angaben diene Folgendes. Die Verbindung ist dimorph. Aus heissem Nitrobenzol krystallisirt sie in hellgelben Nadelchen, Schmp. 228 — 229°; aus einer Mischung von Nitrobenzol und Alkohol in Verhältniss von 2:1 erhält man citronengelbe Prismen, Schmp. 255°. Die hochschmelzende Form wurde von J. B. Cohen analysirt, die niedrig schmelzende hat die nämliche Zusammensetzung:



Die Verbindung ist nicht nur in Alkalien, sondern auch in Alkalicarbonaten leicht löslich. Diese gelben Lösungen fluoresciren nicht¹⁾.

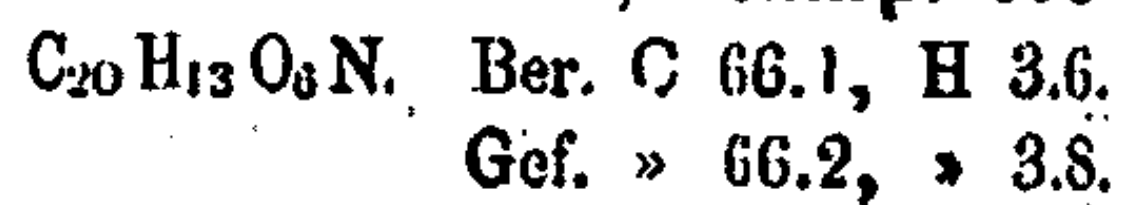
2-Nitroresorcin.

β -Methylumbelliferon wird durch längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge gespalten unter Bildung von Resorcin. Zur Ortsbestimmung der Nitrogruppe in vorstehender Verbindung wurde Letztere ebenso behandelt, wobei jedoch der Geruch nach Ammoniak auftrat und eine tiefgreifende Zersetzung stattfand. Dagegen gelang die Spaltung durch 5 — 6-stündiges Erhitzen mit der zehnfachen Menge starken Ammoniaks auf höchstens 80 — 85° im Rohr. Aus dem angesäuerten Reactionsproduct entführte Wasserdampf einen gefärbten Körper, welcher dem Destillat durch Aether entzogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Orangerothe Nadeln, Schmp. 85°. Süßlicher Geruch. Identisch mit dem zum Vergleich dargestellten 2-Nitroresorcin von Weselsky und Benedikt²⁾.



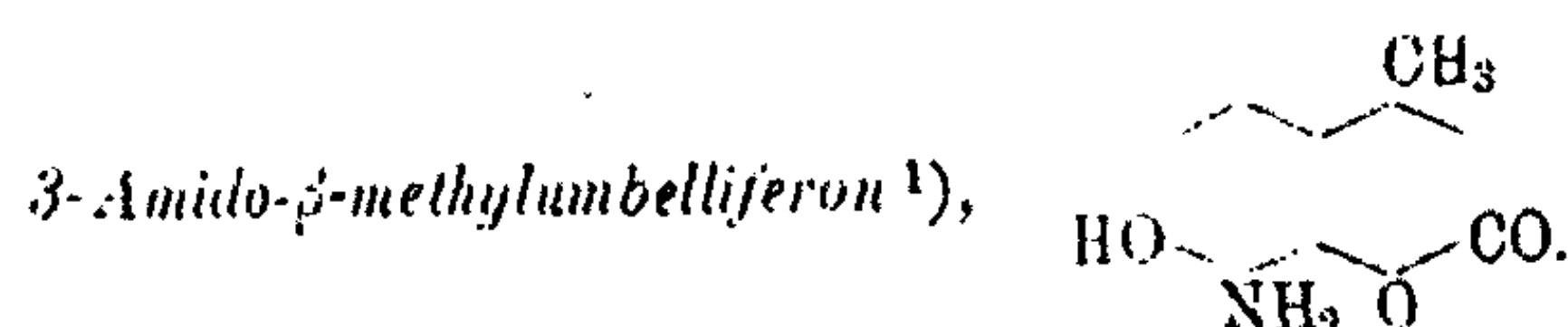
2 Nitro-dibenzoylresorcin

wurde zur besseren Charakterisirung des durch kein näheres Derivat bisher gekennzeichneten 2-Nitroresorcins durch Schütteln mit Soda und Benzoylchlorid dargestellt. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, gelblichen Nadelchen, Schmp. 138 — 139°.



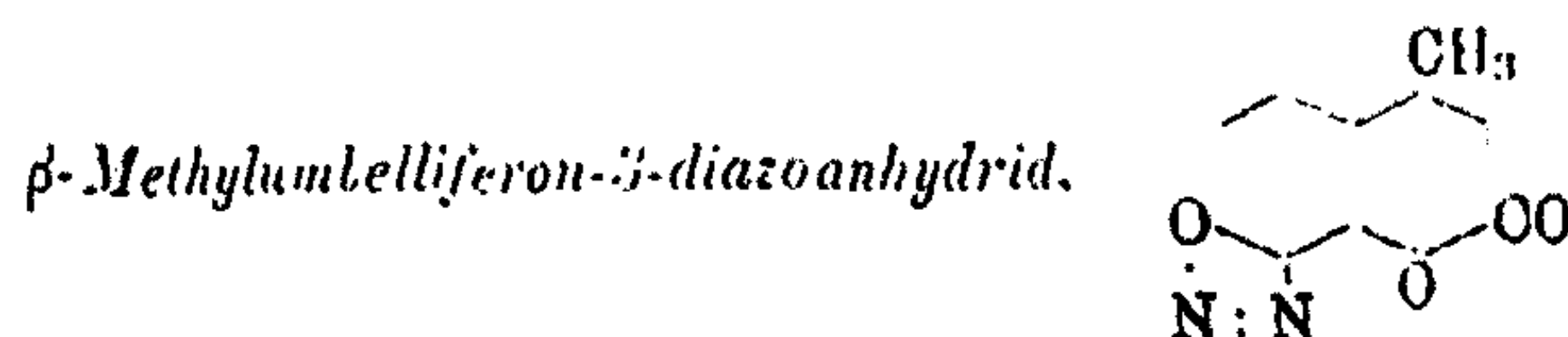
¹⁾ Ich werde über die Fluorescenzerscheinungen der Oxycumarine demnächst im Zusammenhang publiciren. H. v. P.

²⁾ Wiener Monatshefte 1, 894 [1880].



22 g Nitromethylumbelliferon werden in die in einem Becherglase befindliche, bis zum Klarwerden erhitzte Lösung von 70 g reinem Stannochlorid, 60 ccm concentrirter Salzsäure und 50 ccm Alkohol, welche während der Reaction auf dem Drahtnetz durch ein Flämmchen erhitzt wird, allmählich eingetragen. Nach 23 Minuten ist Alles gelöst, worauf man 120 ccm concentrirter Salzsäure hinzufügt und 1 Stunde in der Kälte stehen lässt. Die Flüssigkeit ist dann zu einem Brei von Stannisalz erstarrt, welches über Colirtuch abgenutscht und mit concentrirter Salzsäure abgespült wird. Dann wird in Wasser aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmte Filtrat mit Natriumacetat-Lösung ausgefällt. Ausbeute 16 g Base, welche ohne Weiteres zur Weiterverarbeitung geeignet ist.

Leicht löslich in heissem Eisessig, Nitrobenzol und Anilin. Zur besonderen Reinigung braucht man nicht das schwer lösliche Sulfat darzustellen, sondern man krystallisirt aus 1 Vol. Anilin und 2–3 Vol. Alkohol um. Strohgelbe Nadelchen. Im Schmelzröhrchen färben sie sich bei 240–250° unter partieller Zersetzung und fließen bei 269–270° vollends zusammen. Löslich auch in Alkalicarbonat mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz; beim Stehen färbt sich die Lösung dunkler.



10 g rohes Amidomethylumbelliferon werden in 300 ccm Wasser und 20 g concentrirter Salzsäure gelöst, bei 0–5° auf einmal mit einer Auflösung von 3.6 g Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt und sogleich in das Dunkle gestellt. Nach einstündigem Stehen hat sich der grösste Theil der neuen Verbindung in gelbrothen Nadeln oder Prismen abgeschieden, welche nach dem Auswaschen mit Wasser ohne Weiteres rein sind. Im Dunkeln können sie aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Die so dargestellte Substanz verpufft in einem weiten Schmelzröhrchen bei raschem Erhitzen in der Regel bei 173–175° und verändert sich im braunen Exsiccator nicht.

$C_{10}H_9O_3N_2$. Ber. C 59.4, H 3.0, N 13.8.
Gef. » 59.1, 59.3, » 3.1, 2.6, » 14.1, 14.2, 14.1.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 17, 2137 [1884].

Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Diazoanhydrid wurde ebenfalls analysirt:

$C_{10}H_8O_2N_2$. Ber. N 13.8. Gef. N 14.3.

Manchmal wurde unter noch nicht ganz genau präcisirten Bedingungen ein Product erhalten, welches in der Regel schon bei 135–136° verpuffte und ebenfalls aus Wasser umkrystallisirt werden konnte.

$C_{10}H_8O_2N_2$. Ber. N 13.8. Gef. N 14.1.

Eine weitere Verschiedenheit zwischen den beiden Verbindungen konnte nur an den Pikraten beobachtet werden. Das Pikrat der bei 175° verpuffenden Substanz bestand aus kurzen, rothen Prismen, die bei 176–180° verpufften, das des bei 135° verpuffenden Präparates aus rothen Nadelchen vom Verpuffungspunkt 160–165°. Diese Beobachtungen sollen gelegentlich weiter verfolgt werden.

Bezüglich der Verpuffungstemperatur des Diazoanhydrids ist zu bemerken, dass dieselbe nicht nur steigt mit der Geschwindigkeit des Erhitzens, sondern noch viel mehr von der Weite der Schmelzröhrchen abhängig ist. Bringt man dasselbe Präparat gleichzeitig in einem engen und einem weiten Röhrchen in das Bad, so kann es vorkommen, dass in Ersterem die Substanz ohne in das Auge fallende Erscheinung sich allmählich zersetzt, während die zweite lebhaft verpufft. Diazotirt man in concentrirter Lösung, so erhält man häufig ein Product, welches sich zwischen 135–140° unter Bräunung zersetzt, ohne zu verpuffen. Derartige Präparate sind chlorhaltig, d. h. ein Gemenge von Diazoanhydrid und Hydrochlorat, und wahrscheinlich wurde ein solches von J. B. Cohen analysirt.

Das Diazoanhydrid ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ertheilt demselben aber eine rothgelbe Färbung; leicht löslich in heissem Wasser, auch in Alkohol und in Eisessig. In Säuren, namentlich concentrirten, ist es leicht löslich mit gelber Farbe. Während diese Lösungen an einem lichtgeschützten Ort haltbar sind und aus einer Lösung in 50-procentiger Schwefelsäure nach dreistündigem Erhitzen auf Zusatz von Natriumacetat die ursprüngliche Substanz wieder ausfällt, sind sie im Lichte ausserordentlich zersetzlich unter Ausscheidung rother Flocken. Erwärmt man dagegen mit Kupferpulver, so erfolgt lebhaftes Aufschäumen unter Bildung von β -Methylumbelliferon — wobei also die Diazogruppe nicht durch Hydroxyl, sondern durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird — und den schon mehrfach erwähnten Flocken.

Salzsaures 3-Diazoumbelliferon. Löst man das Anhydrid, event. auch in der Wärme, in concentrirter Salzsäure und stellt in das Vacuum, so erhält man gelbe bis gelbbraune Prismen obiger Verbindung, die

nur wenig Salzsäure verloren haben. Soda oder Acetat fällen daraus das Diazoanhydrid. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Titration nach Gay Lussac. Ber. HCl 15.3. Gef. HCl 14.3.

Von Alkalien wird das Diazoanhydrid mit blutrother Farbe gelöst, Säuren fällen daraus nicht mehr die unveränderte Substanz, sondern rothe Flocken. — Die alkalischen Lösungen kuppeln mit Phenolen. Resorcin und β -Methylumbelliferon liefern ein rothes, R-Salz ein blaues Combinationsproduct; diese zeigen wenig Neigung zur Krystallisation.

Saure Stannochloridlösung erzeugt ein unlösliches Stannidoppelsalz, aus welchem 3-Hydrazino- β -Methylumbelliferon gewonnen werden kann. Dieses reducirt Fehling'sche Lösung bei Zimmertemperatur und liefert mit Benzaldehyd ein Hydrazon. — Schweflige Säure und deren Alkalisalze werden addirt. Bisulfite liefern gelbe, normale Sulfite rothe Salze. Diese sind wahrscheinlich Salze der β -Methylumbelliferon-3-Diazosulfonsäure.

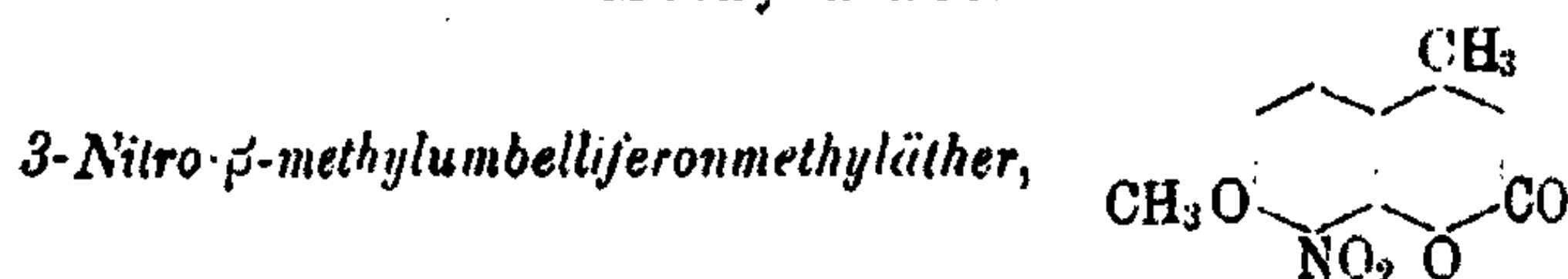
β -Methylumbelliferon-3-diazosulfosaures Kalium krystallisirt aus concentrirter Lösung in mikroskopischen, rothen Nadelchen, welche wahrscheinlich 2 Mol. Wasser enthalten. Das bei 100° getrocknete Salz wurde analysirt.

$C_{10}H_7O_6N_3SK$. Ber. S 8.9; Gef. S 9.3.

Ueber die beiden letztgenannten Reactionen wird eingehend später berichtet werden.

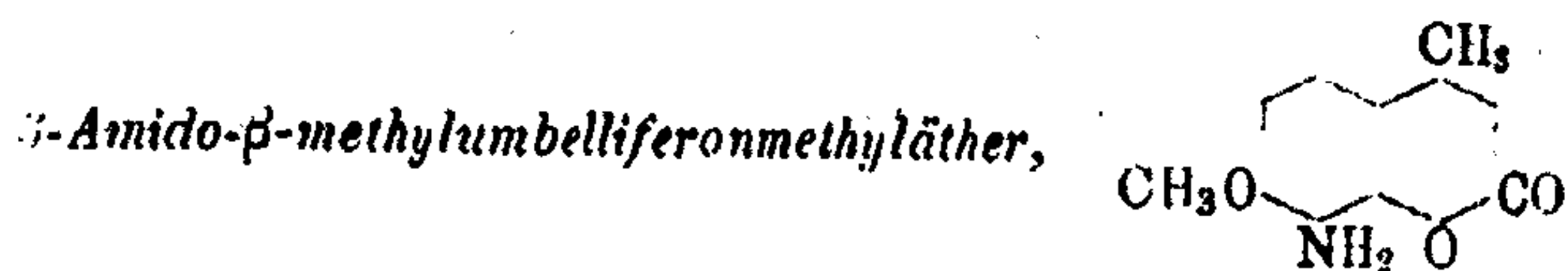
Die Liebermann'sche Reaction giebt das Diazoanhydrid nicht, und die gegentheilige frühere Angabe muss auf einer Verwechslung beruhen.

Methyläther.



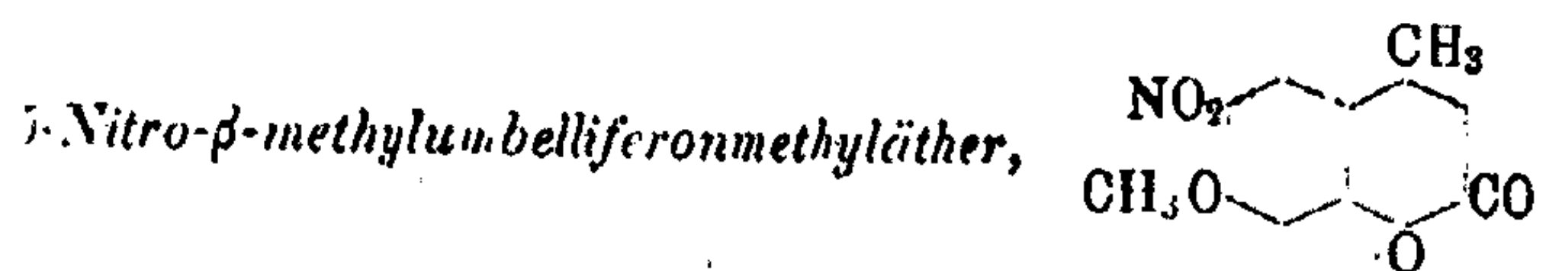
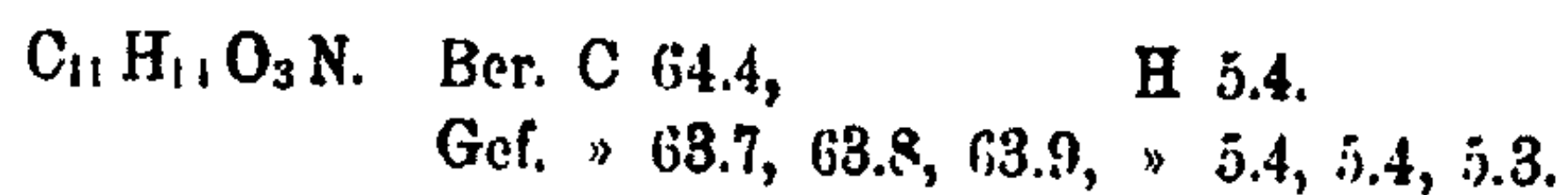
Nitroumbelliferon wurde mit Holzgeist, der molekularen Menge Natriummethylat und Jodmethyl im Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der nach Entfernung des Alkohols hinterbleibende, in Natronlauge unlösliche Theil wurde aus Eisessig umkrystallisirt. Kleine, gelbstichige Kryställchen, Schmp. 230°. Ihre Lösungen zeigen keine Fluorescenz. — Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Nitration von β -Methylumbelliferonmethyläther (s. u).

$C_{11}H_9O_5N$. Ber. C 56.2, H 3.8.
Gef. » 55.9, 56.2, » 3.8, 3.9.

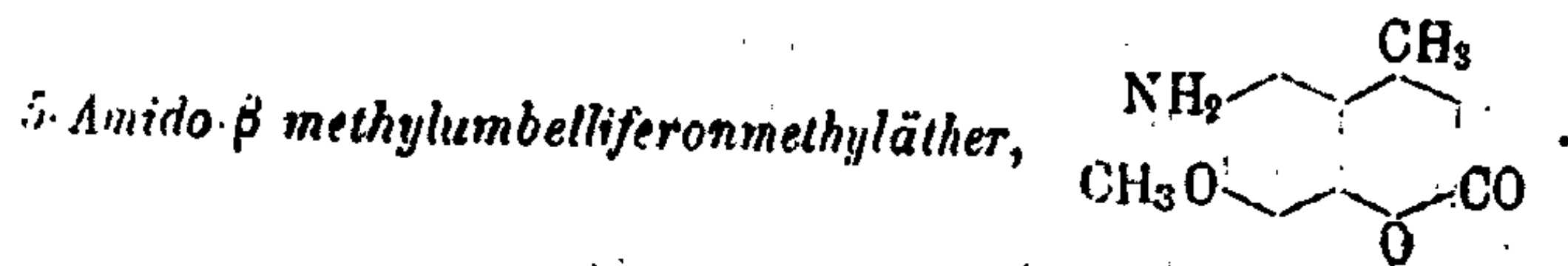
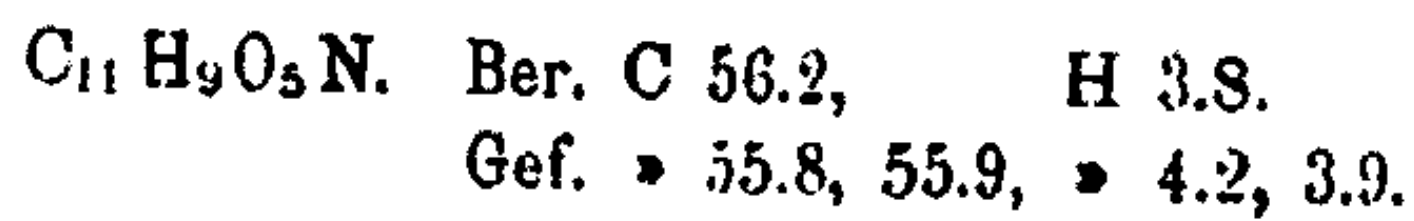


Durch Reduction der vorstehenden Verbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure gewonnen. Das schwer lösliche Zinndoppelsalz wird durch überschüssige Natronlauge zerlegt. Aus 30-procentigem Alkohol erhält man gelbliche Nadelchen vom Schmp. 161°. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Versetzt man die Lösung in verdünnter Salzsäure mit Nitrit, so entsteht eine kuppelnde Diazolösung, welche selbst nach achtstündigem Kochen (auch in Gegenwart von viel Schwefelsäure) diese Eigenschaft noch nicht verloren hat.



Durch Nitriren des β -Methylumbelliferonmethylethers¹⁾ unter Einhaltung der oben für die Nitration des β -Methylumbelliferons gegebenen Vorschrift erhält man 2 Mononitrokörper, das vorstehend beschriebene 3-Nitroderivat und eine Nitroverbindung, in welcher die Nitrogruppe wahrscheinlich die 5-Stellung einnimmt, wofür jedoch bis jetzt kein directer Nachweis vorliegt. Die Trennung der Isomeren kann durch Nitrobenzol-Alkohol bewerkstelligt werden, worin die 3-Nitroverbindung viel leichter als der 5-Nitrokörper löslich ist. Die Verbindung krystallisirt in langen mattgelben Nadeln, Schmp. 281—282°. Die Lösungen fluoresciren nicht. Gegen salpetrige Säure verhält sie sich wie ihr Isomeres.



Durch Reduction des vorstehenden Nitrokörpers erhalten. Atlasglänzende Plättchen aus Eisessig-Alkohol. Schmp. 221—222°. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün, die schwefelsaure rothviolett. Das

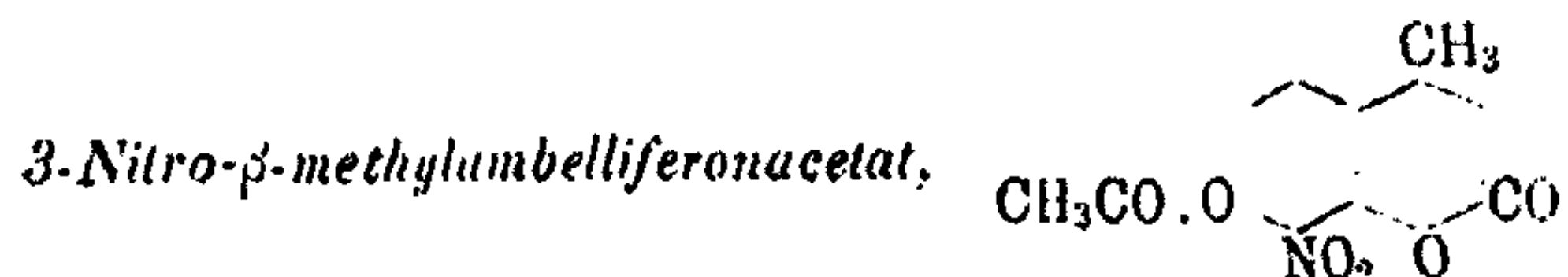
¹⁾ H. v. Pechmann und C. Duisberg, diese Berichte 16, 2125 [1883].

salzsaure Salz ist schwer, das schwefelsaure noch schwerer löslich. Gegen salpetrige Säure zeigt die Verbindung das Verhalten der isomeren Base.

$C_{11}H_{10}O_3N$. Ber. C 64.4, H 5.4.

Gef. » 63.7, » 5.3.

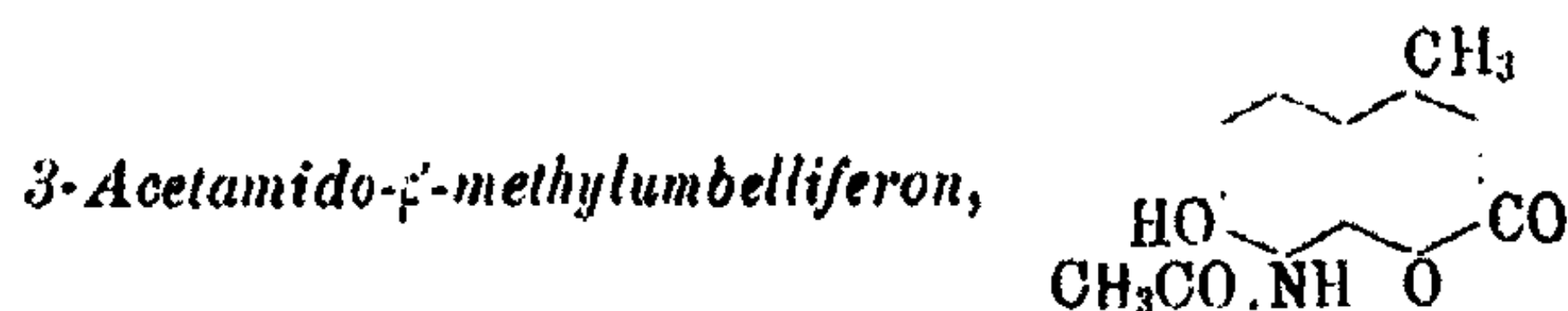
Acetylverbindungen.



Aus 3-Nitro- β -methylumbelliferon durch 15 Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhältlich. Krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in farblosen Blättchen. Schmp. 165–166°. Schwerlöslich in Alkohol.

$C_{12}H_{12}O_6N$. Ber. C 54.7, H 3.4.

Gef. » 54.6, 54.7, » 3.5, 3.6.



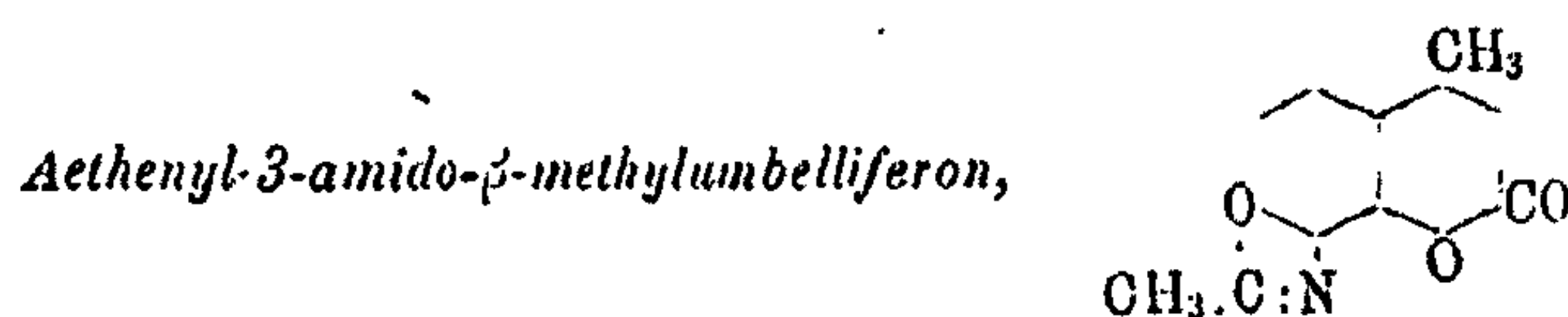
Dieses Amid entsteht anstatt des erwarteten O-Esters aus vorstehender Verbindung durch Reduction nach den üblichen Methoden.

10.6 g gepulvertes Nitroacetat werden mit 30 g Eisessig übergossen und dann mit einer Auflösung von 29 g Stannochlorid in 50 g concentrirter Salzsäure auf einmal versetzt. Man erwärmt gelinde, bis alles gelöst ist, lässt eine Stunde stehen und giesst in 200–250 cm Wasser. Nach 2 Stunden wird abgesaugt und aus heissem Eisessig umkrystallisiert. Sternförmig gruppirte Nadelchen, Schmp. 290°. Schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Benzol oder Chloroform, wie auch die unten beschriebene hydroxylhaltige Diacetylverbindung. Löslich in Alkalien und Soda; diese Lösungen zeigen, wie auch die in Alkohol oder concentrirter Schwefelsäure, blaue, rothstichige Fluorescenz. Die zu erwartende Tafel'sche Reaction tritt nicht auf, vielleicht weil die Lösung in concentrirter Schwefelsäure die Anhydrobase enthält. Eisenchlorid giebt eine braungüne Reaction.

Durch kochende Salzsäure wird die Base regeneriert.

$C_{12}H_{11}O_4N$. Ber. C 61.8, H 4.7.

Gef. » 61.7, 61.8, » 4.8, 5.0.



Aus dem vorstehend beschriebenen Nitroumbelliferon erhält man diese Verbindung nur unter folgenden Bedingungen:

10.6 g Nitrokörper werden in 30 g heissem Eisessig gelöst und durch rasches Abkühlen in möglichst feiner Vertheilung wieder abgetrennt. Dazu giesst man auf einmal die wieder erkaltete Auflösung von 29 g Stannochlorid in 29 g concentrirter Salzsäure und turbinirt bei einer Temperatur von 40—45°, auf welcher man durch Abkühlung oder Erwärmung hält, bis eine klare Lösung entstanden ist. Diese wird dann unter Umschütteln allmählich in einen Scheidetrichter gegossen, welcher mit Chloroform und 33 g einer 30-procentigen Natronlauge beschickt ist. Nachdem Alles gelöst ist, lässt man das Chloroform ab, schüttelt noch einmal damit aus, trocknet die vereinigten Auszüge und destillirt. Es hinterbleibt 1 g der Anhydrobase als weisse Krystallmasse, welche aus Benzol umkrystallisirt wird. Der Schmelzpunkt liegt zuerst bei 196—197° und steigt schliesslich auf 202—203°.

$C_{12}H_9O_3N$. Ber. C 67.0, H 4.2, N 6.5.
Gef. » 67.0, » 4.2, » 6.6.

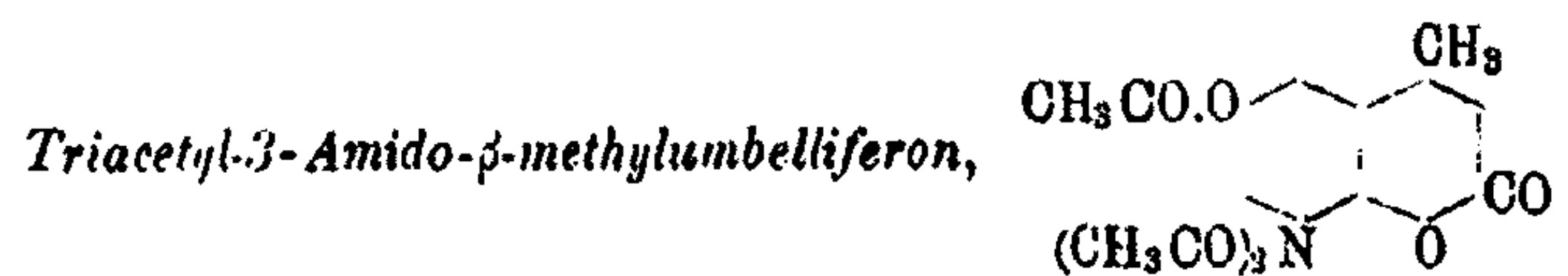
Vorstehend beschriebene Reaction ist nur von theoretischer Bedeutung. Zur *Darstellung* der Anhydrobase geht man entweder von der eben geschilderten Monoacetylverbindung oder von dem unten beschriebenen Diacetylderivat aus. Man erhitzt dieselben in einem Fractionirkölbchen mit angeschmolzener Vorlage über den Schmelzpunkt, worauf Wasser resp. Essigsäure abdestilliren und setzt hierauf die Destillation im Vacuum fort, sodass die Anhydrobase bei sehr hoher Temperatur übergeht. Sie erstarrt schnell zu einer weissen oder gelblichen Masse, welche, aus Benzol umkrystallisirt, bei 202—203° schmilzt.

$C_{12}H_9O_3N$. Ber. C 67.0, H 4.2.
Gef. » 67.0, 67.0, » 4.2, 4.3.

Die Anhydrobase, auf beiden Wegen dargestellt, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in Chloroform. Die Löslichkeit in Benzol und Chloroform theilt sie mit der unten beschriebenen Triacetylverbindung und unterscheidet sie von dem hydroxylhaltigen Monoacetyl- und Diacetyl-Derivat. Aus Benzol krystallisirt sie in glänzenden Nadeln, welche beim Stehen in der Mutterlauge in schwer lösliche, sechsseitige Prismen übergehen, welche sich durch den Schmelzpunkt nicht unterscheiden.

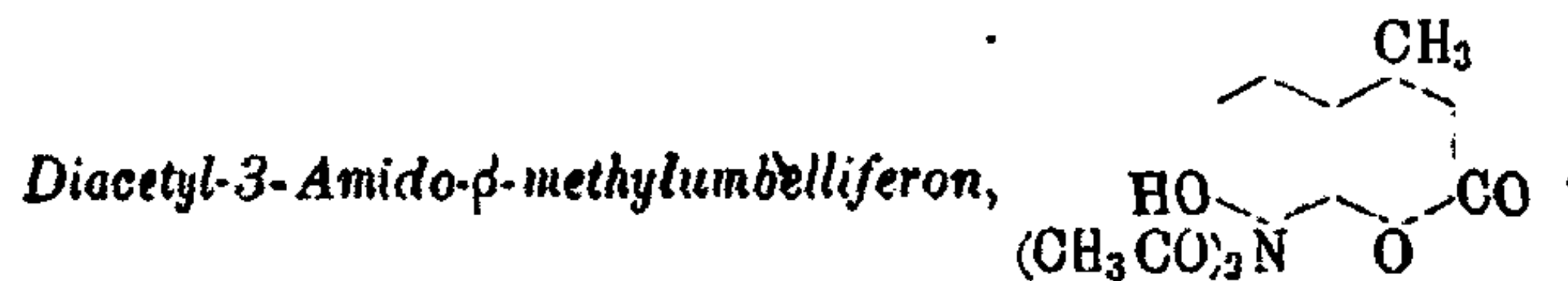
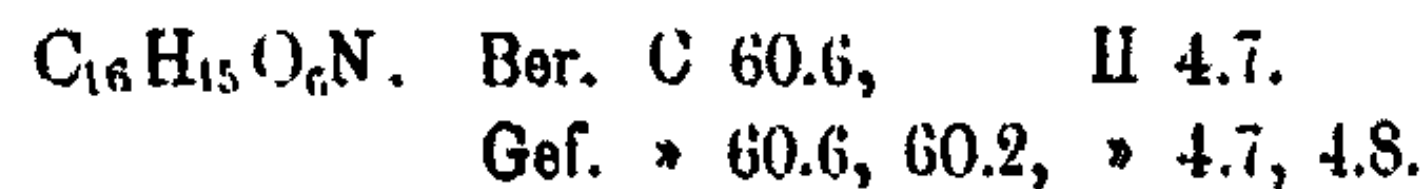
Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

In Salzsäure löst sich die Base langsam auf; in der Lösung entsteht allmählich, fast augenblicklich in der Wärme, ein Niederschlag von Acetamido- β -methylumbelliferon.

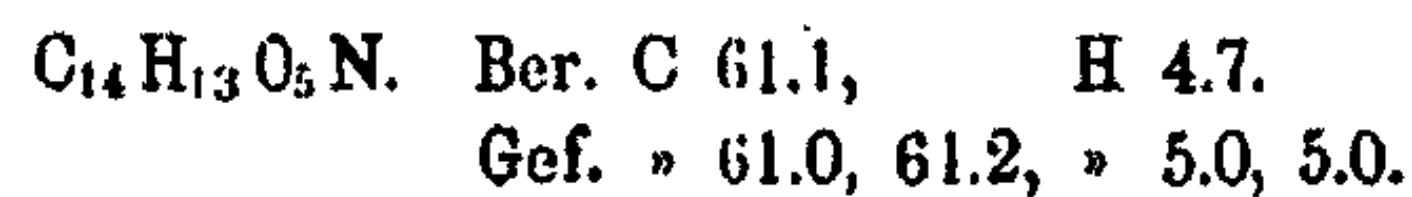


Erhitzt man 3-Amido-β-methylumbelliferon mit Essigsäureanhydrid allein, so wird es nur langsam angegriffen, während es in Gegenwart von Natriumacetat fast augenblicklich gelöst wird.

Die Amidobase wird mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas Acetat 10–15 Minuten gekocht und dann mit Wasser zerlegt. Weisse Nadeln aus verdünntem Eisessig, Schmp. 183–184°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, sehr leicht in Chloroform. Krystallisirt aus Benzol in sternförmig gruppirten Prismen. — Leicht löslich in alkoholischem Kali, wobei Verseifung zu dem unten beschriebenen Diacetylkörper stattfindet. Giebt die Tafel'sche Reaction. Zerfällt über dem Schmelzpunkt in Essigsäureanhydrid und Aethenylbase.



Zur Darstellung löst man die Triacetylverbindung in alkoholischem Kali, verdünnt mit Wasser und fällt mit Salzsäure. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab und krystallisirt aus wasserhaltigem Eisessig um. Sternförmig gruppirte Nadelchen. Schmp. 261–262°. Schwer löslich in Eisessig, leichter in Gegenwart von etwas Wasser; sehr schwer löslich in Alkohol. Die alkalischen Lösungen fluoresciren rein blau. Giebt die Tafel'sche Reaction. Wird durch kalte, concentrirte Salzsäure zur Monoacetylverbindung verseift. Ueber dem Schmelzpunkt findet Zerfall in Essigsäure und Aethenylbase statt.



Hrn. E. v. Krafft haben wir für hilfreiche Unterstützung beim Studium des Diazoanhydrids vielmals zu danken.

105. M. Guthzeit: Ueber bimolekulare Dicarboxylglutaconsäureester.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingeg. am 5. März 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

In einer früheren¹⁾ Veröffentlichung habe ich über Tautomerieerscheinungen des ω_2 - Δ - ω'_1 -Propentricarbonsäureesters (Isaconitsäureesters) berichtet und erwähnt, dass Beobachtungen vorlägen, die auch für den ω_2 - Δ - ω'_2 -Propentetracarbonsäureester (Dicarboxylglutaconsäureester) ein analoges Verhalten höchst wahrscheinlich machten.

Hr. A. Weiss hat sich auf meine Veranlassung näher mit dem Studium dieser Verhältnisse beschäftigt; die bisher gewonnenen Resultate sind so bemerkenswerth, dass sie auch in ihrer noch nicht abgeschlossenen Form eine Mittheilung wohl berechtigt erscheinen lassen, um so mehr als sie Versuchsergebnisse berühren, über die H. v. Pechmann²⁾ kurz berichtet hat und welche die interessante Gewinnung eines dimolekularen Glutaconsäureesters betreffen.

Dicarboxylglutaconsäureester, aus seiner Natriumverbindung durch Zersetzung mit Säure frisch dargestellt, ist bekanntlich ein Oel und hat das einfache Molekulargewicht. Hr. Weiss fand nach der kryoskopischen Methode in Benzol: 309.5 und 302. Ber. 330.

Lässt man diesen Ester in benzolischer Mischung mit soviel Piperidin, dass auf 16 Mol. Ester etwa 1 Mol. Piperidin kommt, bei Zimmertemperatur stehen, so scheiden sich allmählich sehr hübsch rhombförmig ausgebildete Krystalle ab, welche bei 102–103° schmelzen und die Zusammensetzung des Ausgangsmateriales haben:

0.1611 g Sbst.: 0.3207 g CO₂, 0.1018 g H₂O. — 0.2624 g Sbst.: 0.5204 g CO₂, 0.1547 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₈. Ber. C 54.54, H 6.66.

Gef. » 54.29, 54.11, » 7.02, 6.93.

aber von doppelter Molekulargrösse sind: kryoskopisch in Benzol Gef. 651 und 661³⁾. Ber. 660.

Die so dargestellten Krystalle geben, in Alkohol gelöst und kalt mit Natriumäthylat versetzt, bei Ausfällung mit Aether eine gelbe Natriumverbindung, deren Zersetzung mit Säuren nun wieder zum ölig bleibenden, einfach molekularen Ester führt. Kryoskopisch in Benzol:

Gef. 314.5 und 315.5. Ber. 330.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2753 [1898].

²⁾ Diese B-richte 32, 2301 [1899] und 33, 3323 [1901].

³⁾ Bemerkung: Ebullioskopisch in Aether wurden auch hier (s. diese Berichte 31, 2753) die niedrigeren Werthe 400 u. 420 erhalten.

Eine Bestätigung dieser eigenartigen Umbildungen ergab auch die Hydrolyse der beiden Ester.

Der ölige Dicarboxylglutaconsäureester lieferte beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure die längst benannte Glutaconsäure (Schmp. 137°); während der bei 103° schmelzende Körper bei gleicher Behandlung eine bimere Glutaconsäure (Schmp. 234°) gewinnen liess.

0.1448 g Sbst.: 0.2445 g CO₂, 0.0559 g H₂O.

C₅H₆O₄. Ber. C 46.15, H 4.62.
Gef. » 46.05, » 4.29.

Molekulargewicht, ebullioskopisch in Wasser,

C₁₀H₁₂O₈. Ber. 260. Gef. 229 und 230.

Die Verseifung mit Kalilauge ergab auch aus dem bimeren Ester die gewöhnliche Glutaconsäure (Schmp. 137°).

0.1044 g Sbst.: 0.1760 g CO₂, 0.0432 g H₂O.

C₅H₆O₄. Ber. C 46.15, H 4.62.
Gef. » 45.98, » 4.60.

Weiter ist zu erwähnen, dass der bimolekulare Dicarboxylglutaconsäureester sicher eine gesättigte, keine Enol-Reaktionen mehr zeigende Verbindung ist, da die v. Baeyer'sche¹⁾ Probe ohne Wirkung bleibt, Brom in der Kälte nicht aufgenommen wird, Zinkstaub die eisessigsäure Lösung unverändert lässt, sowie ätherisches Eisenchlorid und Kupferacetat sich ganz indifferent gegenüber seiner alkoholischen Lösung verhalten.

Zu dem überraschenden Resultate eines Isomeren des bei 103° schmelzenden Körpers führte das einfache Stehenlassen seiner etwa 15-procentigen Benzollösung mit Piperidin (wobei auf 1 Mol. des Bimeren etwa 3 Mol. Piperidin zur Anwendung kamen). Neben einer gewissen Menge Malonsäureester konnten hübsche Krystallblättchen vom Schmp. 87–88° in ca. 50-procentiger Ausbeute isolirt werden.

0.1203 g Sbst.: 0.2407 g CO₂, 0.0699 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 0.2811 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₃. Ber. C 54.54, H 6.67.
Gef. » 54.34, 54.22, » 6.43, 6.56.

Mol.-Gew., kryoskopisch in Benzol,

C₃₀H₄₄O₁₆. Ber. 660. Gef. 598 und 671.

Auch dieser zweite bimolekulare Dicarboxylglutaconsäureester besass allen Reactionen nach keinen Enolcharakter und enthielt keine doppelten Kohlenstoffbindungen.

Bemerkenswertherweise liess er sich mit gleicher Leichtigkeit, wie sein Isomeres, durch Natriumäthylat wieder in den monomolekularen Enolester überführen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 146 [1888].

Die Hydrolysirung mit Salzsäure gab noch kein sicheres Resultat.

Alle diese Thatsachen zwingen zu der Annahme, dass sich der ölige Enol-Dicarboxylglutaconsäureester zwar desmotrop verhält, aber mit dem Verschwinden des Enolcharakters zugleich Bimerisation zu einer gesättigten Verbindung von auffallend wechselnder Beständigkeit eintritt.

Im Hinblick auf diese Ergebnisse war es natürlich angezeigt, die früher über Isaconitsäureester veröffentlichten Versuche in einiger¹⁾ Beziehung nochmals zu prüfen, eventuell zu ergänzen.

Auf Grund der dort beschriebenen Beobachtungen und Reactionen glaube ich bei genanntem Ester die Existenz von zwei Tautomerieformen, beide monomolekularer Natur, genügend nachgewiesen zu haben.

Der Umstand freilich, dass trotz sachkundigster²⁾ Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen nur die Siedemethode in Aether auf monomolekularen Ester genau stimmende Werthe (Ber. 258 und Gef. 250—260) ergab, während nach dem Verfahren der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol und Xylol 452 und 460 gefunden wurde, liess wegen seiner Unerklärbarkeit ein gewisses Gefühl zweifelnden Unbehagens zurück, ob hier wirklich der einfachmolekulare, echte Isaconitsäureester vorläge?

Durch die nachstehend mitgetheilten Untersuchungen ist nun hierin Klarheit geschaffen worden.

Macht schon das in vieler Beziehung ähnliche Verhalten des dicarboxylirten Glutaconsäureesters mit dem des monocarboxylirten es an sich höchst wahrscheinlich, dass auch beide Piperidin-Umwandlungsproducte bimolekular seien, so konnte der Beweis dafür auf folgendem Wege erbracht werden.

Hr. Weiss fand, dass aus dem mittels Piperidin gewonnenen, sogenannten Keto-Isaconitsäureester bei dessen Verseifung durch Salzsäure nicht die zu erwartende Glutaconsäure vom Schmp. 137°, sondern eine Glutaconsäure vom Schmp. 207° entstanden war.

0.2235 g Sbst.: 0.3787 g CO₂ 0.0928 g H₂O. — 0.2352 g Sbst.: 0.3975 g CO₂, 0.161 g H₂O.

C₅H₆O₄. Ber. C 46.15, H 4.62.
Gef. » 46.21, 46.09, » 4.52, 4.53.

Dieses Resultat liess anfangs glauben, man habe in der neuen, in hübschen Prismen krystallisirenden Säure die noch unbekanntere stereoisomere Glutaconsäure vor sich; allein die ebullioskopische, in Wasser ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung sprach sicher für Bimolekularität. Gef. 224 und 237, Ber. f. C₁₀H₁₂O₈ 260.

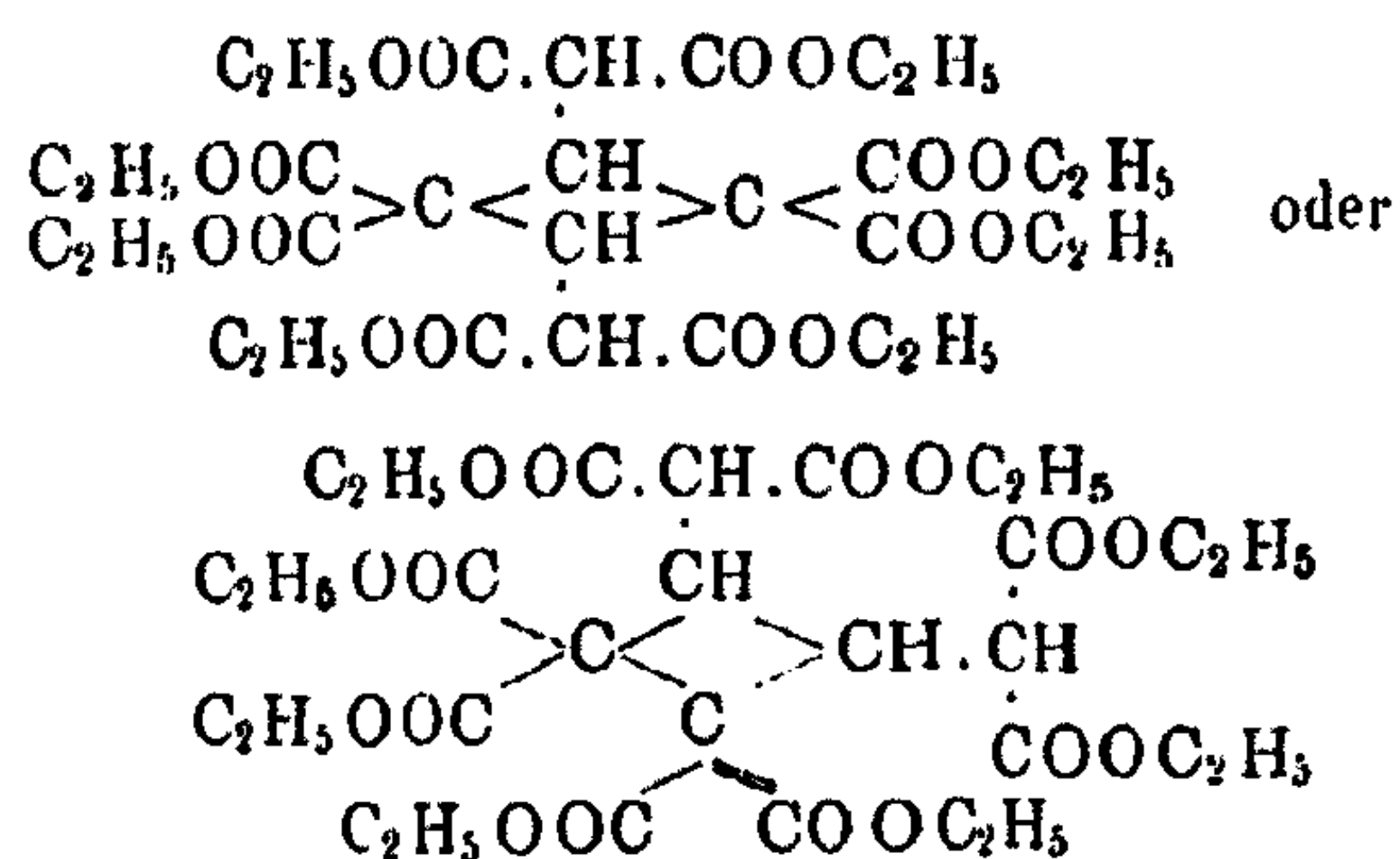
¹⁾ Diese Berichte 31, 2753 [1898].

²⁾ Diese Berichte 31, 2755 [1898]. Anmerkung.

Berücksichtigt man, dass H. v. Pechmann¹⁾ bei einem Condensationsversuche von Glutaconsäure- mit Ameisensäure-Methylester als ganz unerwartetes Product einen bimolekularen Glutaconsäureester erhielt, der bei der Hydrolyse ebenfalls eine in Prismen krystallisierende Säure vom Schmp. 207° lieferte, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass diese beiden Biglutaconsäuren mit einander identisch sind.

Hr. v. Pechmann²⁾ spricht in einer weiteren Abhandlung, in welcher über eine ähnlich dargestellte Dicrotonsäure berichtet wird, die sich als eine aliphatische ungesättigte Säure erwiesen hat, bezüglich seiner Biglutaconsäure die Ansicht aus, dass diese als eine gesättigte cyclische Verbindung aufgefasst werden müsste.

Auch ich bin genau zu der gleichen Anschauung gekommen, und, obgleich die aufklärenden Versuche noch nicht abgeschlossen sind, so stehe ich nicht an, auszusprechen, dass mir die nachstehende Formulierung für das chemische Verhalten der oben beschriebenen bimolekularen Dicarboxylglutaconsäureester den passendsten Ausdruck zu geben scheint:



Zur Begründung dieser sich vom »Cyclobutan« ableitenden Formeln, zwischen welchen eine Entscheidung noch nicht zu treffen ist, darf man folgende Punkte hervorheben:

1. Die Entstehung einer Doppelmolekel im obigen Sinne verliert ihr Auffälliges, wenn man sie vergleicht mit der so äusserst leicht vorsichgehenden Bimerisirung des Methylenmalonsäureesters, wie sie von mehreren Forschern³⁾ übereinstimmend beobachtet wurde; kann man doch den echten Propen- ω_2 - ω'_2 -tetracarbonsäureester einfach als malonisirten Methylenmalonsäureester auffassen.

2. Ungezwungen erklärt sich der äusserst leichte Angriff von Natriumäthylat auf die beiden isomeren bimolekularen Ester vom Schmp. 103° und 88°.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2301 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3324 [1900].

³⁾ Zelinsky, diese Berichte 22, 3294 [1889]; Komppa, Chem. Centralblatt 1898, II, 1169; Perkin und Bottomley, J. Chem. Soc. London 77, 294–309 [1900].

Befremdend ist allerdings zunächst die hierbei so überaus glatt stattfindende Depolymerisierung und Umbildung in den monomolekularen Enol-Dicarboxylglutaconsäureester.

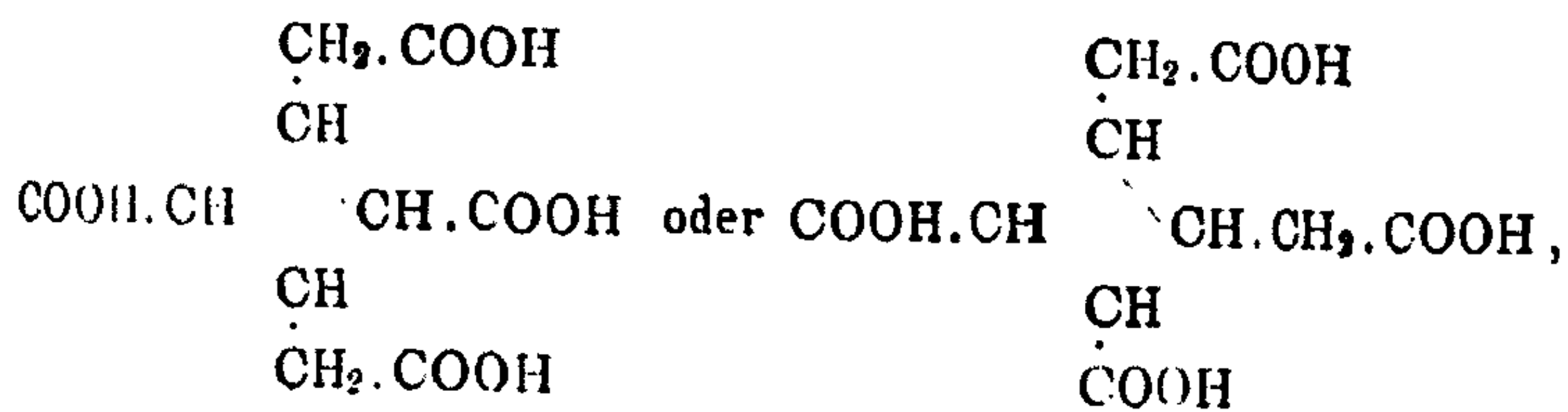
Zieht man aber die neuerdings von W. H. Perkin¹⁾ und Bottomley gemachte interessante Beobachtung, dass der Dinatriumpentanhexacarbonsäureester,



ganz überraschend leicht — schon beim Angriff von Methylenjodid in Benzol oder von Barythydratlösung — gespalten wird, in Betracht, so scheint mir die Annahme berechtigt, dass auch im vorliegenden Falle der Eintritt von zwei Natriumatomen einen stark lockernden Einfluss auf die ganze Molekel ausübe.

3. Die Formeln lassen auch die Existenz von zwei Isomeren — wie sie wirklich gewonnen werden konnten — voraussetzen. Entweder sind dieselben nun structurisomer entsprechend den oben gegebenen Schemata, oder aber sie können auch als stereoisomere Derivate einer der beiden Formeln, im Sinne der *cis-trans*-Isomerie aufgefasst werden, je nachdem sich die beiden Malonestergruppen auf einer Seite der Ringebene des Cyclobutans oder je eine auf den entgegengesetzten Seiten befinden.

4. Weiter gestatten die beiden Formelbilder in den Verseifungsprodukten der Ester durch Säuren, unter Erhaltung des Cyclotetramethylenringes, die mögliche Entstehung von je fünf stereoisomeren Tetracarbonsäuren,



als *cis-trans*-Configurationen anzunehmen.

Die zwei schon isolierten Biglutaconsäuren (Schmp. 207° und 234°) wären hier einzureihen, wobei allerdings über die Anordnung der Gruppen im »Cyclobutan« zunächst nichts ausgesagt werden kann.

Vielleicht lässt das Studium der Anhydride einen aufklärenden Einblick gewinnen.

5. Endlich darf wohl noch erwähnt werden, dass das Allgemeinverhalten der besprochenen Bimeren sich gut in Vergleichung stellen lässt mit dem der schon bekannten, als Cyclobutan-Abkömmlinge betrachteten Verbindungen, deren Kenntniss wir hauptsächlich W. H.

¹⁾ loc. cit.

Perkin¹⁾ jun. verdanken. Dann aber lehrte auch v. Baeyer²⁾ unter den Abbauprodukten des Pinens in den Picean $\left[(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2 \right]$ -Derivaten Verbindungen kennen, die je nach der Natur und der Verteilung ihrer am Ringe haftenden Atomgruppen grosse oder auch keine Neigung zur Aufspaltung des Ringes zeigten.

Auch hiernach erscheint die Annahme eines Tetramethylenringes vereinbar mit den Eigenschaften der neuen Bimere sich, als Octocarbonsäureester, durch alkalische Mittel leicht depolymerisiren zu lassen, dagegen, nach Uebergang in Tetracarbonsäuren, sich sehr beständig zu zeigen.

Die hier skizzirten Untersuchungen sollen nach ihrer eingehenderen Ausarbeitung, die hoffentlich auch noch weitere Thatsachen zur Sicherstellung der dargelegten Anschauungen ermitteln lassen wird, an anderer Stelle veröffentlicht werden.

106. Rud. Wegscheider: Ueber die Veresterung der 3-Nitro- phtalsäure.

(Eingegangen am 8. März 1901.)

In einer soeben erschienenen Arbeit³⁾ geben W. Marckwald und Alex. McKenzie an, dass sie bei der Veresterung von 3-Nitro-*phtalsäure* mit Amylalkohol zu Resultaten gekommen seien, welche von den von mir und Lipschitz⁴⁾ bei der Darstellung von Methyl-estersäuren erhaltenen theilweise abweichen. Unsere Befunde fassen sie dahin zusammen, dass bei der Esterification mit Salzsäure oder Schwefelsäure ausschliesslich β -Estersäure, bei der Einwirkung von Methylalkohol auf das Anhydrid hingegen nur die isomere (α -)Estersäure entstehe. Sie selbst haben in beiden Fällen auch die isomeren Estersäuren, bei der Veresterung mit Mineralsäuren auch noch Neutralester (freilich in untergeordneter Menge) erhalten.

Die von Marckwald und McKenzie erwähnte Abweichung zwischen ihren und unseren Resultaten liegt aber in der That nicht vor. Die Entstehung von Neutralester bei der Veresterung mit Mineralsäuren wurde auch von Lipschitz und mir beobachtet⁵⁾. Eine

¹⁾ Diese Berichte 16, 1793 [1883] u. diese Berichte 26, 2243 [1893].

²⁾ Diese Berichte 29, 2775 [1896].

³⁾ Diese Berichte 34, 486 [1901]. ⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 21, 787 [1900].

⁵⁾ A. a. O. S. 789, 790, 791. Die erzielten Ausbeuten an Neutralester waren 4, 21 und 3 pCt. der theoretischen.

Abweichung könnte höchstens darin gefunden werden, dass wir die Bildung der isomeren Estersäuren in kleinen Mengen nicht nachgewiesen haben. Aber wir haben ihre Bildung auch nicht bestritten. Ihre Aufsuchung war für die Zwecke unserer Arbeit nicht nöthig und wäre auch bei den von uns angewendeten Mengen (je 5 g Säure) schwer möglich gewesen. Marckwald und McKenzie haben 290 g Nitro-phthalsäure auf einmal verestert und konnten daher auch in geringer Menge entstehende Producte isoliren. Dass bei der Veresterung un-symmetrischer Dicarbonsäuren im Allgemeinen immer die Bildung bei-der Estersäuren neben einander (wenn auch häufig in sehr ungleichen Mengen) zu erwarten ist, habe ich bereits wiederholt betont¹⁾.

Somit stehen die Ergebnisse von Marckwald und McKenzie mit denen von Lipschitz und mir im Einklang. Wohl aber können die Beobachtungen von Marckwald und McKenzie vielleicht Ma-terial liefern für die Besprechung des Einflusses des Alkyls auf das Mengenverhältniss der beiden Estersäuren; dass ein solcher Einfluss besteht, ist von vornherein anzunehmen.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

107. R. Stollé: Zur Bildungsweise der secundären symme-trischen Säurehydrazide.

(Eingegangen am 8. März 1901.)

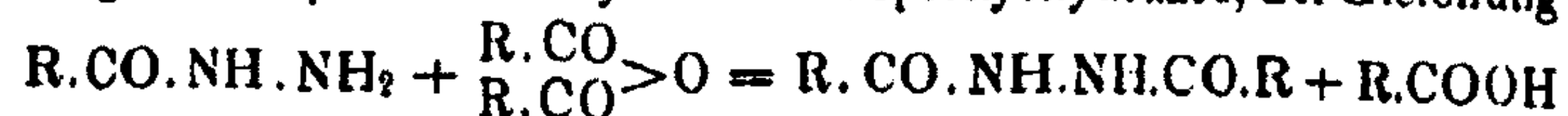
W. Autenrieth und P. Spiess geben in ihrer Abhandlung: »Eine einfache Bildungsweise der secundären symmetrischen Hydrazine«²⁾ eine Uebersicht über die Darstellungsweisen der secundären symme-trischen Säurehydrazide und fügen die Bildungsweise durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Hydrazinhydrat als eine neue an. Sie haben anscheinend übersehen, dass Diacetylhydrazin schon vor einiger Zeit durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrazinhydrat³⁾ ge-wonnen worden ist. Dann führt Erhitzen der primären Säurehydra-zide durchaus nicht allgemein zu secundären symmetrischen Säurehy-draziden, sondern es entstehen hierbei auch, und zwar beim Erhitzen der primären Hydrazide der Fettsäuren fast ausschliesslich, Isodiby-drotetrazine⁴⁾.

¹⁾ Monatsb. f. Chem. 16, 141 [1895]; 18, 640 [1897]; 20, 696 [1899].
Siehe auch Oesterr. Chemikerzeitung 1901, S. 6.

²⁾ Diese Berichte 34, 187 [1901]. ³⁾ Diese Berichte 32, 796 [1899].

⁴⁾ Diphenylisodihydrotetrazin, Chem.-Ztg. 100, 1048 [1898]; Dimethyl-isodihydrotetrazin, Centralbl. 1899, I, 1240; Dibutylisodihydrotetrazin, H. Hille Dissertation, Heidelberg 1900; Dipropylisodihydrotetrazin, Schmp. 175°.

Sehr geeignet zur Darstellung secundärer symmetrischer Säurehydrazide ist die Einwirkung von Säureanhydriden auf die primären Säurehydrazide bei höherer Temperatur; so hat Hille¹⁾ durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf Propionylhydrazid, der Gleichung



entsprechend, Dipropionylhydrazid in etwa 70-procentiger Ausbeute, Hr. Zinsser durch Einwirkung von Battersäureanhydrid auf Butyrylhydrazid Dibutyrylhydrazid in derselben Ausbeute erhalten.

Falls grössere Mengen der Anhydride zur Verfügung stehen, hat die Methode der Einwirkung von Säureanhydriden auf Hydrazinhydrat den Vorzug grösserer Einfachheit. Symmetrisches Di-N-Butyrylhydrazid schmilzt bei 167° (Autenrieth und Spiess 162–163°) und siedet bei 214° unter 24 mm Druck. Dasselbe ist, wie auch Diisovalerianylhydrazid in wasserfreiem Aether nur schwer löslich.

Dibenzoylhydrazid wird am besten durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine Lösung von Hydrazinsulfat und Kalihydrat²⁾ (auch Natronhydrat) dargestellt. Schmp. 238° (Autenrieth und Spiess 233°).

Ueber weitere, secundäre, symmetrische Säurehydrazide (als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Furodiazol- und Thiodiazol-Abkömmlingen) wird demnächst im Zusammenhang berichtet werden.

Heidelberg. Chem. Laboratorium der Universität. 6. März 1901.

108. Hugo Kauffmann:

Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols.

[2. Mittheilung.]

(Eingeg. am 1. März 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

1. In der ersten Mittheilung³⁾ habe ich die Gründe und Thatsachen dargelegt, die mich dazu geführt haben, die Benzolderivate je nach den Eigenschaften und dem Verhalten des ihnen allen gemeinschaftlichen Ringsystems, oder, besser ausgedrückt, je nach dem Zustande dieses Ringsystems in Gruppen einzutheilen. Von diesen Zuständen konnte einer näher untersucht und charakterisirt werden. Er wurde X-Zustand genannt und war dadurch gekennzeichnet, dass er den Benzolderivaten die Fähigkeit verleiht, in dampfförmigem Aggregatzustande Tesla-Schwingungen zu absorbiren und in violettes Licht umzuwandeln. Es wurde dann an zahlreichen Beispielen fest-

¹⁾ Siehe Note 4 auf S. 681.

²⁾ Centralbl. 1899, I, 1240.

³⁾ Diese Berichte 33, 1725 [1900].

gestellt, dass der X-Zustand in einer sehr nahen Beziehung steht zu gewissen chemischen Verwandtschaftskräften. Ganz ungezwungen ergab sich der Satz, dass sich das Ringsystem derjenigen Stoffe am meisten und am ausgeprägtesten im X-Zustande befindet, welche die grösste Neigung zum Uebergang in Chinone oder chinoide Stoffe aufweisen.

Versuche, den X-Zustand, der wie früher gezeigt, als ein Zustand anomalen elektrischen Verhaltens anzusehen ist, mit weiteren, seien es chemische, seien es physikalische Erscheinungen in Zusammenhang zu bringen, sind von sehr gutem Erfolge begleitet gewesen. Dafür zeugen einmal die noch in der ersten Mittheilung entwickelten Beziehungen zur Farbstoffchemie, dann aber insbesondere die heute darzulegenden, physikalisch-chemischen Gesetzmässigkeiten. Aus den Untersuchungen von W. H. Perkin sen.¹⁾ über die magnetische Molekularrotation aromatischer Substanzen scheint nämlich mit grosser Sicherheit hervorzugehen, dass im X-Zustande nicht nur elektrische, sondern auch magnetische Anomalien herrschen. Alle diejenigen aromatischen Stoffe, deren Benzolring sich im X-Zustande befindet, besitzen viel zu grosse Werthe der magnetischen Molekularrotation. Der Zusammenhang ist unverkennbar und tritt so deutlich zu Tage, dass an ihm kaum noch gezweifelt werden kann. Die zwischen beobachteter und erwarteter Rotation bestehenden Unterschiede sind gerade bei solchen Substanzen auffallend gross, die sehr schön leuchtende Dämpfe liefern.

Die magnetische Drehung des polarisirten Lichtes bei Benzolabkömmlingen.

2. Definition der magneto-optischen Anomalie A. Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei aliphatischen Verbindungen die magnetische Molekularrotation bis zu einem gewissen Grade als eine additive Eigenschaft betrachtet werden kann. Ist man von der Uebereinstimmung zwischen den beobachteten Rotationen und den aus constant gesetzten Atomrotationen berechneten häufig auch nicht ganz vollständig befriedigt, so wird man doch, solange man sich mit nur annähernd richtigen Werthen begnügt, die Zulässigkeit des additiven Rechenverfahrens eingestehen müssen. Die Differenzen bewegen sich in der Regel nur zwischen einigen wenigen Procenten.

Ganz anders verhalten sich die Verbindungen der aromatischen Reihe. Hier können Abweichungen bis gegen 100 pCt. auftreten. Welche Constitutionsformel man auch dem Benzol zu Grunde legt, die mit abwechselnden doppelten und einfachen oder die mit centralen Bindungen, stets stösst man auf viel zu grosse Differenzen. Für Di-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 69, 1025 [1896]; Zeitschr. f. physikal. Chem. 21, 451 und 561.

methylanilin z. B. berechnet sich nach der ersten Formel die Rotation zu 12.491 Einheiten, nach der zweiten zu 7.631, während Perkin 22.888 gefunden hat.

Beim Benzol selbst tritt schon eine beträchtliche Abweichung auf; doch ist diese im Vergleich mit der beim Dimethylanilin oder bei anderen Aminen sich ergebenden immerhin noch klein.

Im Folgenden werde ich nicht mit der absoluten Anomalie, d. h. mit der Differenz zwischen beobachteter und berechneter Rotation eines Benzolderivates rechnen, sondern mit einer relativen. Unter der Anomalie A eines Benzolderivates sei diejenige Zahl verstanden, welche man erhält, wenn von der absoluten Anomalie dieser Verbindung die des Benzols abgezogen wird. Die Zahl A giebt also an, um wie viel ein Benzolderivat anomaler ist als das Benzol selbst. Durch diese Definition erreicht man den Vortheil, dass man sich, wenn auch nicht für alle, so doch für eine grosse Anzahl der aromatischen Verbindungen von jeglichen Speculationen über die Constitution des Benzolringes frei machen kann. Für das Benzol selbst ist natürlich $A = 0$.

Der Uebersichtlichkeit halber sind die zu besprechenden Substanzen in Gruppen gesondert. In der ersten Gruppe sind nur Derivate mit einfachen Benzolringen, in der zweiten solche mit Naphtalinringen zusammengestellt. Aus Gründen der Zweckmässigkeit benütze ich für die zweite Gruppe an Stelle von A die anders zu definierende Anomalie A' . Mit A' sei diejenige Zahl bezeichnet, welche angiebt, um wie viel ein Naphtalinderivat anomaler ist als das Naphtalin selbst.

Ebenso wie A ist auch A' eine Zahl, die unabhängig ist von jeglicher Anschauung über die Constitutionsverhältnisse des Ring-systems des Naphtalins. Erst dann müssen diese Anschauungen berücksichtigt werden, wenn A' mit A verglichen oder auf dasselbe zurückgeführt werden soll.

3. Berechnung der Anomalie A . Zu dieser Berechnung dienen die auch von Perkin benützten Atomrotationen¹⁾:

Kohlenstoff	0.515
Wasserstoff	0.254
Sauerstoff, alkoholisch	0.191
Carbonylgruppe { in Aldehyden	0.776
in Ketonen	0.50
Carboxylgruppe	1.160
Cyanguippe	1.028
Stickstoff, in Aminen	0.717
Nitrogruppe	0.483
Chlor	1.733
Brom	3.562
Phenylgruppe	11.030

¹⁾ Die Zahlen sind den Abhandlungen Journ. chem. Soc. 69, 1025 [1896] und 55, 753 [1889] entnommen.

Für die Phenylgruppe habe ich den um die Atomrotation des Wasserstoffs verminderten Werth der Molekularrotation des Benzols genommen.

An Hand einiger Beispiele sei die Art und Weise der Berechnung von A vorgeführt. Um bessere Anschaulichkeit zu erzielen, mögen die hierzu dienenden Formeln nicht gleich in Zahlen, sondern zunächst in Buchstaben entwickelt werden. Die Molekularrotation der Phenylgruppe, eine wichtige und fortwährend wiederkehrende Zahl sei durch P, die Atomrotation der verschiedenen Elemente durch ihre chemischen Symbole ausgedrückt.

Die A-Werthe für irgend ein Homologes $C_6H_5.C_nH_{2n+1}$ des Benzols werden folgendermaassen leicht gefunden. Wäre das Homologe ebenso anomal wie das Benzol, so würde sich seine Molekularrotation berechnen zu:

$$P + nC + (2n + 1)H.$$

Durch das Experiment habe sich der Wert R ergeben; dann stellt offenbar die Differenz zwischen R und der angeschriebenen Summe die gesuchte Anomalie A vor; somit:

$$A = R - P - nC - (2n + 1)H.$$

Für Toluol z. B. ist $n = 1$, also:

$$\begin{aligned} A &= R - P - C - 3H \\ &= 12.157 - 11.030 - 0.515 - 0.762 \\ &= -0.150. \end{aligned}$$

Enthält eine Verbindung mehrere Benzolringe, so addiren sich natürlich die durch die einzelnen Ringe hervorgerufenen Anomalien. Falls die Ringe einander gleichwerthig sind, ist die Anomalie für jeden gleich gross; um die Anomalie jedes einzelnen zu erhalten, darf man also nur die Gesamtanomalie durch die Anzahl der Ringe dividiren. Am Triphenylmethan als Beispiel soll dies näher erläutert werden. Bedingt jeder der 3 Benzolringe dieser Verbindung, jeder für sich allein, eine ebenso grosse Anomalie wie der Ring des Benzols selbst, so berechnet sich die Molekularrotation zu

$$3P + C + H$$

oder pro Benzolring zu

$$\frac{3P + C + H}{3}$$

Wird hingegen der Werth R beobachtet, so ist die Verbindung pro Benzolring um

$$\frac{R}{3} - \frac{3P + C + H}{3}$$

anomaler als das Benzol selbst; somit

$$A = \frac{R - 3P - C - H}{3}$$

In Zahlen erhält man:

$$A = \frac{1}{3} (36.011 - 33.090 - 0.515 - 0.254) \\ = 0.717.$$

Diese beiden Beispiele werden das bei der Berechnung von A geübte Verfahren genügend erklären. Die Bestimmung von A' geschieht auf ganz analogem Wege; die hierzu erforderliche Molekularrotation des Naphtalins beträgt nach Perkin 25.125.

4. Die magneto-optische Anomalie für den X-Zustand. Dem dargelegten Rechenverfahren liegt stillschweigend die Annahme zu Grunde, dass im Wesentlichen nur die Gegenwart des Benzolrings die häufig so ausserordentlich grosse Anomalie der Molekularrotation verschulde, und dass daher die A-Werthe zur Hauptsache nur auf Kosten des besonderen Zustandes des Benzolringes in Anschlag zu bringen seien. Dass diese Voraussetzung wirklich berechtigt ist, beweisen die aus ihr entspringenden Gesetzmässigkeiten. Man stösst nämlich ganz von selbst auf folgenden Satz:

Benzolderivate, deren Ringe sich im X-Zustande befinden, besitzen grosse A-Werthe. Durchschnittlich ist der Werth von A grösser als ungefähr 1 Einheit und kann bis zu etwa 11 Einheiten betragen.

Die A-Werthe gehen ungefähr parallel dem Leuchtvermögen der Dämpfe, sodass also im Allgemeinen Stoffe mit grösseren Anomalien leuchtfähigere Dämpfe liefern als solche mit kleinen. Vollständige Uebereinstimmung im parallelen Verlauf herrschte aber nicht und ist auch aus folgenden Gründen nicht zu erwarten.

Erster Grund. Die magnetische Molekularrotation ist, wie oben schon berührt, auch in der Fettreihe keine streng additive Eigenschaft. Die dadurch bei der Berechnung von A hervorgerufenen Fehler werden aber nicht sehr gross, wahrscheinlich nicht grösser als bei aliphatischen Verbindungen sein und daher den parallelen Verlauf nur sehr wenig beeinflussen.

Zweiter Grund. Magnetische Anomalie kann ausser vom Benzolringe selbst auch noch von anderen Atomgruppen, welche sich Tesla-Schwingungen gegenüber indifferent verhalten, hervorgerufen werden. Magnetische, ohne gleichzeitige lichtelektrische Wirksamkeit findet sich insbesondere bei Doppelbindungen, welche nicht nur andere Gruppen beeinflussen, sondern auch selbst sehr stark beeinflusst werden. In dieser Hinsicht verhalten sich aliphatische und aromatische Substanzen ähnlich. Leider kann man bei der Berechnung von A die Grösse des Einflusses solcher Doppelbindungen nicht immer genügend berücksichtigen. Ungewöhnlich gross wird manch-

mal dieser Einfluss bei Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen; in nachfolgender Betrachtung ist daher auch von der Anführung von Benzolderivaten mit ungesättigten Seitenketten Abstand genommen.

Dritter Grund. Perkin's Zahlen beziehen sich auf eine Temperatur von 15°; die Versuche mit Tesla-Schwingungen dagegen werden beim Siedepunkt des betreffenden Stoffes, also bei einer anderen, dazu noch von Substanz zu Substanz wechselnden Temperatur angestellt. In Anbetracht dieses Umstandes und der ungleich grossen Temperaturcoefficienten der magnetischen Molekularrotation¹⁾ lassen diese Temperaturunterschiede nicht unerhebliche Verschiebungen voraussehen. Berücksichtigt man noch die Ungleichheit der Aggregatzustände, so sieht man, dass hier verschiedene nicht unerhebliche Fehlerquellen zusammenwirken. Diese Fehler liessen sich übrigens theilweise mittels entsprechender Correctionen eliminiren; ich habe aber jedwede Verbesserung der A-Werthe vorerst noch unterlassen, da das Gesamtbild der auftretenden Gesetzmässigkeiten in grossem Ganzen doch dasselbe bliebe und in seinen markantesten Zügen sich nicht veränderte.

Man sollte erwarten, dass diese drei Gründe zusammen einen so grossen Einfluss äusserten, dass der gesetzmässige Zusammenhang zwischen Leuchtvermögen und magnetischer Molekularrotation, wenn je vorhanden, sich doch wieder vollständig verwischte. Da dies nun aber nicht der Fall ist, da vielmehr der Parallelismus immerhin noch ziemlich scharf ausgeprägt ist, so darf man wohl mit vollem Rechte schliessen, dass der Benzolring im X-Zustande tiefeinschneidende Veränderungen erfahren hat.

Selbstverständlich hat in Folge der genannten drei Gründe eine Berechnung der A-Werthe auf drei Decimalen nicht viel Sinn; muss man doch die Brauchbarkeit schon der ersten bezweifeln. Dennoch habe ich vorerst die drei Decimalen beibehalten; eine Abrundung kann man ja jederzeit noch vornehmen.

Einfache Benzolderivate.

5. Kohlenwasserstoffe. In nachstehender Tabelle sind einige Kohlenwasserstoffe nach steigenden Werthen der Anomalie A (pro Benzolring) aufgezählt. Neben den Werthen von A sind, zwecks besserer Beurtheilung unter M.-R. noch die von Perkin beobachteten magnetischen Molekularrotationen angeführt.

¹⁾ Häufig ist gerade bei leuchtfähigen Verbindungen der Temperaturcoefficient recht gross.

	A	M.-R.	
Toluol	- 0.150	12.157	Diese Tabelle ist in voller Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche mit Tesla-Strömen. Nur die Dämpfe der Substanzen, deren A-Werthe nahe an 1 liegen oder grösser als 1 sind, leuchten violett; Triphenylmethan, dessen A = 0.717 ist, leuchtet schwach; Diphenyl
Benzol	± 0.000	11.284	
Aethylbenzol	+ 0.084	13.414	
Diphenylmethan	+ 0.381	23.845	
Dibenzyl	+ 0.436	24.977	
Triphenylmethan	+ 0.717	36.011	
Diphenyl	+ 1.622	25.304	

mit dem ziemlich grösseren A, leuchtet schon bedeutend besser. Die fünf anderen Substanzen, deren A sämmtlich viel kleiner sind, befinden sich alle nicht im X-Zustande, denn entweder leuchten ihre Dämpfe überhaupt nicht oder ist das ausgestrahlte Licht nicht violett.

Ich habe zwar früher angegeben, dass Benzol und Toluol in anscheinend violetter Farbe schimmern; genauere Versuche haben jedoch gezeigt, dass von einem violetten Leuchten wohl nicht die Rede sein kann. Diese Versuche, bei welchen durch Druckerniedrigung eine Verstärkung des Schimmerns bis zum deutlichen Leuchten bewirkt wurde, liessen erkennen, dass Toluol und wahrscheinlich auch Benzol¹⁾ zu der Gruppe der Benzolderivate mit grütleuchtenden Dämpfen zu zählen sind.

Das gleiche Resultat fand ich auch mit Hilfe anderer Versuchsanordnungen. Da diese Untersuchungen, insbesondere die unter vermindertem Drucke, zur Auffindung ganz neuer merkwürdiger Erscheinungen geführt haben, deren Studium noch nicht abgeschlossen ist, so möchte ich mir die näheren Angaben über die Versuchsanordnung auf später aufsparen. Nur soviel sei bemerkt, dass, so lange die Dämpfe des Toluols grün leuchten, chemische Veränderungen vor sich gehen, welche zur Folge haben, dass unter Umständen das grüne Leuchten in blaues umschlägt. Sorgt man dafür, dass dem elektrischen Wechsel- feld fortwährend neuer unzersetzter Dampf zugeführt und das entstehende Reactionsproduct sofort wieder entfernt wird, so kann man ein dauerndes grünes Leuchten erzielen. Die Drucke, bei welchen der Farbumschlag noch eintritt, liegen ziemlich hoch; beim Toluol konnte ich ihn bei $\frac{1}{7}$ Atmosphäre noch sehr schön sehen. Die sich abspielenden chemischen Vorgänge sind wahrscheinlich synthetischer Natur; die Untersuchung des Reactionsproductes (vielleicht Phe- anthren, Anthracen und ähnliche Kohlenwasserstoffe) wird dadurch erschwert, dass dasselbe sich immer nur in sehr geringer Menge bildet und keineswegs einheitlich zu sein scheint. Hinzufügen möchte ich noch, dass ich zwischen Benzol und Toluol gewisse Unterschiede

¹⁾ Benzol scheint sich aber vielfach anders zu verhalten als Toluol.

beobachtet habe, die ich aber vorerst noch nicht scharf genug präzisieren kann.

6. Aromatische Amine. Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl leuchtfähiger Mono- und Diamine. Die Stoffe folgen sich wiederum nach steigenden Werthen der Anomalie A.

Aus dieser Tabelle geht mit Sicherheit hervor, dass zwischen Leuchtvermögen und magnetischer Molekularrotation ein innerer Zusammenhang bestehen muss. Nur das schwach schimmernde Benzylamin hat eine Anomalie kleiner als 1; die 16 anderen Stoffe, die alle ohne Ausnahme viel besser leuchten, weisen Werthe auf, die sämtlich bedeutend grösser als 1 sind. Die Reihenfolge,

	A	M.-R.
Benzylamin	0.368	13.646
<i>m</i> -Toluidin	2.932	16.210
<i>p</i> -Toluidin	3.069	16.347
<i>p</i> -Chloranilin	3.332	17.066
Anilin	3.821	16.076
<i>o</i> -Toluidin	3.922	17.200
Diphenylamin	4.149	31.830
Tetrahydro- α -naphthylamin	4.219	20.058
Tetrahydrochinolin	4.803	19.619
Methyldiphenylamin	5.412	34.878
<i>m</i> -Phenylendiamin	5.617	18.848
<i>o</i> -Phenylendiamin	6.165	19.391
Methylanilin	6.346	19.624
Dimethyl- <i>p</i> -toluidin	7.518	22.842
Dimethylanilin	8.587	22.888
Diäthylanilin	8.816	25.163
Dimethyl- <i>p</i> -phenylendiamin	10.967	26.239

in welcher diese 16 Stoffe angeschrieben sind, ist ungefähr dieselbe wie die, welche sich ergeben würde, wenn man die Stoffe nach steigenden Werthen des Leuchtvermögens geordnet hätte. Nur beim Diphenylamin macht sich eine grössere Abweichung bemerkbar; denn die magnetische Anomalie dieser Substanz ist, wie die Tabelle zeigt, grösser als z. B. die des Anilins, während doch aus den Leuchtversuchen zweifellos folgt, dass umgekehrt Anilin sich bedeutend mehr im X-Zustande befindet als Diphenylamin. Hingegen ist die Uebereinstimmung bei den andern Stoffen, so viel sich bis jetzt sagen lässt, im grossen Ganzen eine befriedigende. Bei den sieben Letzten scheint sie sogar eine sehr gute zu sein; hier decken sich die hohen Werthe der Anomalie mit den hohen Werthen des Leuchtvermögens vorzüglich. Hervorzuheben ist insbesondere das Dimethyl-*p*-phenylendiamin, eine der bestleuchtenden Substanzen, das die grosse Anomalie von etwa 11 Einheiten aufweist.

Die Tabelle lehrt also, dass Leuchtvermögen und magnetische Anomalie ungefähr parallel laufen, dass aber eine vollständige Uebereinstimmung nicht vorhanden ist. So viel scheint jedoch sicher, dass bei hohen Werthen des Leuchtvermögens auch solche der magnetischen Anomalie auftreten.

Das eben erwähnte, stark abweichende Verhalten des Diphenylamins gab Veranlassung zur Untersuchung des Triphenylamins, von

welchem ich eine Probe der Liebeshwürdigkeit des Hrn. Prof. Häussermann verdanke. Zu meiner Ueberraschung ergab sich, dass Triphenylamin viel leichter und schöner nicht nur als Diphenylamin, sondern auch als Anilin leuchtet. Die Einführung von nur einem Phenyl in die Amidogruppe des Anilins drückt also das Leuchtvermögen herab, die Einführung von zwei Phenylen steigert dagegen das Leuchtvermögen. Sicherlich ist an diesem merkwürdigen Wechsel des Leuchtvermögens die Verschiedenheit der Temperaturen, bei welchen die Substanzen Tesla-Strömen ausgesetzt sind, nicht ganz unschuldig; ich glaube aber nicht, dass sie die alleinige Ursache ist, denn nach allen bis jetzt gemachten Erfahrungen wären so grosse Differenzen kaum zu erwarten gewesen. Eine Erklärung für dieses eigenthümliche Verhalten derartiger mehrkerniger Benzolderivate aufzustellen, halte ich vorerst für übereilt und werde daher, so lange kein weiteres Beobachtungsmaterial vorliegt, nicht weiter darauf eingehen. (Nur das möchte ich noch beifügen, dass Kaliumdichromat und Schwefelsäure leicht auf Triphenylamin einwirken, wobei ein deutlicher Chinongeruch auftritt.)

7. Phenole. Von den Phenolen leuchten nur die mehrwerthigen mit violetter Farbe.

	A	M.-R.	
Resorcin	0.613	12.285	Die drei ersten der nebenstehenden Stoffe, die nur geringes Leuchtvermögen besitzen, ergeben nur kleine, um 1 herum liegende A-Werthe; die vierte Verbindung dagegen, die schon ziemlich kräftig leuchtet, liefert einen beträchtlich grösseren Werth. Uebereinstimmung ist also vorhanden.
Pyrogallol	1.163	13.029	
Brenzcatechin	1.350	13.022	
Hydrochinondimethyläther ¹⁾	2.999	16.717	

Die einwerthigen Phenole leuchten nicht oder nicht violett; im Einklange hiermit schwanken ihre A-Werthe zwischen 0.275 und 0.662. Ihre Methyläther, die vielfach violett schimmern und sich also dem X-Zustande nähern, haben durchschnittlich etwa um 0.8 Einheiten grössere Anomalien.

Jedoch ist im Allgemeinen das Verhalten der Phenole ein ausserordentlich complicirtes und bedarf noch eines gründlichen Studiums. Nicht dass dem Satze über die magneto-optische Anomalie violett leuchtender Verbindungen widersprochen werden würde, im Gegentheil, verleugnet sich doch sogar der bei den Anilinen festgestellte Parallelismus auch hier nicht. Es liegen denn auch die Thatsachen,

¹⁾ In der deutschen Uebersetzung, Zeitschr. f. physik. Chem. 21, p. 570, Zeile 6 von oben, steht wohl irrthümlicher Weise Dimethylchinon anstatt Dimethylhydrochinon.

welche auf ein weniger einfaches Verhalten der Phenole hinweisen, nach einer ganz anderen Richtung hin. Eine gewisse Gruppe von einwerthigen Phenolen absorbirt nämlich ebenfalls Tesla-Ströme, strahlt aber kein violettes, sondern andersfarbiges Licht aus. Soweit bis jetzt meine Versuche reichen, kann ich das Ergebniss dahin zusammenfassen, dass Phenole, in welchen sich eine Methylgruppe in Parastellung zur Oxygruppe befindet, unter dem Einflusse von Tesla-Strahlen in grünes Leuchten gerathen. Das Grün ist gewöhnlich etwas gelbstichig, z. B. beim *m*-Xylenol und Pseudocumenol. Ob durch dieses grüne Leuchten ein neuer Zustand des Benzolringes gekennzeichnet wird, vermag ich zur Zeit nicht zu entscheiden; aber jedenfalls hat die Annahme eines neuen Zustandes viel Bestrickendes, um so mehr, da gerade in den letzten Jahren bei derartigen Homologen des Phenols besondere Eigenthümlichkeiten beobachtet worden sind¹⁾.

Eine auffallende Erscheinung ist ferner, dass Alkylierung das grüne Leuchten zum Verschwinden bringt, dafür aber violett hervorzurufen scheint. *p*-Kresol leuchtet grün, sein Aethyläther schimmert, soviel ich erkennen kann, violett. In magnetooptischer Hinsicht habe ich noch keine erwähnenswerthe Sonderstellung der grünleuchtenden Verbindungen entdecken können; immerhin wäre dennoch eine solche nicht unwahrscheinlich, hat doch schon Perkin bemerkt, dass bei vielen Phenolen unverständliche Verhältnisse auftreten. — Die Leuchtversuche mit Phenolen werde ich fortführen und darüber später im Zusammenhang berichten.

8. Amidophenole. Perkin hat die Molekularrotation des *p*- und des *o*-Anisidins bestimmt. Aus den von ihm gefundenen Zahlen berechnet sich:

	A	M.-R.
<i>p</i> -Anisidin	4.834	18.306
<i>o</i> -Anisidin	5.250	18.722

Die A-Werthe sind ziemlich gross; damit harmonirt die kräftige Luminiscenz dieser Verbindungen auf das Allerbeste. Allerdings ist die Reihenfolge verschieden von der, welche ich aus dem Verhalten der Acetylderivate gefolgert habe; indessen ist die Differenz zwischen den beiden A-Werthen nur gering, sodass die in 4. besprochenen Gründe leicht überwiegen können.

9. Acetylderivate. Vergleicht man Acetanilid mit Anilin, so bemerkt man, dass durch den Eintritt der Acetylgruppe nicht nur

¹⁾ K. Auwers, Ann. d. Chem. 301, 203. — Th. Zincke, Journ. für prakt. Chem. 56, 157 [1897].

das Leuchtvermögen, sondern auch die magnetische Anomalie stark herabgedrückt wird.

	A	M.-R.
Anilin	3.821	16.076
Acetanilid	1.949	16.003

Den vom X-Zustande entfernenden Einfluss der Acetylgruppe beobachtet man auch bei Acetylderivaten der Phenole; so sinkt z. B. der A-Werth des Ringsystems des Phenols durch Acetylierung von 0.662 auf - 0.326 herab, also um 0.988 Einheiten herunter.

10. Nichtleuchtende Verbindungen. Ist der Satz, dass alle im X-Zustande befindlichen Substanzen eine magneto-optische Anomalie grösser als 1 besitzen, auch umkehrbar und die Umkehrung allgemein gültig? Offenbar nicht; denn, wie schon in 4. dargelegt, giebt es eine ganze Anzahl von Atomgruppen (Radicalen), welche sich zwar magneto-optisch anormal verhalten, jedoch nicht wie der Benzolring lichtelektrisch wirksam sind.

Trotzdem ist die Berechnung und Betrachtung der A-Werthe gewisser nichtleuchtender Substanzen von sehr grossem Interesse. Es zeigt sich nämlich, dass die Gruppen, welchen die Fähigkeit zukommt, das Leuchtvermögen zu vermindern oder gar zu vernichten, auch häufig noch in nichtleuchtenden Verbindungen wirksam sind, indem sie die A-Werthe dieser Letzteren in entsprechender Weise verkleinern.

Die das Leuchtvermögen so stark herabdrückende Wirkung der Nitrogruppe findet ihre getreue Abbildung in den äusserst kleinen A-Werthen der Nitro-körper; durchschnittlich wird die magneto-optische Anomalie eines Kohlenwasserstoffs durch den Eintritt einer Nitrogruppe um 2 Einheiten verringert.

Ganz ähnlich, nur weniger tief eingreifend, verhalten sich die Gruppen COCl , CN , COCH_3 , COOC_2H_5 und CHO ; sie alle vermindern die magneto-optische Anomalie und entfernen gleichzeitig das Ringsystem vom X-Zu-

	A	M.-R.
Benzophenon	+0.231	23.871
Benzylchlorid	+0.228	14.014
<i>o</i> -Chlortoluol	-0.067	13.719
<i>p</i> -Tolunitril	-0.082	12.999
Brombenzol	-0.086	14.506
Benzylalkohol	-0.101	12.400
Benzaldehyd	-0.196	11.864
Benzonitril	-0.201	11.857
Chlorbenzol	-0.253	12.510
Aethylbenzoat	-0.382	13.874
<i>p</i> -Chlortoluol ¹⁾	-0.540	13.264
Acetophenon	-0.560	12.597
Benzylcyanid	-0.609	12.472
Benzoylchlorid	-1.116	12.383
<i>o</i> -Nitrotoluol	-1.730	10.806
Nitrobenzol	-2.152	9.361
<i>p</i> -Nitrotoluol	-2.322	10.214

¹⁾ *p*-Chlortoluol leuchtet grün.

stande. Weniger ausgesprochenen Einfluss besitzen die Halogene Chlor und Brom. In der Regel verkleinern zwar diese beiden Elemente ebenfalls die A-Werthe, indessen ist die Verkleinerung häufig nicht sehr gross, und manchmal tritt sogar eine allerdings nur geringe Vergrösserung auf, wie etwa beim Uebergang von Toluol zu Benzylchlorid oder zu *o*-Chlortoluol. Der unbestimmte Charakter des Chlors darf übrigens nicht überraschen, ist doch schon in der ersten Mittheilung angegeben worden, dass das Leuchtvermögen des Anilins in *p*-Chloranilin noch nicht sehr geschwächt ist und dass das Tetrachlorhydrochinon eine grössere Neigung besitzt, in Chinone überzugehen als Trichlorhydrochinon.

Noch in einer anderen Hinsicht ist die Tabelle sehr lehrreich: Weitaus die meisten der aufgezählten Substanzen haben negative A-Werthe. Wie ich mich überzeugt habe, fällt das Auftreten negativer A-Werthe und die Unfähigkeit, violet zu leuchten, auch sonst ausserordentlich häufig zusammen, sodass die Möglichkeit vorliegt, dass wir es hier mit den Vorboten eines allgemein gültigen Gesetzes zu thun haben.

Naphtalinderivate.

11. Die A'-Werthe leuchtfähiger Naphtalinderivate sind alle grösser als ungefähr -0.7 . Dieser Werth findet sich beim β -Naphtoösäureäthylester, welcher zwar nicht mehr leuchtet, aber jedenfalls vom leuchtfähigen Zustande nicht mehr sehr weit entfernt sein kann, da die in seinen Dämpfen unter dem Einflusse von Tesla-Strömen entstehenden grünen Funken leicht eine blaue Aureole annehmen. Näheren Aufschluss über Beziehungen zwischen Leuchtvermögen und magneto-optischer Anomalie der Naphtalinderivate giebt folgende Tabelle, welche sich in ihrer Anordnung von den früheren nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle der A-Werthe die oben definirten A'-Werthe aufgezeichnet sind.

	A'	M.-R.
Nitronaphtalin	- 4.514	20.810
α -Naphtoösäureäthylester	- 0.916	27.161
β -Naphtoösäureäthylester	- 0.716	27.361
Naphtalin	\mp 0.000	25.125
Acenaphten	+ 1.973	28.636
β -Naphyläthyläther	+ 3.333	30.698
α -Naphyläthyläther	+ 4.872	32.237
Dimethyl α -naphtylamin	+ 7.852	35.994
β -Naphtylamin	+ 9.604	35.700
α -Naphtylamin	+ 11.382	37.478
Dimethyl- β -naphtylamin	+ 19.235	47.377

Das Leuchtvermögen dieser Substanzen dürfte ungefähr in der gleichen Reihenfolge wachsen; vom Naphtalin an abwärts leuchten alle, und zwar die Amine am intensivsten; aufwärts vom β -Naphtoösäureäthylester an ist das Leuchtvermögen verschwunden.

Hervorzuheben ist zunächst der sehr grosse negative A'-Werth

des nichtleuchtenden Nitronaphtalins, welcher wiederum den starken, dem X-Zustande entgegenwirkenden Einfluss der Nitrogruppe beweist.

Eine geradezu vorzügliche Bestätigung bietet das Verhalten der Naphtylamine, die alle, ihren sehr hohen A'-Werthen entsprechend, äusserst leicht und sehr schön leuchten. Eine ausgezeichnete Stellung nimmt insbesondere das Dimethyl- β -naphtylamin ein, dessen Dämpfe ein herrliches, helles und weithin sichtbares, blaues Licht ausstrahlen. Die magnetooptische Anomalie dieser Verbindung ist ungeheuer gross; sie beträgt über 19 Einheiten und etwa 40 pCt. von dem Gesamtwerthe der magnetischen Molekularrotation. — Zu Vorlesungsversuchen kann ich das Dimethyl- β -naphtylamin bestens empfehlen. Sein Dampf spricht schon bei niederen Spannungen sehr leicht an, und das ausgestrahlte Licht dürfte selbst in einem sehr grossen Hörsaale, falls dieser nur genügend verfinstert wird, von allen Punkten aus gesehen werden.

Das Naphtalin und seine bis jetzt untersuchten Derivate bilden also zusammen eine Reihe, innerhalb welcher Leuchtvermögen und magnetische Molekularrotation sehr gut mit einander übereinstimmen.

Einige Bemerkungen über die Refraction und die Dispersion violet leuchtender Benzolderivate.

12. Schon Perkin hat dargelegt, dass zwischen dem Brechungs- und dem magnetischen Drehungs-Vermögen aromatischer Verbindungen gewisse Analogien¹⁾ bestehen; es könnte daher sehr wohl der Fall sein, dass bei leuchtfähigen Substanzen das Brechungsvermögen besondere Eigenheiten aufweise. Vergleicht man die Resultate der spectrochemischen Untersuchungen Brühl's mit den Ergebnissen der Leuchtversuche, so findet man in der That eine ganze Reihe von interessanten regelmässigen Beziehungen, so etwa die, dass die Molekularrefraction der Aniline, welche ja wie mitgetheilt zum Luminescieren besonders leicht geneigt sind, stets bedeutend höher ausfällt als sich aus den für die Fettreihe gültigen Constanten berechnet. Dies tritt an der von Brühl²⁾ unter der Voraussetzung, dass sich der Benzolring immer gleich verhalte, berechneten Atomrefraction des Stickstoffatomes in übersichtlicher Weise hervor, denn in diesen Werth geht ausser dem wahren Refractionsäquivalent des Stickstoffs noch die durch die besonderen Zustände des Benzolrings bedingte Zu- oder Abnahme der Brechung ein. Mit Hilfe dieses, nur scheinbar die Atomrefraction des Stickstoffes messenden Werthes sollte es nun möglich sein, die Zustände des Ringsystems des Benzols, bis zu einem gewissen Grade wenigstens, zu beurtheilen. Dass einer solchen annähernden Beur-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 21, 652.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 497.

theilung keine allzugrossen Hindernisse im Wege stehen, beweist folgendes Beispiel: Durch Alkylierung wird im Allgemeinen das Leuchtvermögen der Aniline gesteigert; entsprechend wächst auch das von Brühl angegebene Refractionsäquivalent des Stickstoffs¹⁾, und zwar beim Uebergange von den primären zu den secundären Basen von 3.21 auf 3.59, und beim Uebergang zu den tertiären Basen auf 4.36.

Noch ausgeprägter zeigen sich regelmässige Beziehungen zu dem Leuchtvermögen bei den Dispersionsäquivalenten. Diese Letzteren erreichen bei einer grossen Anzahl sehr schön leuchtender Verbindungen überraschend hohe Werthe. Während z. B. das von Brühl berechnete Dispersionsäquivalent des Stickstoffs, in welches bei aromatischen Stoffen wiederum die Eigenheiten des Ringsystems des Benzols eingehen, in der Fettreihe im Allgemeinen sich nicht über 0.2 Einheiten erhebt, steigt es in primären Anilinen auf 0.624, in secundären auf 0.815, in tertiären gar auf 1.105 an²⁾.

Man muss indessen bei der Aufstellung derartiger Beziehungen recht vorsichtig sein. Man darf etwa nicht umgekehrt aus hohen Refractions- und Dispersions-Werthen ohne Weiteres auf grosses Leuchtvermögen schliessen. So wächst nach Brühl das Dispersionsäquivalent der Nitro-Gruppe beim Uebergange von der aliphatischen zur aromatischen Reihe beinahe auf das Vierfache³⁾, nämlich von 0.25 auf 0.94, trotzdem gehören die aromatischen Nitrokörper gerade zu den Verbindungen, deren Ringsystem am weitesten vom X-Zustande entfernt ist.

Im Allgemeinen habe ich den Eindruck gewonnen, als ob die Leuchterscheinung empfindlicher wäre als die Refraction und Dispersion. Durch Substitution hervorgerufene Unterschiede im Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen sind oft nur sehr gering, während die Leuchtfähigkeit häufig ausserordentlich zu- oder abnimmt. So ergeben beispielsweise *m*-Toluidin und *m*-Bromanilin beide fast ein und dasselbe Stickstoff-Refractionsäquivalent⁴⁾, während doch nur die Erste von diesen zwei Verbindungen zur Luminescenz gebracht werden kann. Beispiele dieser Art liessen sich noch verschiedene anführen. Vielleicht ist die geringere Empfindlichkeit der beiden optischen Grössen nur eine scheinbare und rührt möglicher Weise neben anderen Ursachen davon her, dass eben das Stickstoff-Refractions- und Dispersions-Äquivalent und in anderen Fällen andere Refractions- und Dispersions-Ueberschüsse nicht allein auf Kosten des Benzolrings in

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 505. — Die Zahlen sind Mittelwerthe.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 505.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 647.

⁴⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 501.

Rechnung zu bringen sind. Uebrigens wird auch bei der magnetischen Molekularrotation hier und da eine ähnliche Unempfindlichkeit angetroffen.

Zusammenfassend wird man sich wohl dahin aussprechen müssen, dass Benzolderivate, deren Ringsystem sich im X-Zustande befindet, sehr häufig grosse Werthe des molekularen Refractions-, noch vielmehr aber des molekularen Dispersions-Vermögens aufweisen.

Technische Hochschule Stuttgart, den 27. Februar 1901. Laboratorium für allgemeine Chemie.

109. Amé Pictet und A. Rotschy: Ueber neue Alkaloïde des Tabaks.

(Eingegangen am 9. März 1901.)

Obgleich die chemische Zusammensetzung des Tabaks den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet hat, ist doch bis heute nur eine einzige organische Base, das Nicotin, darin aufgefunden worden. Die Tabakspflanze schien sich in dieser Beziehung von den meisten anderen alkaloidführenden Pflanzen zu unterscheiden, welche bekanntlich in der Regel mehrere, oft zahlreiche, verschiedene Basen nebeneinander produciren.

Gelegentlich der Bereitung einer grösseren Menge Nicotin schien es uns nun interessant, zu erforschen, ob diese Ausnahme wirklich besteht, oder ob im Tabak, neben der altbekannten Hauptbase, noch andere, wegen ihrer kleinen Menge bis jetzt unbemerkt gebliebene Alkaloïde vorhanden wären.

Unsere Versuche haben diese Frage in letzterem Sinne beantwortet; sie führten uns zu der Erkenntniss, dass der Tabak mehrere Nebenalkaloïde enthält. Von diesen Körpern ist es uns gelungen, drei zu isoliren.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Nicotins bedienten wir uns der concentrirten Tabakslaugen der Cigarrenfabrik Ormond in Vevey. Dieselben werden durch kurzes Ausziehen der trockenen Blätter (aus Kentucky) mit lauwarmem Wasser und Concentriren der Lösungen im Vacuum auf 40° Baumé hergestellt. 100 kg Tabak liefern annähernd 11.4 kg eines solchen Extractes, welches durchschnittlich 10 pCt. Nicotin enthält. Letzteres lässt sich daraus durch Zusatz von starker Natronlauge und Destillation mit Wasserdämpfen leicht gewinnen.

Zur Auffindung von Nebenalkaloïden haben wir sowohl die so dargestellte Rohbase als die nach dem Uebertreiben derselben zurückbleibende alkalische Flüssigkeit untersucht.

Letztere, welche von der Verarbeitung von 13 kg concentrirter Laugen herrührte und über 100 L ausmachte, wurde mit grösseren Mengen Aether wiederholt durchgeschüttelt, die basischen Bestandtheile den ätherischen Lösungen durch verdünnte Salzsäure entzogen und durch Natron wieder in Freiheit gesetzt. Wir bekamen so ein öliges Product, welches bei der Destillation von 240° bis wenig über 300° überging. Dasselbe enthielt, neben anderen Basen, noch beträchtliche Mengen Nicotin, welche der Dampfdestillation entgangen waren. Um es davon zu befreien, unterwarf man es einer nochmaligen Behandlung mit Wasserdämpfen und setzte die Operation solange fort, bis das übergehende Wasser keine Trübung mit Pikrinsäure mehr gab. Der Rückstand wurde alsdann mit Salzsäure neutralisirt, stark eingengt und die Basen durch Zusatz von festem Kali wieder abgeschieden. Wir erhielten auf diese Weise ca. 40 g nicht flüchtiger Körper.

Dieses Product wurde unter gewöhnlichem Druck fractionirt; nach mehrmals wiederholter Operation gelang es, zwei Fractionen scharf abzuschneiden. Die eine (ca. 15 g), bei 266–268° siedend, blieb nach dem Erkalten flüssig, während die zweite, kleinere, zwischen 300° und 310° übergehend, zum Theil erstarrte.

Die bei 266–268° siedende Flüssigkeit gab bei der Analyse Zahlen, die zur Formel $C_{10}H_{12}N_2$ führten, und zeigte bei näherer Untersuchung alle Charaktere eines einheitlichen Körpers. Diese neue Base, die sich vom Nicotin durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, haben wir Nicoteïn genannt.

Das feste Alkaloid, das sich in der Fraction 300–310° abgeschieden hatte, wurde von den anhaftenden öligen Beimengungen durch Waschen mit Aether befreit und aus verdünntem Alkohol oder aus einem Gemische von Chloroform und Petroläther umkristallisirt. Es bildete feine, weisse Nadeln, die bei 147–148° glatt schmolzen. Leider war die Menge der so gereinigten Substanz recht gering; sie betrug nicht mehr als 0.4 g. Die einzige Analyse, die wir damit ausführen konnten, gab Zahlen, die am besten für die Formel $C_{10}H_8N_2$ passen. Für diesen Körper haben wir den Namen Nicotellin gewählt.

Der Gehalt der Tabaklaugen an Nicotellin ist jedenfalls sehr klein, es würde jedoch zu irrigen Vorstellungen führen, wenn man denselben nach der von uns ermittelten Ausbeute berechnen wollte, weil der Aether, dessen wir uns zur Extraction bedienten, für dieses Alkaloid ein sehr ungeeignetes Lösungsmittel ist; wie es sich nämlich später herausstellte, ist das Nicotellin in Aether fast unlöslich. Die in den Laugen enthaltene Menge ist also sicher grösser, als obige Zahl sie erscheinen lässt. Für eine künftige Darstellung wird Chloroform als Extractionsmittel dem Aether vorzuziehen sein.

Nachdem die Untersuchung der bei der Darstellung des Nicotins übrig bleibenden Rückstände zu den vorliegenden Resultaten geführt hatte, wandten wir uns dem Studium der übergegangenen Base zu. Ein Vorversuch lehrte uns bald, dass dieses Rohnicotin nicht ganz einheitlich war und als Beimischung eine secundäre Base enthielt. Wurde nämlich seine salzsaure Lösung mit Natriumnitrit versetzt und alsdann die Basen durch Kali wieder abgeschieden, so gaben dieselben die Liebermann'sche Reaction in sehr deutlicher Weise. Zur Isolirung der vorhandenen secundären Base, unterwarfen wir nun ein grösseres Quantum (985 g) Rohnicotin derselben Behandlung und suchten in dem wieder frei gemachten Basengemisch das gebildete Nitrosamin von dem unangegriffenen Nicotin durch Destillation unter vermindertem Druck zu trennen. Nachdem das Nicotin auf diese Weise bei einer 113° nicht übersteigenden Temperatur (bei 10 mm Druck) so vollständig wie möglich entfernt worden war, blieb ein gelber, syrupöser Rückstand in einer Menge von ca. 5 g im Destillirkolben zurück.

Dieses Nitrosamin, welches beim Stehen nicht erstarrte, wurde nicht weiter zu reinigen gesucht, sondern sofort, behufs Wiedergewinnung der zu Grunde liegenden Base, in concentrirter Salzsäure gelöst und mehrere Stunden damit gekocht. Es fand aber dabei ziemlich bedeutende Harzbildung statt, sodass die Ausbeute an wiedergewonnener Base stark herabgedrückt wurde. Ausserdem erwies sich dieselbe bei näherer Prüfung als noch nicotinhaltig. Wir sahen uns also genöthigt, die kleine Menge Substanz noch einer weiteren Reinigung zu unterwerfen.

Dies gelang in sehr befriedigender Weise mit Hülfe der Benzoylverbindung. Die Benzoylirung nach der Methode von Schotten-Baumann erfolgte mit der grössten Leichtigkeit und lieferte ein öliges, dickflüssiges Product, welches unter gewöhnlichem Druck destillirt wurde. Nachdem bei $240-250^{\circ}$ einige Tropfen Nicotin übergegangen waren, stieg das Thermometer rasch in die Höhe, und weit über 350° destillirte, ganz ohne Zersetzung, die benzoylirte Base als ein dickflüssiges, hellgelbes Oel über, welches beim Erkalten nicht erstarrte. Dasselbe wurde alsdann durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wieder verseift, die secundäre Base aus der alkalisch gemachten Lösung durch Wasserdampf abgetrieben und mit festem Kali abgeschieden. Sie bildete eine farblose Flüssigkeit, die bei ungefähr 250° , also mehrere Grade über dem Siedepunkt des Nicotins, unzersetzt destillirte. Leider hatten sich die zur Reinigung vorgenommenen Operationen nicht ohne bedeutenden Verlust vollzogen, sodass wir aus den 5 g ursprünglichen Nitrosamins nur 1 g der freien Base zurückerhielten.

Dieselbe zeigte in ihrem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Nicotin, sodass wir anfangs vermutheten, das Nicotinin in den Händen zu haben. Die Analyse lehrte aber, dass der Körper nicht das niedere Homologe, sondern ein Isomeres des Nicotins, von der Formel $C_{10}H_{14}N_2$, darstellte. Für dasselbe schlagen wir den Namen Nicotimin vor, welcher seinen Charakter als Imidbase hervorheben soll.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass der Tabak thatsächlich, wie die meisten alkaloidführenden Pflanzen, eine ganze Reihe organischer Basen enthält. Die vier nunmehr bekannten Alkaloide scheinen chemisch nahe verwandt zu sein. Sie sind alle sauerstofffrei, unzersetzt flüchtig und in Wasser löslich. Sie besitzen alle im Molekül 10 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Stickstoff und unterscheiden sich nur durch ihren Gehalt an Wasserstoff:

Nicotin	$C_{10}H_{14}N_2$
Nicotimin	$C_{10}H_{14}N_2$
Nicotein	$C_{10}H_{12}N_2$
Nicotellin	$C_{10}H_8N_2$

Was die Menge der drei neu entdeckten Basen in den Tabakblättern betrifft, so ist sie im Vergleich zu der des Hauptalkaloides sehr gering; Zahlen lassen sich aber dafür zur Zeit nicht aufstellen. Selbst für die von uns untersuchten Tabakslaugen dürfte das quantitativ sehr unvollkommen gebliebene Ergebnis unserer Forschung die Mengenverhältnisse noch nicht richtig darstellen; annähernd schätzen wir sie folgendermassen:

In 10 kg concentrirter Tabakslaugen sind enthalten:

Nicotin	ca. 1000 g
Nicotein	» 20 »
Nicotimin	» 5 »
Nicotellin	» 1 »

Diese Zahlen aber auf das Mengenverhältniss derselben Körper im Tabak zu übertragen, ist aus zwei Gründen nicht möglich. Erstens weil beim unvollständigen Ausziehen des Tabaks, welches die von uns untersuchten Laugen liefert, das Verhältniss zwischen der in Lösung gegangenen und im Blatt zurückgebliebenen Substanz nicht bestimmt worden ist; zweitens weil wegen ihrer offenbar verschiedenen Löslichkeiten in Wasser die Alkaloide sich in anderen Mengenverhältnissen in den Laugen als im Tabak vorfinden müssen.

Wir gehen jetzt zur Beschreibung der von uns isolirten Alkaloide über.

Nicoteïn, $C_{10}H_{12}N_2$.

Das Nicoteïn bildet eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, die bei $266-267^\circ$ (uncorr.) siedet; bei -79° in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es noch nicht, sondern wird nur äusserst dickflüssig. Am Lichte färbt es sich langsamer dunkel als das Nicotin: eine vor 8 Monaten destillierte und seitdem dem Lichte ausgesetzte Probe hat kaum eine hellgelbe Farbe angenommen, während Nicotin in derselben Zeit in der Regel tief braun wird.

0.1839 g Subst.: 0.5035 g CO_2 , 0.1280 g H_2O . — 0.2001 g Subst.: 32.2 ccm N (19.5° , 731.5 mm).

$C_{10}H_{12}N_2$. Ber. C 75.00, H 7.50, N 17.50.

Gef. » 74.67, » 7.73, » 17.67.

Das Nicoteïn besitzt einen von dem des Nicotins sehr verschiedenen, zugleich an Petersilie und an Pyrrol erinnernden, nicht unangenehmen Geruch. Der Geschmack seiner sehr verdünnten, wässrigen Lösung ist brennend und intensiv bitter.

Mit kaltem Wasser, sowie mit den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es in allen Verhältnissen mischbar. Die wässrige Lösung reagiert stark alkalisch; nach Zusatz überschüssiger Schwefelsäure entfärbt sie Kaliumpermanganat augenblicklich in der Kälte.

Das spezifische Gewicht des Nicoteïns ist etwas grösser als das des Nicotins, nämlich $D_{15}^{20} = 1.0778$.

Den Brechungsindex haben wir bei 14° gleich 1.56021 beobachtet, woraus sich die Molekularrefraction zu 48.01 berechnet.

Das Nicoteïn ist, wie das Nicotin, linksdrehend, aber ungefähr 4 Mal weniger stark als dieses. Im 1-cm-Rohr und bei einer Temperatur von 17° wurde die Ablenkung gleich -5.002° gefunden. Das spezifische Drehungsvermögen berechnet sich daraus zu

$$[\alpha]_D = -46.41^\circ.$$

Ein interessanter Unterschied besteht zwischen den beiden Alkaloiden im optischen Verhalten ihrer Salze. Während die Salze des Nicotins bekanntlich in entgegengesetzter Richtung wie die freie Base, nämlich nach rechts, drehen, sind die Nicoteïnsalze linksdrehend wie die Base selbst. Eine mit Salzsäure neutralisierte wässrige Lösung des Nicoteïns, welche in 10 ccm 0.6774 g des Dichlorhydrats enthielt, zeigte im 5-cm-Rohr bei 15° eine Drehung von 0.28° nach links, also $[\alpha]_D = -8.27^\circ$.

Salze des Nicoteïns.

Gleich dem Nicotin ist das Nicoteïn eine zweisäurige, bitertiäre Base.

Das Dichlorhydrat bleibt beim Eindampfen der Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure als ein amorpher, gummiartiger Körper zurück; es ist in Wasser äusserst löslich.

Das Platinsalz scheidet sich als ein orangegelber, aus kleinen, durchsichtigen, compacten Prismen bestehender Niederschlag ab. Aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure krystallisirt es in derselben Form.

Es enthält kein Krystallwasser und ist bei 280° weder geschmolzen noch zersetzt.

0.2368 g Sbst.: 0.0818 g Pt.

$C_{15}H_{12}N_7 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 34.20. Gef. Pt 34.54.

In der neutralen Lösung des Dichlorhydrats bewirkt Kaliumdichromat keine Fällung. Goldchlorid erzeugt sofort einen krystallinischen, eigelben Niederschlag. Aus warmem Wasser scheidet sich dieses Goldsalz in kleinen, schlecht ausgebildeten, tafelförmigen Krystallen aus. Es fängt bei ca. 150° an, sich grau, dann violett zu färben, und schmilzt bei 186° unter vollständiger Zersetzung.

Quecksilberchlorid giebt in der wässrigen Lösung der freien Base eine voluminöse, weisse Fällung. An der Luft getrocknet, schmilzt dieses Salz bei ca. 115°.

Ein anderes Quecksilbersalz entsteht beim Versetzen der Lösung des salzsauren Nicotins mit Sublimat. Es scheidet sich zunächst in kleinen, farblosen, durchsichtigen Tropfen aus, die an den Wänden des Reagenstrohres haften bleiben und im Laufe von 1–2 Tagen zu kleinen, weissen Kugeln erstarren. Schmp. gegen 215° unter Zersetzung.

Das Pikrat fällt ebenfalls zuerst ölig aus beim Zusammenbringen sowohl der alkoholischen Lösungen der Base und der Pikrinsäure, als auch der wässrigen Lösungen des Chlorhydrats und der Pikrinsäure. Im letzteren Fall verwandelt es sich langsam binnen mehreren Tagen in grosse, harte, hellgelbe Prismen, die den Schmp. 165° zeigen. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt das feste Salz zuerst und löst sich dann ziemlich leicht; beim Erkalten scheidet es sich in durchsichtigen Prismen wieder aus, die denselben Schmp. 165° besitzen.

Das freie Nicotin, mit etwas Methylalkohol verdünnt, reagirt schon in der Kälte heftig mit Jodmethyl unter Bildung eines öligen, hellgelben Dijodmethylats. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Aus seiner alkoholischen Lösung wird es durch Aether wieder ölig gefällt, und konnte überhaupt auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden. Durch Natriumcarbonat wird es nicht verändert.

Zur Analyse wurde es bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0.4939 g Sbst.: 0.5200 g AgJ.

$C_{10}H_{12}N_7(CH_2J)_2$. Ber. J 57.14. Gef. J 56.90.

Constitution des Nicoteins.

Behufs Gewinnung eines Einblicks in die Constitution des Nicoteins, lag es nahe zu versuchen, es durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen in Nicotin überzuführen. Alle unsere Versuche in dieser Richtung, die wir allerdings nur mit sehr kleinen Mengen Substanz ausführen konnten, sind jedoch erfolglos geblieben. Durch längeres Kochen mit Zinn und Salzsäure bleibt das Nicotein unverändert. Durch Natrium und absoluten Alkohol wird es zwar angegriffen, aber, wahrscheinlich in Folge einer zu weit gehenden Hydrirung, in eine Base übergeführt, die mit Wasserdämpfen nicht mehr flüchtig ist und vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Auch das Verfahren, welches dem Einen von uns¹⁾ bei der Reduction des Nicotyrius gute Dienste geleistet hatte, nämlich die vorherige Einführung von Halogen in das Molekül der zu reducirenden Base, versagte im vorliegenden Fall. In gleicher Weise wie das Nicotyrin und das Dihydronicotyrin lässt sich zwar das Nicotein in kochender essigsaurer Lösung leicht bromiren unter Bildung eines öligen, rothgelben, durch Wasser ausfällbaren Productes. Als wir aber diesen Körper, in Alkohol gelöst, mit Zinn und concentrirter Salzsäure mehrere Stunden kochten und die nunmehr entfärbte, mit Natronlauge übersättigte Lösung der Destillation mit Wasserdämpfen unterwarfen, ging nur eine minimale Menge einer Base über, die nach ihren Reactionen weder Nicotin noch Nicotein sein konnte.

Trotz des Misserfolges dieser Versuche glauben wir doch, dass Nicotein und Nicotin chemisch sehr nahe verwandt sind und eine ähnliche Constitution besitzen. Diese Meinung stützen wir auf folgende Thatsachen:

1. Wie wir gefunden haben, liefert das Nicotein durch Einwirkung starker Salpetersäure glatt Nicotinsäure. Die Oxydation erfolgte rasch bei Wasserbadtemperatur; alsdann wurde die farblose Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Ammoniak gelöst und mit einer gesättigten Kupferacetat-Lösung versetzt. Es entstand sofort der charakteristische hellblaue Niederschlag des nicotinsauren Kupfers. Dasselbe entwickelte beim Erhitzen auf dem Platinblech den Geruch nach Pyridin. Mittels Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferte es eine Säure, die durch ihren Schmp. (228°) und den ihres Nitrats (185°) mit Nicotinsäure genau identificirt wurde. Das Nicotein enthält demnach, wie das Nicotin, einen in der β -Stellung substituirten Pyridinkern.

2. Die sauren Lösungen des Nicoteins färben sich beim Eindampfen roth, wie die des Nicotins und vieler Pyrrolderivate. Sein Platinsalz, im Reagensrohr erhitzt, zersetzt sich bei hoher Temperatur

¹⁾ Diese Berichte 31, 2018 [1898]; 33, 2355 [1900].

unter Entwicklung weisser Dämpfe, die einen eingetauchten, mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv violettroth färben. Beide Reactionen deuten auf das Vorhandensein eines Pyrrolkerns im Molekül des Nicoteins. Dieser Kern muss unvollständig hydrirt sein und eine doppelte Bindung enthalten, da das Nicotein Permanganat in schwefelsaurer Lösung sofort entfarbt.

3. In seinem ganzen Verhalten zeigt das Nicotein die grösste Aehnlichkeit mit dem isomeren Dihydronicotyrin, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Crépieux¹⁾ bei der Reduction des Jodnicotyryns mittels Zinn und Salzsäure erhalten hat. Beide Körper sind dennoch nicht identisch; sie unterscheiden sich scharf von einander durch ihren Siedepunkt, ihren Geruch und die Eigenschaften ihrer Salze, besonders ihrer Pikrate.

Auch mit einer zweiten isomeren, gleichfalls vom Nicotin derivirenden Base wäre es sehr wünschenswerth, das Nicotein genau vergleichen zu können, nämlich mit dem von Pinner und Wölffenstein²⁾ durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Nicotin und darauffolgende Abspaltung von Wasser erhaltenen Dehydronicotin. Leider ist aus der sehr kurzen Beschreibung, welche die genannten Herren von diesem Körper geben, den sie ausserdem nach ihrer eigenen Aussage nicht in völlig reinem Zustande erhalten haben, ein Schluss über die Identität oder Verschiedenheit desselben mit Nicotein schwer zu ziehen. Die Siedepunkte der beiden Verbindungen fallen zwar ungefähr zusammen — Nicotein 266—267°, Dehydronicotin 265—275° — aber Letzteres wird als eine in Wasser recht schwer lösliche Flüssigkeit beschrieben, die ein bei 208° schmelzendes Pikrat liefert, während Nicotein in Wasser in allen Verhältnissen sich löst und sein pikrinsaures Salz den glatten Schmp. 165° besitzt. Nach diesen Angaben glauben wir bis auf Weiteres die beiden Körper als verschieden ansehen zu müssen.

Diese Betrachtungen scheinen uns die Annahme zu rechtfertigen, dass das Nicotein dieselbe Combination des Pyridinkerns mit einem hydrirten Pyrrolkerne enthält wie das Nicotin, und dass es sich von demselben in gleicher Weise unterscheidet wie das Dihydronicotyrin und wahrscheinlich auch das Dehydronicotin, d. h. durch den Mindergehalt zweier Wasserstoffatome im Pyrrolkern und deren Ersatz durch eine doppelte Bindung.

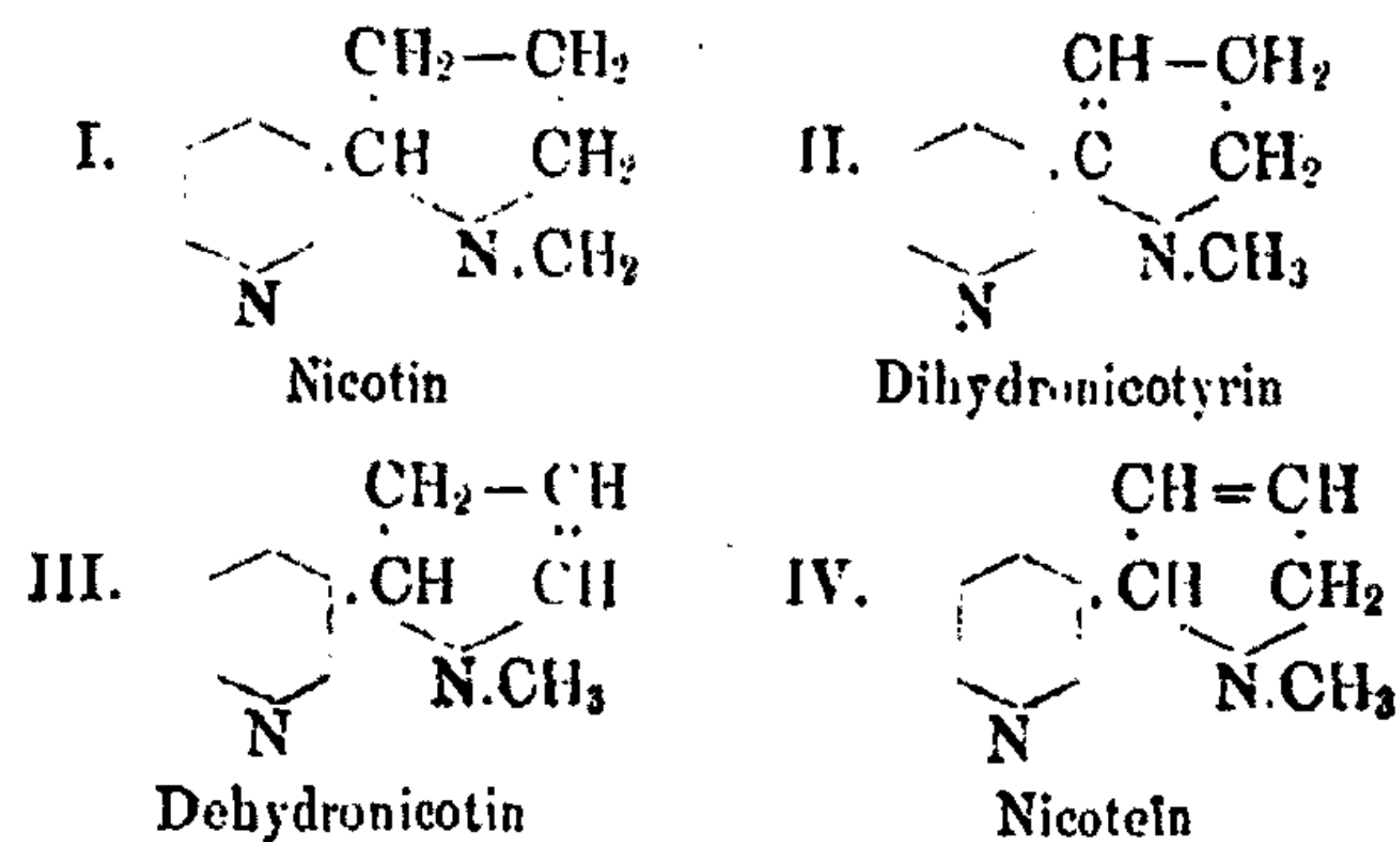
Diese Wegnahme von 2 Atomen Wasserstoff aus dem Molekül des Nicotins (Formel I) kann theoretisch nur zu drei möglichen Formeln (II, III und IV) führen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2020 [1898].

²⁾ Diese Berichte 25, 1480 [1892]; 28, 456 [1895].

Formel II ist von Pictet und Crépieux für das Dihydro-nicotyrin bereits aufgestellt worden; sie kommt übrigens, da sie kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, für das optisch-active Nicotein nicht in Betracht.

Formel III ist von Pinner und Wolffenstein für das Dehydronicotin aus seiner Bildungsweise abgeleitet worden. Sollte die vermuthete Nichtidentität des Dehydronicotins mit Nicotein sich bestätigen, so würde für Letzteres nur Formel IV übrig bleiben.



Physiologische Eigenschaften des Nicoteins.

Von den drei neuen Tabaksalkaloïden stand allein das Nicotein in genügender Menge zur Verfügung, um auf seine physiologische Wirkung geprüft werden zu können. Diese Untersuchung hat Hr. Dr. Veyrassat im hiesigen Laboratorium für allgemeine Therapie begonnen und wird darüber an anderem Orte berichten. Von den bereits gewonnenen Resultaten sei hier nur angeführt, dass das Nicotein im Allgemeinen im thierischen Organismus dieselben Erscheinungen hervorrufft wie das Nicotin, dass aber seine toxische Wirkung eine noch grössere zu sein scheint. So gingen 2 Frösche von 23 g Gewicht nach subcutaner Injection von 1 mg Nicotein (in Form einer 1-procentigen, mit Salzsäure neutralisirten wässrigen Lösung) zu Grunde, während drei andere Frösche desselben Gewichtes die gleiche Dosis Nicotin ertrugen.

Nicotellin, C₁₀H₈N₂.

Durch Umkrystallisiren aus warmem, verdünntem Alkohol oder aus kochendem Wasser, durch langsamen Zusatz von Petroläther zu seiner Lösung in Chloroform wird das Nicotellin in Gestalt kleiner, blendend weisser, prismatischer Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 147--148° zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet ohne Zersetzung wenige Grade über 300°.

0.1001 g Sbst.: 0.2840 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.0995 g Sbst.: 15.4 ccm N (13°, 738 mm).

$C_{10}H_8N_2$. Ber. C 76.92, H 5.13, N 17.95.
Gef. » 77.38, » 5.02, » 17.68.

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnten wir wegen Mangel an Material nicht ausführen. Der Siedepunkt spricht aber wohl dafür, dass dem Körper die durch oben aufgestellte Formel ausgedrückte Molekulargrösse zukommt.

Das Nicotellin ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem aber beträchtlich löslich. In Chloroform löst es sich äusserst leicht, in Alkohol und Benzol leicht, in Aether und Petroläther sehr schwer. Es besitzt einen nicht sehr ausgesprochenen, etwas brennenden, aber nicht bitteren Geschmack.

Im Gegensatz zu den anderen Tabaksalkaloiden, zeigt es in wässriger Lösung gegen Lakmus eine neutrale Reaction. Es verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen nicht, giebt in alkoholischer Lösung keine Fichtenspahnreaction und wird beim Eindampfen an der Luft bei Gegenwart von Mineralsäuren nicht roth. Seine Lösung in überschüssiger Schwefelsäure entfärbt Kaliumpermanganat in der Kälte nicht.

Das Nicotellin löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure; durch Eindampfen bleibt das Chlorhydrat als ein weisser, krystallinischer Körper zurück, der in kaltem Wasser leicht, in Alkohol weniger, in Aether nicht löslich ist. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether in Form feiner, verfilzter Nadeln gefällt. Aus seiner wässrigen Lösung wurden folgende Salze als schwer lösliche Niederschläge erhalten.

Platinsalz. Hellgelbe, fast weisse Fällung. Scheidet sich langsam aus warmer, sehr verdünnter Salzsäure in kleinen, durchsichtigen, abgerundeten Krystallen aus, welche bei 290° weder geschmolzen noch zersetzt sind.

Goldsalz. Hellgelber, kaum krystallinischer, flockiger Niederschlag. Sintert bei ca. 170° zusammen und zersetzt sich dann, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

Quecksilbersalz. Weisser Niederschlag. Krystallisirt aus heissem Wasser in eigenthümlichen, pinselförmigen Aggregaten langer Nadeln. Schmilzt glatt bei $200-201^{\circ}$.

Pikrat. Gelbe, kaum krystallinische Flocken.

Bichromat. Goldgelbe Fällung. Löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in feinen, um einen Punkt gruppirten Nadeln. Ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Das Nicotellin ist das einzige Tabaksalkaloid, welches ein schwer lösliches Bichromat liefert.

Manche Reactionen des Nicotellins scheinen darauf hinzudeuten, dass es eine von dem Nicotin und Nicotein abweichende Constitution

besitzt. Sein Verhalten gegen Permanganat und gegen Mineralsäuren zeigt, dass es trotz seines niedrigen Wasserstoffgehaltes keine Aethylenbindungen und wahrscheinlich auch keinen Pyrrolkern enthält. Eher könnte man geneigt sein, es nach seinen Eigenschaften den Bipyridylen an die Seite zu stellen, deren empirische Zusammensetzung es auch besitzt. Es scheint aber, so weit ein Vergleich nach den Literaturangaben möglich ist, mit keinem der bisher bekannten Isomeren dieser Körpergruppe identisch zu sein. Auch giebt es mit Eisenchlorid, Ferrosulfat oder gelbem Blutlaugensalz keine der Färbungen, die für einige Bipyridyle charakteristisch sind.

Nicotimin, $C_{10}H_{14}N_2$.

Das Nicotimin stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die zwischen 250° und 255° (uncorr.), also mehrere Grade höher als Nicotin, unzersetzt siedet. Der Siedepunkt konnte, der kleinen Menge wegen, nicht genauer bestimmt werden.

0.1822 g Sbst.: 0.4968 g CO_2 , 0.1457 g H_2O . — 0.1686 g Sbst.: 0.4573 g CO_2 , 0.1294 g H_2O . — 0.2231 g Sbst.: 84.2 ccm N (14° , 734.5 mm).

$C_{10}H_{14}N_2$. Ber. C 74.08, H 8.64, N 17.28.
Gef. » 74.36, 73.97, » 8.89, 8.53, » 17.34.

Das Nicotimin ist mit kaltem Wasser, sowie den üblichen organischen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sein Geruch ist von dem des Nicotins und des Nicoteins deutlich zu unterscheiden; er ist schärfer und widerlicher. Die wässrige Lösung der Base reagirt stark alkalisch.

Beim Eindampfen wird die Lösung des Nicotimins in Salzsäure nicht roth; sie hinterlässt einen weissen, krystallinischen, beim Erkalten an der Luft bald zerfliessenden Rückstand. Dieses Chlorhydrat erscheint unter dem Mikroskop als aus kleinen, wohlausgebildeten, durchsichtigen Prismen bestehend, die meist paarweise zu kleinen Kreuzen vereinigt sind.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats giebt sofort mit Platin-, Gold- und Quecksilber-Chlorid feste, krystallinische Niederschläge. Mit Kaliumbichromat entsteht keine, mit Pikrinsäure eine ölige, langsam erstarrende Fällung.

Das Platinsalz ist hellgelb und besteht aus sehr kleinen, durchsichtigen, abgerundeten Kryställchen. Es fängt bei 270° an, sich grau zu färben, schmilzt aber bei 290° noch nicht.

Das Goldsalz bildet kleine, hellgelbe Blättchen, die unter kochendem Wasser schmelzen. Für sich erhitzt, schmilzt es erst bei $182-185^\circ$ unter Zersetzung.

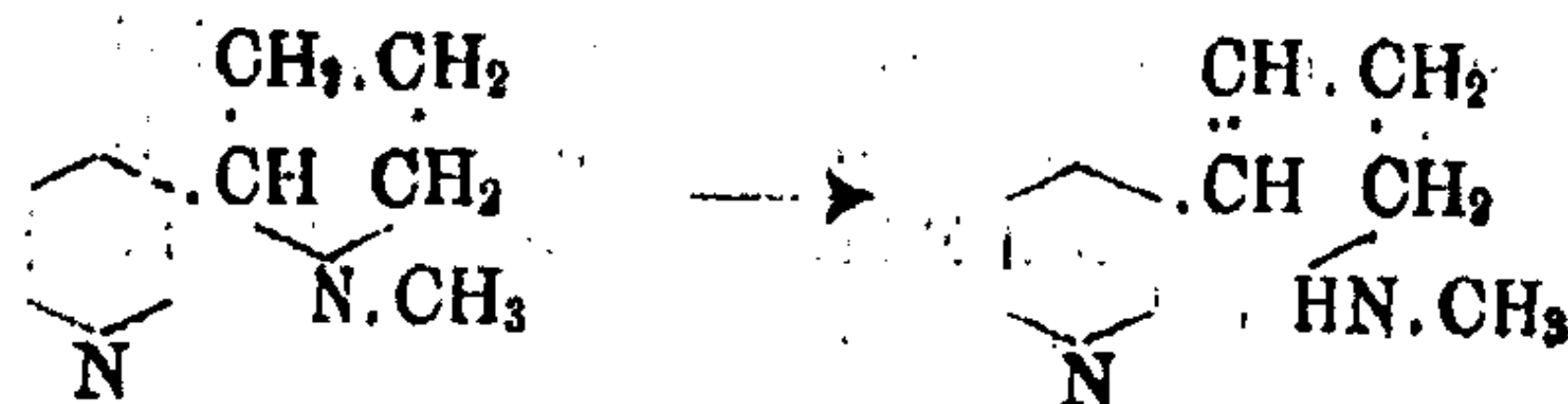
Das Quecksilbersalz krystallisiert aus heissem Wasser in Büscheln feiner, weisser Nadeln. Es zersetzt sich unter Aufschäumen bei 190°.

Das Pikrat erstarrt langsam zu gelben, dicken Prismen, die bei 163° schmelzen.

Es ist bereits weiter oben auf das Verhalten des Nicotamins gegen salpetrige Säure und Benzoylchlorid hingewiesen worden. Mit beiden Körpern geht es Verbindungen ein, die zwar vorläufig nicht analysirt worden sind, deren Entstehung aber genügt, um den Charakter des Nicotamins als secundäre Base festzustellen. Das Nitrosonicotin bildet ein hellgelbes Oel, das die Liebermann'sche Reaction in intensiver Weise giebt. Das Benzoylnicotin wird ebenfalls als ölige, bei -10° nicht erstarrende und bei hoher Temperatur unzersetzt destillirende Flüssigkeit erhalten; in kaltem Wasser ist es schwer löslich. Beide Derivate besitzen noch basische Eigenschaften; sie lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure, und die Benzoylverbindung liefert ein öliges Pikrat.

Aus den basischen Eigenschaften dieser Derivate ist zu schliessen, dass das Nicotin eine zweisäurige Base ist, die neben einer Imido-Gruppe noch ein tertiär gebundenes Stickstoffatom enthält.

Vor einigen Jahren hat Pinner¹⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder von Essigsäureanhydrid auf Nicotin und darauf folgende Zersetzung des Productes mittels Salzsäure eine isomere Base erhalten, die er Metanicotin nannte. Dieselbe unterschied sich unter anderem vom Nicotin dadurch, dass sie den Charakter einer secundären Base gewonnen hatte, was Pinner in sehr sinnreicher Weise durch eine Sprengung des Pyrrolidinringes erklärte:



Es war von vornherein nicht ausgeschlossen, dass eine solche Umgestaltung des Nicotinmoleküls sich auch im Tabak, resp. bei der Verarbeitung der Laugen vollziehen könnte. Als wir also das Vorhandensein einer secundären Base im Rohnicotin beobachtet hatten, dachten wir sofort an eine mögliche Identität derselben mit Metanicotin. Ein Vergleich der Eigenschaften der beiden Basen setzt aber ausser allen Zweifel, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist, dass Nicotin und Metanicotin zwei verschiedene Körper sind:

¹⁾ Diese Berichte 27, 1053 [1894].

	Metanicotin	Nicotimin
Freie Base	Sdp. 275—278°. Mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig.	Sdp. 250—255°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen.
Platinsalz	Gelbrothe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 255°.	Hellgelbe Krystalle. Bei 290° noch nicht geschmolzen.
Goldsalz	Scheidet sich zunächst ölig aus: erstarrt zu breiten, flachen, bei 160° ohne Zersetzung schmelzenden Prismen.	Fällt sofort in Form kleiner Blättchen aus. Schmp. 182—185° unter Zersetzung.
Pikrat	Lange, fadenartige Nadeln, Schmp. 114°.	Dicke Prismen. Schmp. 163°

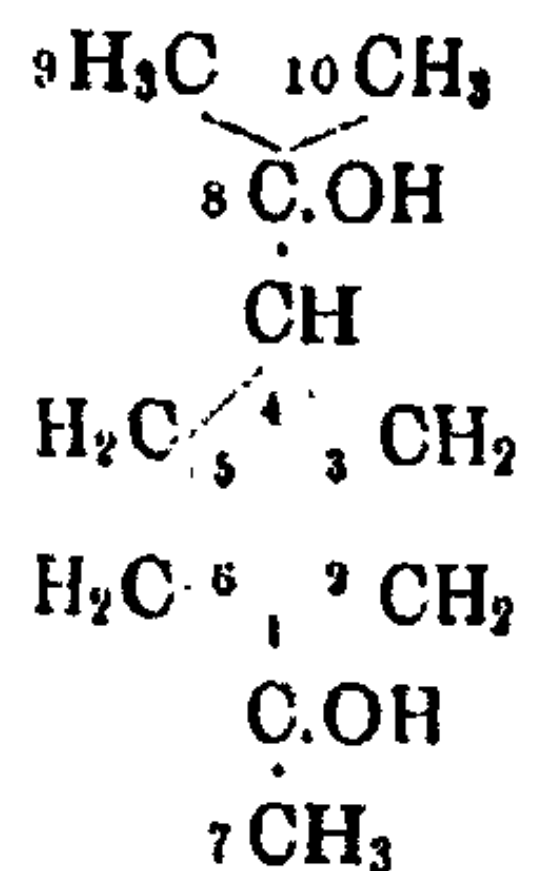
Gent, chemisch-pharmaceutisches Universitätslaboratorium.

110. F. W. Semmler: Ueber Wasser-, Halogenwasserstoff-, Ammoniak- u. s. w. -Abspaltung in der Terpenreihe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. W. Semmler.)

Lassen wir auf einen ein- oder mehrwerthigen Alkohol (Terpineol, Terpin) Säuren einwirken, oder spalten wir z. B. aus einem Halogenadditionsproducte der Terpene (Pineumono-chlorhydrat) Halogenwasserstoff ab, oder nehmen wir aus einer Base der Terpenreihe (z. B. Dihydrocarvylamin) die Elemente des Ammoniums weg, so können alle diese Abspaltungen erfolgen, indem entweder eine doppelte Bindung geschaffen wird oder ein neuer Ring entsteht. Arbeiten wir, wie z. B. bei der Wasserabspaltung aus den Alkoholen, mit Säuren, so werden die Verhältnisse sehr complicirt, da Verschiebungen der doppelten Bindungen resp. Aufspaltung der primär entstandenen Ringe statthaben können. Einfacher liegen die Verhältnisse, wenn wir von Halogenverbindungen resp. Aminen ausgehen; da wir in diesem Falle gewöhnlich in neutraler oder alkalischer Lösung arbeiten, so sind Verschiebungen der doppelten Bindungen ausgeschlossen, und Sprengung des eventuell primär entstandenen Ringes kann nur stattfinden, wenn wir während der Reaction bei hoher Temperatur arbeiten.

Complicirt wird ferner die Wasserabspaltung bei den Terpenalkoholen dadurch, dass dieselbe unter Umständen nach mehr als zwei Seiten hin erfolgen kann, wie aus der Formel des Terpins z. B. ersichtlich ist:



Die OH-Gruppe, welche an C₁ gebunden ist, kann das Wasserstoffatom für die Wasserabspaltung von C₂ resp. C₆, oder aber von C₇ hernehmen; im ersteren Falle würde ein Repräsentant der Ortho-Klasse¹⁾, im zweiten Falle ein solcher der Pseudo-Klasse entstehen. Aehnliche Verhältnisse hätten wir, wenn z. B. in C₄ eine OH-Gruppe stände; auch hier könnte die Abspaltung nach dem Ringe oder aus dem Ringe heraus statthaben. Für die OH-Gruppe, welche in C₈ steht, können wir eine Wasserabspaltung mit C₉ resp. C₁₀, oder aber nach C₄ haben. Unbeachtet wollen wir vorläufig die Verschiebungen lassen, welche mit diesen primär entstandenen doppelten Bindungen durch die angewandte Säure statthaben können.

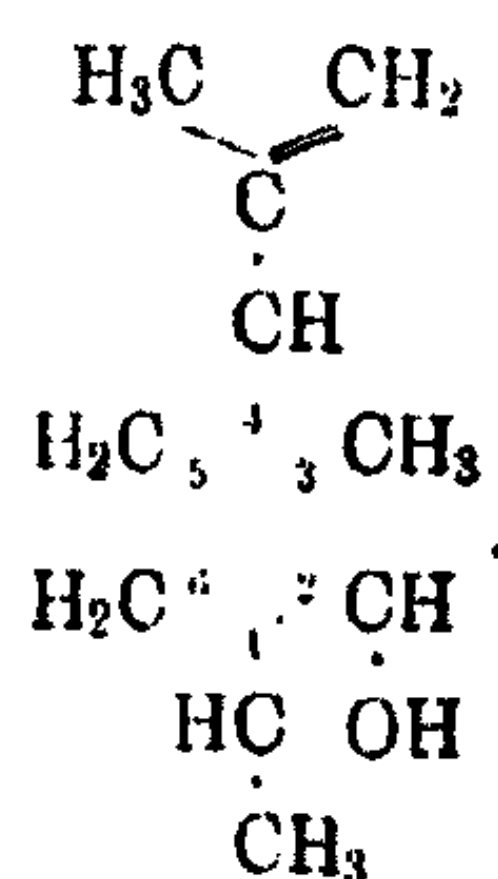
Legen wir uns nun die Frage vor, in welchem Sinne obige Wasserabspaltung bei C₁ stattfinden wird, so dürfte dieselbe vorwiegend im Ringe vorsichgehen, wie wir es z. B. bei der Bildung des Limonens wahrnehmen. Entscheidend wirkt zweifelsohne, dass die Hydroxylgruppe näher steht den Wasserstoffatomen, welche sich an den Ring-Kohlenstoffatomen befinden, als den Wasserstoffatomen der CH₃-Gruppe.

Bei der Wasserabspaltung der an C₈ gebundenen Hydroxylgruppe werden wir theilweise das Wasserstoffatom von C₉ resp. von C₁₀ oder von C₄ hernehmen: So entsteht in der That aus dem Terpin theilweise inactives Limonen, theilweise Terpinolen.

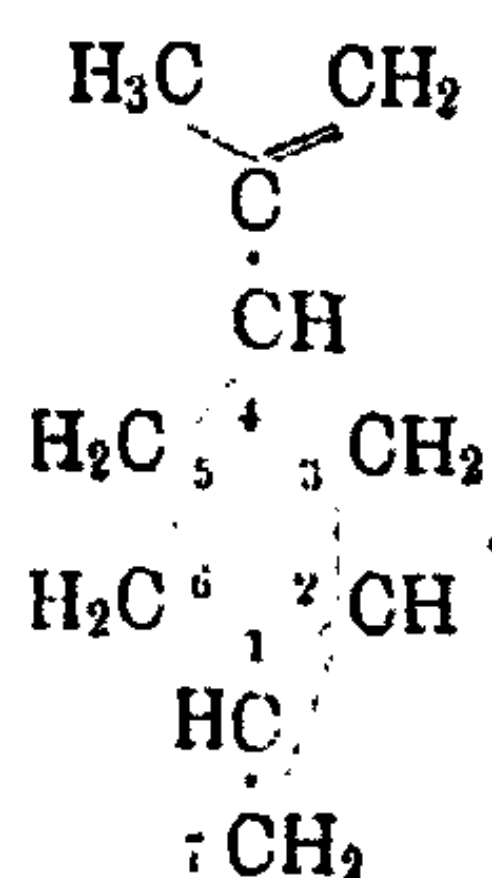
Etwas anders liegen nun die Verhältnisse, wenn wir die Hydroxylgruppe nicht in C₁ resp. C₄ haben, sondern z. B. in C₂ und C₃. In diesem Falle spielt die Lagerung der Hydroxylgruppe im Raume für die Wasserabspaltung eine grosse Rolle, sie ist sogar direct ent-

¹⁾ Semmler, diese Berichte 33, 1455 [1900].

scheidend dafür. Wir wollen zunächst die Verhältnisse am Dihydrocarveol betrachten:



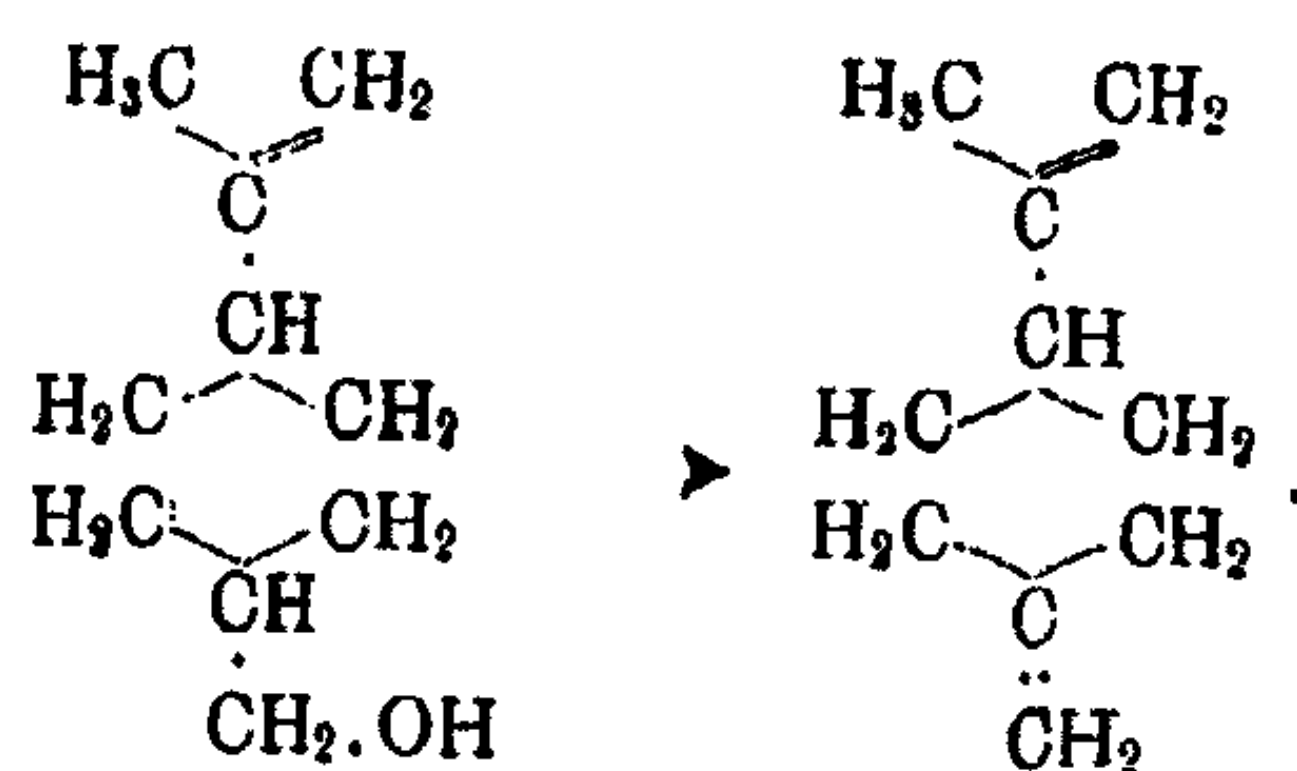
Die Wasserabspaltung im Dihydrocarveol kann nach C₁ hin stattfinden, dann muss Limonen entstehen; sie kann nach C₃ hin stattfinden, aber eine derartige Bildung einer doppelten Bindung ist in der ganzen Terpenchemie bisher nicht beobachtet worden. Diese beiden Möglichkeiten liegen überhaupt nur vor, wenn primär bei der Wasserabspaltung eine doppelte Bindung geschaffen wird. Wann aber wird nun die Wasserabspaltung nach C₁ hin leicht statthaben können? Zweifellos nur dann, wenn die Hydroxylgruppe und das Wasserstoffatom sich im Raume an derselben Seite des Sechsringes befinden, also *Cis*-Stellung aufweisen. Befindet sich dagegen die Hydroxylgruppe zum Wasserstoffatome in der *Trans*-Stellung, so kann die Wasserabspaltung in diesem Sinne nicht statthaben; es befindet sich aber nunmehr die Methylgruppe an derselben Seite des Sechsringes mit der Hydroxylgruppe: sie stehen beide in *Cis*-Stellung zu einander, wodurch die Wasserstoffatome der Methylgruppe sich in grosser Nähe der Hydroxylgruppe befinden. Unter Bildung eines Dreiringes wird nunmehr die Wasserabspaltung leicht vorsichgehen können, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist:



Ganz Analoges gilt natürlich, wenn die Hydroxylgruppe in C₃ steht, d. h. wenn wir uns in der Menthol-Reihe befinden. Auch hier findet die Wasserabspaltung im Ringe statt, wenn sich das Wasserstoffatom zur Hydroxylgruppe in der *Cis*-Stellung befindet; die Wasser-

abspaltung wird aber nach der Isopropylgruppe hingehen, wenn diese zur Hydroxylgruppe in der *Cis*-Stellung steht. Hinzu kommt bei der Menthol-Reihe, dass nicht nur eventuell ein Dreiring, sondern auch ein Vierring entstehen kann, wenn die Wasserabspaltung nach C₉ resp. C₁ hingeht.

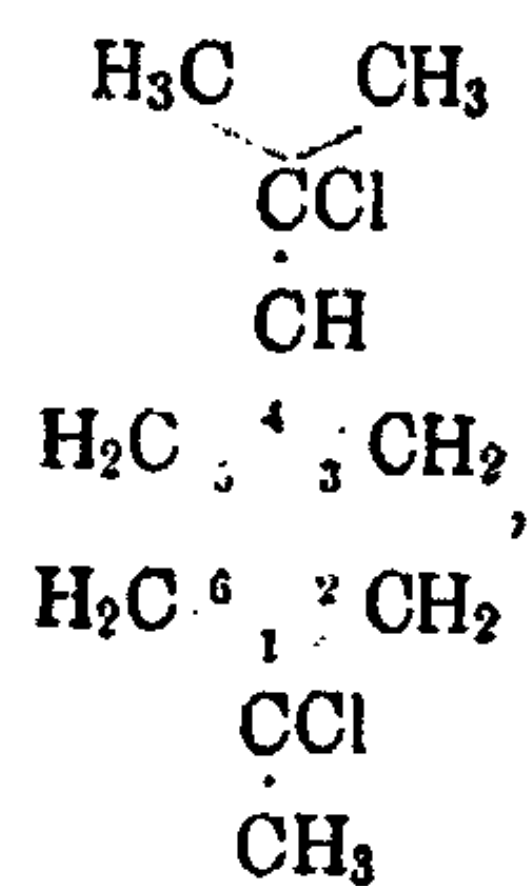
Diese eventuell primär entstehenden Drei- resp. Vier-Ringe werden durch die vorhandenen Säuren zweifellos sofort wieder aufgespalten. Es genügt wohl, wenn wir diese Verhältnisse an dem Schema des aus dem Dihydrocarveol entstandenen Terpens betrachten. Der Dreiring kann natürlich an verschiedenen Stellen aufgehen; da ein Sechsring sich leichter regenerieren wird unter Schaffung einer doppelten Bindung in der Seitenkette, so haben wir im obigen Falle wohl folgende Uebergänge:



Dass die Reaction natürlich nicht einzig und allein in diesem Sinne verlaufen wird, ist wohl ohne Weiteres klar; vor allem werden sich wohl immer geringe Mengen von Limonen bilden.

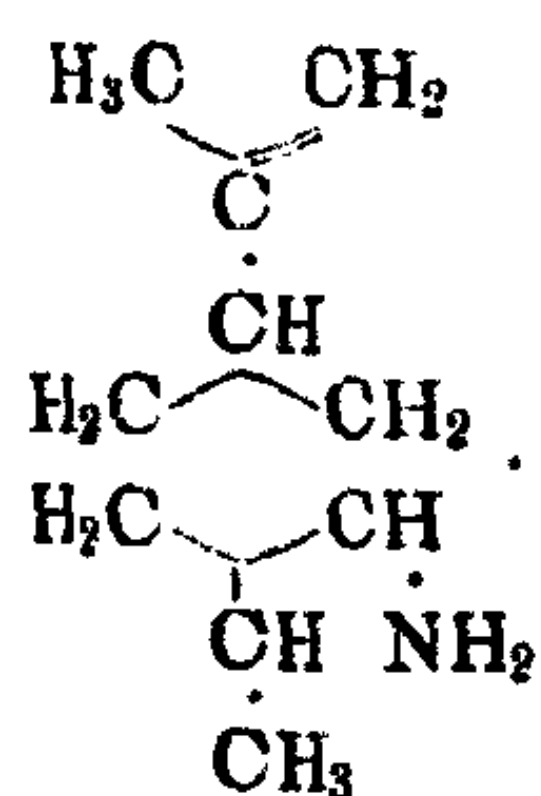
Ganz analog sind die Verhältnisse natürlich in der Mentholreihe; auch hier werden die entstehenden Drei- resp. Vier-Ringe sich durch Säuren aufspalten lassen. An anderer Stelle soll hierüber berichtet werden.

Ersetzen wir nun das Hydroxyl durch Halogen oder durch Amid, so liegen die Verhältnisse stereochemisch absolut gleich jenen bei der Wasserabspaltung. So z. B. haben wir beim Limonendichlorhydrat,



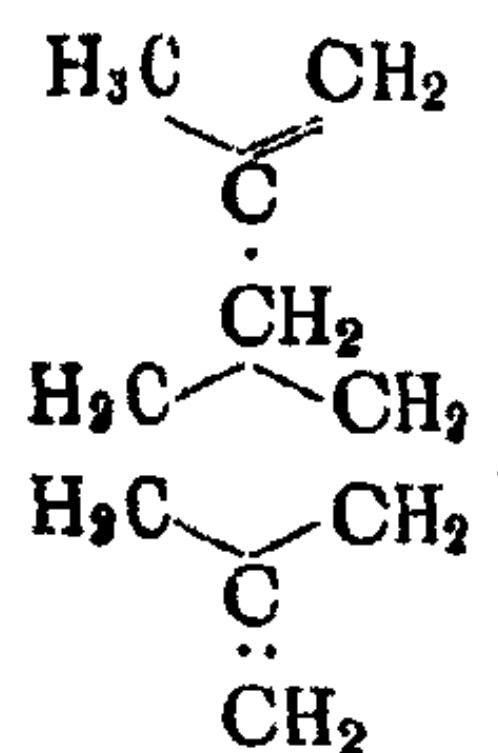
stets in der *Cis*-Stellung ein Wasserstoffatom an C₂ resp. an C₆; es wird sich also Limonen sehr leicht zurückbilden lassen. Anders

liegen natürlich die Verhältnisse, wenn der Substituent an C_2 gebunden ist, also z. B. im Dihydrocarvylamin,



Aus dem salzsauren Salz dieser Base lässt sich unter Chlorammoniumabspaltung ein Terpen $C_{10}H_{16}$ bilden; steht die Amidogruppe zum Wasserstoffatom, welches an C_1 gebunden ist, in *cis*-Stellung, so wird dieses Terpen Limonen sein; steht es dagegen in *trans*-Stellung, so wird sich aus oben entwickelten Gründen ein Dreiring bilden nach CH_3 hin. Ist die Temperatur, welche man bei dieser Chlorammoniumabspaltung anwenden muss, hoch, so wird der primär entstandene Dreiring unter Schaffung einer doppelten Bindung wieder aufgesprengt werden. Derartige Sprengung eines Dreiringes durch Wärme haben wir kennen gelernt bei der Umwandlung von Tanacetone in Carvotanacetone, von Carvon in Carvenone u. s. w. Wahrscheinlich werden wir also bei obiger Reaction des Dihydrocarvylamins ein Gemenge von mehreren Terpenen erhalten.

Die Wasserabspaltung aus Dihydrocarveol mit verdünnter Schwefelsäure, wie auch die Ammoniakabspaltung aus dem Dihydrocarvylamin hat nun in beiden Fällen vorzüglich zum Terpinen geführt¹⁾. Ich gebe aus den weiter unten angeführten Reactionen dem Terpinen folgende Constitution:



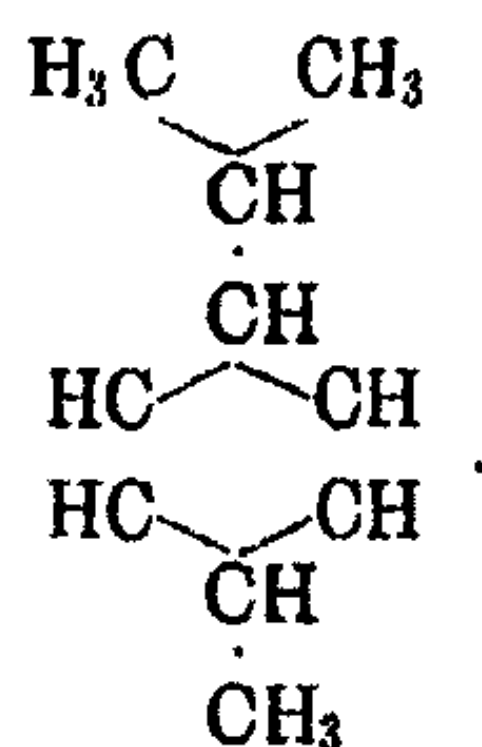
Die Configuration dieses Moleküls lässt uns das Terpinen als ein sehr stabiles Molekül erscheinen; es muss inactiv sein, womit die Erfahrung übereinstimmt; es gehört zur Pseudo-Klasse der Terpene und könnte demnach auch als Pseudo-Limonen bezeichnet werden.

¹⁾ Wallach, diese Berichte 24, 3991 [1891].

Terpinen.

Zur Geschichte des Terpinens möge Folgendes vorausgeschickt werden. Im Jahre 1879 haben Armstrong und Tilden¹⁾ concentrirte Schwefelsäure auf Terpentinöl einwirken lassen. Sie erhielten dabei ein um 160° siedendes Terpen, welches als Camphen charakterisirt wurde, und ein höher (um 180°) siedendes Terpen, welches sie als Terpilen bezeichneten. Im Jahre 1885²⁾ erhielt Wallach durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Terpinhydrat ein Terpen, welches bei 179–182° siedete, cymolartigen Geruch hatte und das spec. Gewicht 0.855 aufwies. Dasselbe gab mit Brom nur flüssige Producte, neben ganz geringen Mengen eines festen Körpers C₁₀H₁₆Br₄. Wallach nannte dieses Terpen Terpinen; mit Halogenwasserstoff entstanden nur ganz geringe Mengen eines um 50° schmelzenden Dichlorhydrats.

1887³⁾ isolirte Weber im Laboratorium von Wallach aus dem Cardamomenöle ein Terpen, welches mit salpetriger Säure ein Additionsproduct C₁₀H₁₆N₂O₃ vom Schmp. 155° gab. Noch in demselben Jahre wies Wallach nach, dass dem Terpinen obige Reaction zukommt. Im Anschluss hieran stellte Wallach 1888⁴⁾ verschiedene Derivate, namentlich Nitrolamine, aus dem Nitrit dar; er liess es unentschieden, ob eine Nitroso- oder Isonitroso-Gruppe im Nitrit vorliegt, während Brühl⁵⁾ sich für die Isonitroso-Natur des Nitrits aussprach. Wallach glaubte 1893⁶⁾ für das Terpinen folgende Constitution aufstellen zu müssen:



Inzwischen hatte Wallach 1891⁷⁾ gezeigt, dass ausser dem Terpin resp. Terpeneol und ausser dem Pinen auch das Dihydrocarveol resp. Dihydrocarvylamin als Ausgangspunkt für die Darstellung des Terpinens zu benutzen sei. Im Jahre 1894 machte v. Baeyer⁸⁾ nun die wichtige Beobachtung, dass man in Beckmann'scher Lösung ein gutes Reagens auf Terpinen habe, und dass man bei genügendem

¹⁾ Diese Berichte 12, 1752 [1879]. ²⁾ Ann. d. Chem. 230, 253.

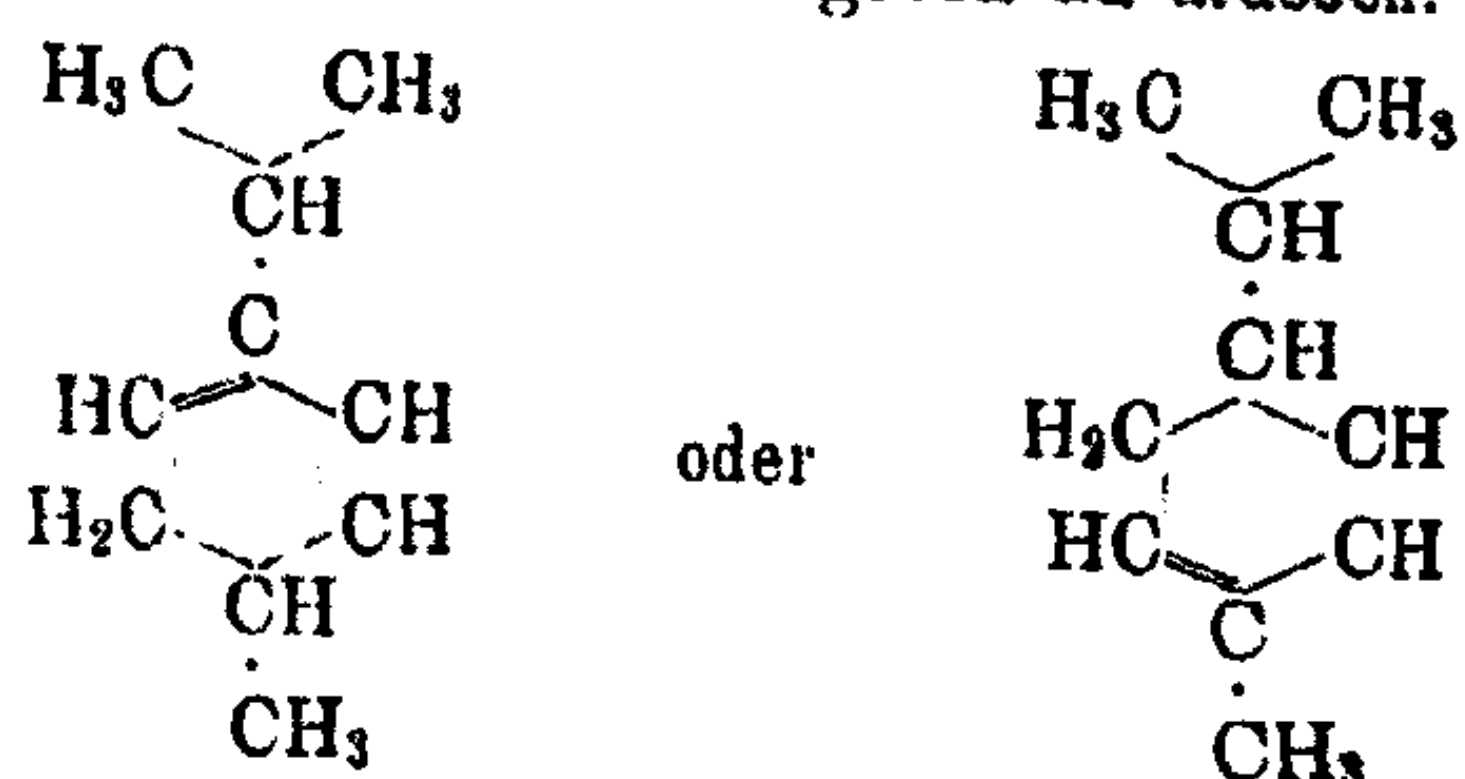
³⁾ Ann. d. Chem. 238, 107.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 245, 273. ⁵⁾ Diese Berichte 21, 175 [1888].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 277, 146. ⁷⁾ loc. cit.

⁸⁾ Diese Berichte 27, 453, 815 [1894].

Nusatz sämtliches Terpinen aus einem Terpengemenge entfernen könne. Durch mehrere Deductionsschlüsse glaubte er dem Terpinen eine von folgenden beiden Formeln geben zu müssen.

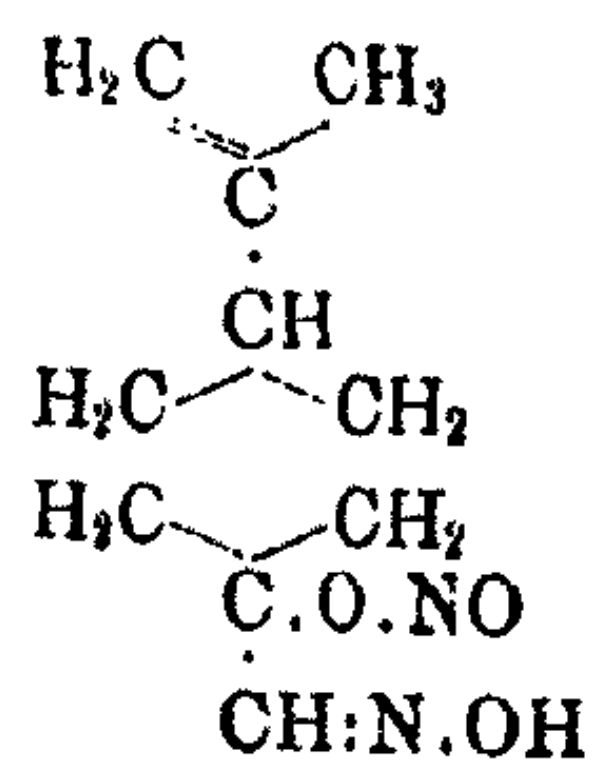


Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass man auch aus olefinischen Terpenalkoholen Terpinen erhalten hat; so stellte z. B. Bertram¹⁾ aus Linalool Terpinen dar. W. Biltz²⁾ wies im Jahre 1899 nach, dass Terpinennitrit im Gegensatz zum bimolekularen Phellandrennitrit monomolekular ist.

Das Terpinennitrit selbst wurde 1900 von Wallach³⁾ der Reduction mit Natrium und Alkohol unterworfen. Wallach erhielt dabei ein Amin $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{.NH}_2$ und Cymol; ausserdem ein Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Weder das Keton noch das Amin konnte mit bisher bekannten Verbindungen identificirt werden.

Terpinenoxydoxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$.

Wie schon oben angegeben wurde, ist es bisher eine offene Frage, ob dem Terpinennitrit die Natur eines Nitroso- oder Isonitroso-Körpers zukommt. Einzelnen Körpern gegenüber reagirt das Nitrit wie ein Isonitrosokörper, indem man z. B. mit Benzoylchlorid eine sehr schön krystallisirende Benzoylverbindung erhält. Dagegen Alkalien gegenüber verhält sich das Nitrit vollkommen indifferent. Geben wir nun nach obigen Auseinandersetzungen über das Terpinen dem Terpinennitrit folgende Constitution:



so hätten wir in dem Nitrit ein Aldoxim. Bekanntlich sind nun die hydrirten Benzolcarbonsäuren äusserst schwache Säuren (conf. Iso-

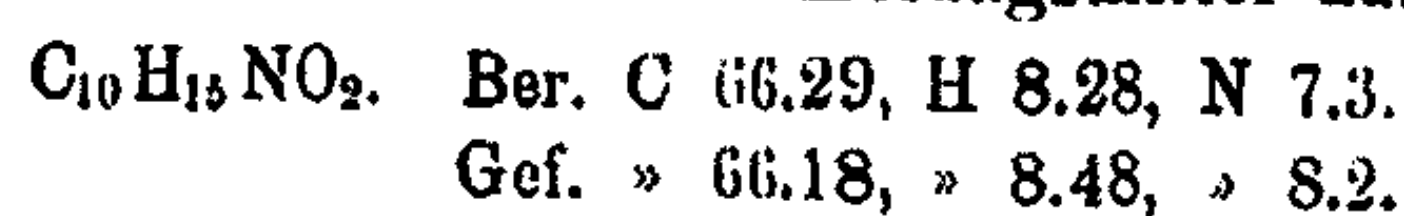
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 45, 601.

²⁾ Dissertation, Greifswald, S. 11. ³⁾ Ann. d. Chem. 313, 361.

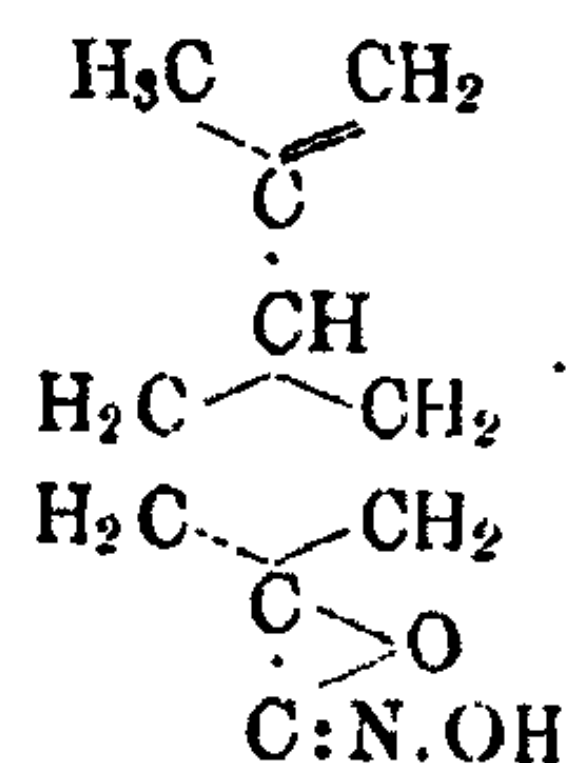
geraniumsäure). Es ist daher eventuell anzunehmen, dass auch die Aldoxime sich Alkalien gegenüber recht indifferent verhalten.

Erwärmt man nun das Nitrit in alkoholischer Kalilauge, indem man dasselbe am besten zu der kochenden Lösung hinzusetzt (auf ein Molekül Nitrit zwei Moleküle Kalilauge), so findet sofort äusserst lebhaft Reaction statt. Es entwickelt sich Stickstoffoxydul, z. Th. bildet sich auch in geringer Menge salpetrigsaures Kalium. Giesst man nun sofort in sehr viel kaltes Wasser, so scheidet sich momentan ein fast farbloser, weisser Körper in Flocken ab; sodann bringt man den Rückstand auf Thonteller, um die etwa anhaftenden flüssigen Bestandtheile so viel und so schnell als möglich zu entfernen. Dieses Spaltungsproduct, welches bisher den Forschern entgangen ist, entsteht in quantitativer Weise, ist aber Alkalien, sowie allen anderen Reagentien gegenüber äusserst empfindlich; arbeitet man nicht sehr schnell, so erhält man nur schwierig zu reinigende Oele.

Es ist bisher nicht gelungen, den Körper umzukrystallisiren, da er sich gewöhnlich als Oel aus dem Lösungsmittel ausscheidet.



Unter Abspaltung von NOH ist dieser Körper also aus dem Terpinennitrit entstanden. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 85°. Es ist dieser Körper an die Seite zu stellen dem Spaltungsproduct $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ aus dem Phellandrennitrit. Im Vacuum lässt er sich nicht unzersetzt destilliren. Versucht man, ihn im Vacuum zu trocknen, so lagert er sich in einen flüssigen isomeren Körper um, während er sich bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt sehr lange aufbewahren lässt. Ich gebe diesem Oxydoxim vorläufig folgende Constitution:



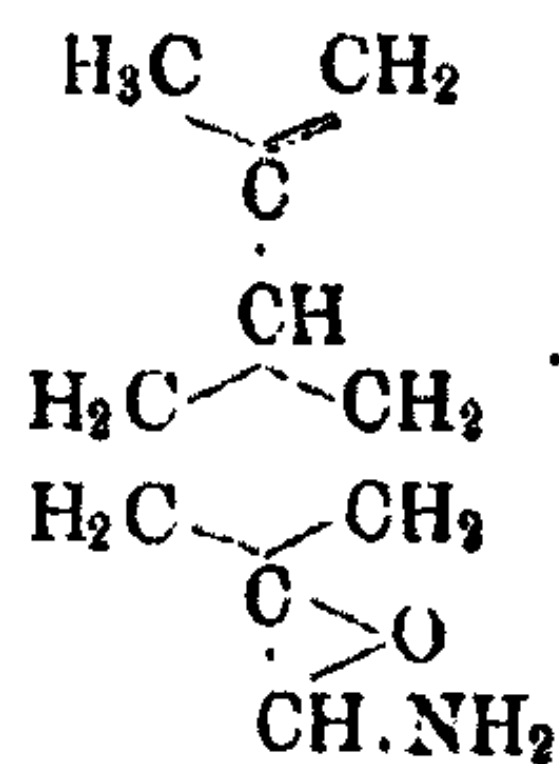
Reducirt man dieses Oxydoxim mit Natrium und Alkohol, so erhält man ganz andere Reductionsproducte, als wenn man das Nitrit direct reducirt. Verföhrt man in der üblichen Weise bei der Reduction, treibt den Alkohol mit Wasserdämpfen ab, äthert den Rückstand aus und entzieht der ätherischen Lösung alsdann mit Oxalsäure etwaige basische Producte, so erhält man, nachdem man letztere wiederum durch Alkalien in Freiheit gesetzt hat, im Wesentlichen eine Oxydbase $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$.

Siedepunkt bei 20 mm 140—150°.

$C_{10}H_{17}NO$. Ber. C 71.86, H 10.18, N 8.38.

Gef. » 72.57, » 10.69, » 8.81.

Dieser Base könnte demnach folgende Constitution zukommen:



Ausserdem entstehen bei der Reduction noch indifferente, stickstoffhaltige Producte, deren Analysen jedoch bisher keine klaren Resultate ergaben.

Ganz anders verläuft nun die Reduction, wenn man direct vom Terpinennitrit ausgeht. Wie schon angegeben, fand Wallach eine flüssige Base $C_{10}H_{17}NH_2$. Ausser dieser Base erhielt ich eine feste Base vom Schmp. ca. 88°, welche folgende Analyse ergab:

Gef. C 65.16, H 10.55.

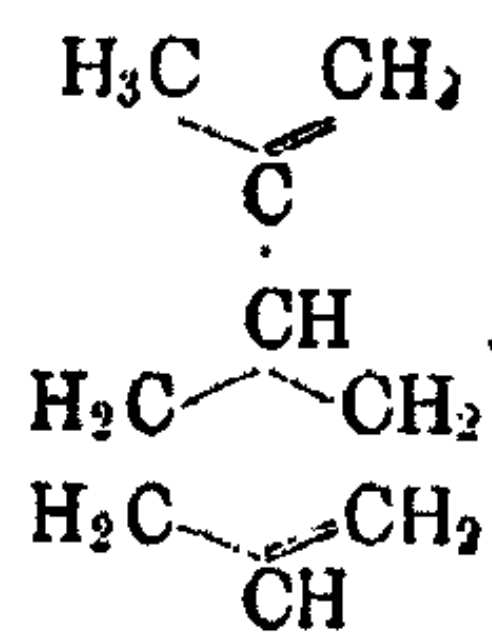
Ausser den basischen Producten erhielt Wallach Kohlenwasserstoffe, in denen er Cymol nachwies und ein Keton $C_{10}H_{16}O$. Unter gewissen Umständen gelingt es nun, bald mit geringerer, bald mit besserer Ausbeute ausser Cymol einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} zu erhalten.

Siedepunkt 160—164°. Spec. Gewicht 0.847. $n_D = 1.475$.

C_9H_{14} . Ber. C 88.52, H 11.48.

Gef. » 88.72, » 11.81.

Aus obiger Lichtbrechung berechnet sich ein Kohlenwasserstoff mit zwei doppelten Bindungen. Es ist dieser Körper ein niederes Homologes der Terpene; ich gebe ihm folgende Constitution:



Es ist demnach nicht ausgeschlossen, dass dem bei der Reduction des Terpinennitrits entstehenden Keton $C_{10}H_{16}O$ die Formel $C_9H_{14}O$ zukommt. Da jedoch die Reduction des Terpinennitrits von Wal-

lach in Angriff genommen ist, habe ich diese Reaction nicht weiter verfolgt.

Hält man die Abspaltung eines Kohlenstoffatoms aus dem Terpinennitrit unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs C_9H_{14} zusammen mit obigen Ausführungen, so kann man nicht umhin, im Terpinen eine doppelte Bindung in der Seitenkette nach Art der Pseudo-Klasse der Terpene anzunehmen. Nach obiger Formel müsste aber das Terpinennitrit ungesättigt sein, während Wallach angiebt, dass das Terpinen sich dem Brom gegenüber indifferent verhält. Wie wir aber wissen, können Umstände eintreten, unter welchen Brom an doppelte Bindungen nicht gerade leicht aufgenommen wird. Löst man aber Terpinennitrit in Eisessig und setzt Brom hinzu, so verschwindet das Brom allmählich. Es gelingt, bei ca. 102° schmelzende Krystalle zu isoliren, die einen hohen Bromgehalt haben; die meisten Antheile jedoch bleiben flüssig, wie denn überhaupt schon die Entstehung des festen Terpinennitrits mit grossen Verlusten an Material verbunden ist. Hinzu kommt, dass, da mit Eisessig gearbeitet wurde, die Säure einen etwa im Terpinen vorhandenen Ring gesprengt haben konnte unter Schaffung einer doppelten Bindung; deshalb wurden die Versuche nach dieser Richtung hin nicht fortgesetzt. Weitere, mit dem Spaltungsproduct $C_{10}H_{15}NO_2$ anzustellende Versuche werden entscheiden, ob Terpinennitrit ungesättigt ist, oder ob die zweite doppelte Bindung bei der Bildung des Nitrits mit in Reaction tritt.

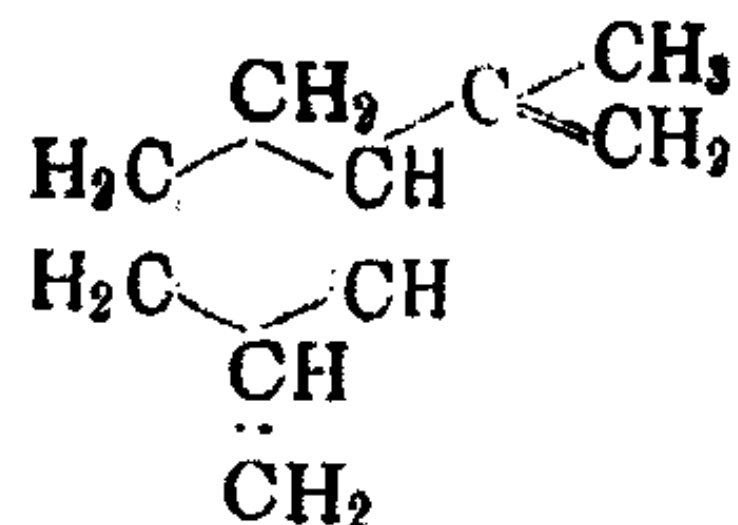
Bestätigt wurde nun obige Ansicht über die Constitution des Terpinens dadurch, dass die bisher zweifellos bekannten Repräsentanten der Pseudo-Klasse in ganz hervorragender Weise genau so wie das Terpinen mit Beckmann'scher Lösung reagiren. Schüttelt man Sabinen oder Sabinol mit Beckmann'scher Lösung, so bekommt man durch die ganze Lösung die charakteristischen braunen Flocken. Ich sehe deshalb in der Beckmann'schen Lösung ein charakteristisches Reagens auf die Pseudo-Klasse der Terpene, Terpenalkohole u. s. w. Diese Repräsentanten müssen natürlich einen reducirten Benzolring erhalten.

Carvestren.

Sehen wir uns nun in der Literatur nach derartigen Reactionen um, so giebt von Baeyer¹⁾ für das Carvestren an, dass es ebenfalls die Terpinenreaction gebe. Das Carvestren wird analog aus dem Vestrylamin wie Terpinen aus dem Dihydrocarvylamin durch Ammoniak-Abspaltung gewonnen. Es enthält demnach das Carvestren, Sdp. 180° .

¹⁾ Diese Berichte 27, 3489 [1894].

—186°, wohl sicher zum Theil ein Terpen, dem folgende Constitution zukommt:



Genau so wie aus dem Dihydrocarvylamin nebenher die Ortho-Form — das Limonen — entsteht, dürfte dem Carvestren auch die Ortho-Form — das Sylvestren — beigemischt sein.

Behandelt man Carvestren mit Bromwasserstoff, so erhält man erst nach langem Stehen ein Dibromhydrat; dieser Körper spaltet mit Chinolin Bromwasserstoff ab; es entsteht nunmehr Carvestren, Sdp. 178°; dieses Carvestren sehe ich als die Ortho-Form an; es ist demnach nicht mehr identisch mit dem ursprünglichen Carvestren und enthält wohl nur geringe Mengen der Pseudo-Form.

Schlussbemerkungen.

Behandelt man Sabinen analog dem Terpinen mit salpetriger Säure, so erhält man in quantitativer Ausbeute ein Oel, aus welchem trotz Monate langem Stehen sich keine Krystalle absetzen. Das Sabinennitrit scheint demnach ebenso zersetzlich zu sein wie das Camphennitrit¹⁾, welches sich ebenfalls schon während der Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen unter Abspaltung von N₂O in C₁₀H₁₅NO₂ umwandelt.

Was nun die Bildung des Terpinens aus dem Terpentinöl anlangt, so erscheint es mir zweifellos, dass die Hauptmenge des dabei entstehenden Terpinens aus dem Pseudo-Pinen gebildet wird, welches, wie ich schon früher angab²⁾, bis zu 50 pCt. im Rohpinen vorhanden sein kann. Ferner fanden schon im Jahre 1893 Tilden und Williamson³⁾, dass die von dem Dipentendichlorhydrat sich ableitenden Kohlenwasserstoffe, ausser inactivem Limonen, Cymol, Terpinen, Terpinolen u. s. w. enthalten; man erkennt hieraus, dass die Chlorwasserstoffabspaltung auch nach der Methylgruppe hingehen kann. Der früher beobachtete, höhere Siedepunkt des inactiven Limonens — des Dipentens — dem activen Limonen gegenüber dürfte nunmehr erklärt sein hauptsächlich durch den Gehalt des inactiven Limonens an Pseudo-Limonen — an Terpinen —, welches bei ungefähr 178° siedet.

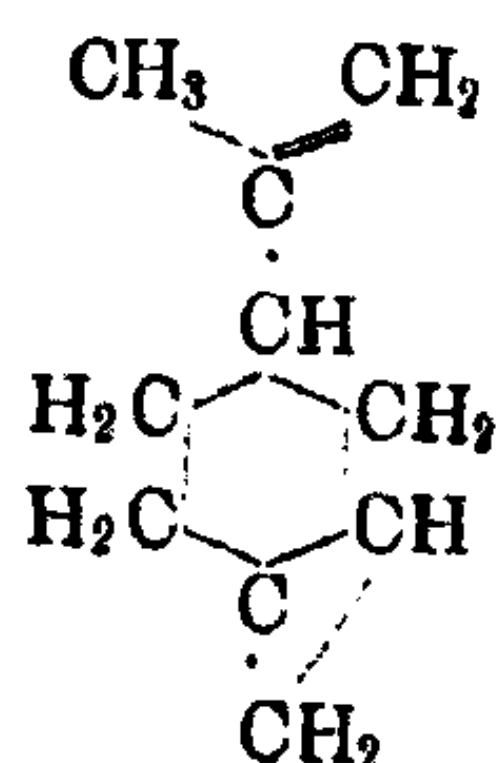
¹⁾ Jagelki, diese Berichte 32, 1498 [1899].

²⁾ Diese Berichte 33, 1458 [1900]; vgl. auch Wallach, Ann. d. Chem. 313, 367.

³⁾ Diese Berichte 26, Ref 319 [1893].

Zum Schluss sei noch hervorgehoben, dass die doppelte Bindung der Pseudo-Form sehr viel schwerer Halogenwasserstoff addirt als die der Ortho-Form; deshalb bildet sich auch das Dipentenchlorhydrat schwerer aus dem Terpinen als aus dem Limonen, ebenso das Dibromhydrat schwerer aus dem Carvestren als aus dem Sylvestren, wie wir oben sahen.

Ganz analoge Verhältnisse wie bei der Abspaltung von Ammoniak aus den Aminen statthaben, müssen nun auch bei der Bildung der Terpene nach der Xanthogensäure-Methode von Tschugaeff¹⁾ statthaben. Auch hier kommt es wesentlich darauf an, ob benachbart resp. in der *cis*-Stellung ein Wasserstoffatom steht oder nicht. Es ist aber gut möglich, dass man nach dieser Methode die Terpene u. s. w. mit primär gebildetem Dreiring fassen kann; so z. B. erhielt Tschugaeff²⁾ aus Dihydrocarveol ein Gemenge von Terpenen, in welchem sich Limonen befand; daneben war aber auch ein niedriger siedendes Terpen vorhanden, dem dann folgende Constitution zukäme:



Dieses Terpen müsste alsdann durch Säuren glatt in Terpinen übergehen.

III. A. Naetukoff: Untersuchungen über die Oxycellulosen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März 1901.)

Als Ausgangsmaterial habe ich, ebenso wie in meinen früheren Versuchen (Bull. Soc. Ind. Mulh. 62; diese Berichte 33, [1900]), das schwedische Filtrirpapier von Schleicher & Schüll benutzt. Die Oxydation mit Chlorkalk geschah wie früher (diese Berichte 33, 2237 [1900]), ohne Einleiten von Kohlensäure; die Concentration der Chlorkalklösung war 12 – 14° Baumé. Die Oxycellulose wurde in der 30-fachen Menge 10-procentiger Natronlauge aufgelöst, vom Rückstande abfiltrirt, mit Salzsäure ausgefällt u. s. w., wie früher. Die

¹⁾ Diese Berichte 32, 3332 [1899]; 33, 3118 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 735 [1900].

Oxydation mit Permanganat geschah etwas anders, als früher, indem ich auf 320 g Papier 3 L Wasser und 300 g Permanganat anwandte; die Masse wurde bei gewöhnlicher Temperatur, während ca. 36 Stunden von Zeit zu Zeit durchgemischt, dann mit gasförmiger schwefliger Säure in der Kälte und zum Schluss mit lauwarmer schwacher Schwefelsäure entfärbt, ausgewaschen, in der Natronlauge aufgelöst u. s. w., wie früher. Wie wir bald sehen werden, unterscheiden sich nach den Analysenzahlen diese Oxycellulosen gar nicht von den entsprechenden Oxycellulosen, die ich früher beschrieben habe (l. c.).

Mit diesen Oxycellulosen habe ich folgende Versuche angestellt. Sie wurden auf dem Wasserbade mit der 10-fachen Menge 5-procentiger Schwefelsäure und dann, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit der 10-fachen Menge 10-proc. Sodalösung erhitzt. Nachdem ich sie wiederum mit einer kleinen Menge Wasser, sowie mit verdünntem Alkohol und Aether ausgewaschen und hierdurch die Soda vollständig entfernt hatte, blieben 60—80 pCt. der obigen Oxycellulosen an einer Oxycellulose zurück, die sich als in Wasser, besonders leicht und schnell in kochendem, löslich erwiesen hat. Die durch Lösen erhaltenen opalescirenden Flüssigkeiten waren im durchfallenden Lichte gelb; concentrirtere Lösungen sahen wie Milch aus; beim Stehenlassen setzte sich gar nichts ab; die Lösung war ganz gut filtrirbar und veränderte sich nicht beim Kochen. Schon die 5—10-procentigen Lösungen sind dick, wie Glycerin, und dementsprechend ähnlich der Viscose von Cross und Bevan. Beim Eintrocknen der wässrigen Lösungen im Exsiccator, oder einfacher beim Verdampfen in Krystallisirschalen auf dem Wasserbade, hinterlassen die Lösungen seidenglänzende, sehr schöne und durchsichtige Häutchen; falls concentrirtere Lösungen angewendet wurden, sehen diese Häutchen oder Blättchen glasartig aus.

Um die ursprünglichen Oxycellulosen, die nach ihren Eigenschaften zu den sogenannten α -Oxycellulosen von Witz gehören und unlöslich in Ammoniak und schwachen Alkalilösungen sind, wasserlöslich zu machen, genügt das Erhitzen mit Soda allein nicht; es war das vorherige Erhitzen mit 5-procentiger Schwefelsäure nothwendig, und es blieb sogar 1-procentige Schwefelsäure ohne Wirkung. Wie es sich aus den zahlreichen Versuchen ergab, genügt für die Permanganatoxycellulose schon eine Stunde, als Erhitzungsdauer mit Schwefelsäure; die Chlorkalkoxycellulose verlangt aber 3-stündiges Erhitzen mit 5-procentiger Schwefelsäure. Wenn man das Erhitzen rechtzeitig einstellt, so findet man in der überstehenden sauren Lösung nur ganz unbedeutende Quantitäten von Zucker; beim längeren Erhitzen wächst die Zuckermenge beträchtlich; dieser entstandene Zucker bildet mit Phenylhydrazin in der Kälte bald ein Hydrazon

(vielleicht Mannosehydrazon), welches näher untersucht werden soll. Die nothwendige Dauer des Erhitzens mit Soda liegt zwischen 10 und 30 Minuten und die Temperatur zwischen 70 und 100°. In der Kälte bleibt die Sodalösung ohne jede Wirkung.

Die wässrigen Lösungen dieser Oxycellulosen lassen sich mit einer grossen Anzahl von Salzen (z. B. Chlornatrium, Natriumcarbonat, Chlorbaryum u. s. w.), Säuren, Alkohol u. s. w. ausfällen; sie sind dementsprechend sehr ähnlich der colloidalen Cellulose von Guignet¹⁾; aber meine Oxycellulosen reduciren, trocken oder aufgelöst, beim Kochen die Fehling'sche Lösung und bilden beim Erhitzen mit alkoholischer Lösung von Phenylhydrazin gelbe Hydrazone, was bei der colloidalen Cellulose von Guignet nicht der Fall ist.

Beim Verbrennen der gut ausgewaschenen Oxycellulosen in einem Tiegel lassen sie eine geringe Menge wasserlöslicher, alkalisch reagirender Asche zurück. Wenn man diese Oxycellulosen aus ihren Lösungen mit einer Säure ausfällt, so bekommt man einen Niederschlag, der im feuchten Zustande noch wasserlöslich bleibt, aber beim Trocknen, schon an der Luft, seine Löslichkeit nach und nach verliert. Dieser unlöslich gewordene Niederschlag geht wiederum in den löslichen Zustand über, wenn man ihn mit 10-procentiger Sodalösung noch einmal erhitzt; solche Uebergänge von einem löslichen zum unlöslichen Zustande und umgekehrt kann man nach Belieben wiederholen. Die lösliche Oxycellulose büsst an ihrer Löslichkeit sogar beim Trocknen bei 110° nichts ein. Um eine lösliche Oxycellulose unlöslich zu machen, genügt ebenfalls ein Auswaschen derselben in feuchtem Zustande mit irgend welcher schwachen Säure.

Ein Hydrazon, das man aus einer unlöslich gewordenen Oxycellulose darstellt, ist ebenfalls unlöslich; aber ein solches Hydrazon wird, ohne irgendwelche sonstige Veränderung, wasserlöslich, wenn man es mit 10-procentiger Sodalösung erhitzt. Das Hydrazon der löslichen, nicht mit Säure in Berührung gekommenen Oxycellulose ist direct wasserlöslich. Die Lösungen der Hydrazone sind opalescierend, gelb mit grünem Stich, und lassen beim Verdampfen in einer Krystallisirschale sehr schöne, seidenartige, glänzende, durchsichtige Häutchen von goldgelber Farbe zurück.

Alle soeben beschriebenen Eigenschaften sprechen mit viel Wahrscheinlichkeit dafür, dass die löslichen Oxycellulosen nichts anderes, als die Natriumsalze einer an sich wasserlöslichen Säure, die beim Trocknen in ein unlösliches Anhydrid oder Lacton übergeht, sind. Da nun dies auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe in

¹⁾ Guignet, Compt. rend. 1889, 1258.

den Oxycellulosen deutet, da weiter die Wirkungen auf Phenylhydrazin und Fehling'sche Lösung nichts mit der Carboxylgruppe zu thun haben, vielmehr die Gegenwart einer Aldehyd- oder Keton-Gruppe anzeigen, so möchte die Vermuthung, dass die Oxycellulosen zu den Aldehyd- oder Keton-Säuren gehören, einige Wahrscheinlichkeit gewinnen¹⁾.

Mit Eisen-, Kupfer- und ähnlichen Salzen bilden die Lösungen meiner Oxycellulosen wasserunlösliche gefärbte Niederschläge, aller Wahrscheinlichkeit nach Salze der betreffenden Metalle mit den Oxycellulosesäuren.

Die Analysen der beschriebenen neuen Oxycellulosen (getrocknet bei 105–110°) gaben mir folgende Zahlen: a) Chlorkalkoxycellulose (wasserlöslich gewesen, mit Essigsäure gefällt): C 43.34, 43.45, H 6.26, 6.26. b) Permanganatoxycellulose (wasserlöslich gewesen, mit Essigsäure gefällt): C 42.83, 43.04, H 6.28, 6.24. c) Ursprüngliche Permanganatoxycellulose, die noch nicht mit Schwefelsäure und Soda behandelt war: C 42.87, H 6.10. d) die Hydrazone der neuen Chlorkalkoxycellulose gaben an Stickstoff: N 0.93, 1.19. Die Analyse eines ähnlichen Hydrazons, welche von mir früher (diese Berichte 33, 2240) veröffentlicht wurde, hatte dieselbe Zahl, nämlich N 0.93, gegeben.

Wir sehen also, dass nach der empirischen Zusammensetzung die neuen löslichen Oxycellulosen sich gar nicht von den ursprünglichen α -Oxycellulosen unterscheiden.

Die Polarisation giebt, der Opalescenz wegen, keine genauen Resultate und ist schwer auszuführen; es scheint schwache Linksdrehung vorhanden zu sein.

Mit Jod färben sich diese Oxycellulosen nicht; mit Phloroglucin und Salzsäure geben sie keine Pentosenreaction.

Ich untersuchte weiter die Frage, ob die β -Oxycellulosen (durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten, s. Cross und Bevan, Journ. Chem. Soc. 1883, 22), welche, wie bekannt, in Ammoniak löslich sind, auch die obigen wasserlöslichen Natriumsalze bilden können. — Bull²⁾ hat die Meinung ausgesprochen, dass diese Lösungen wahrscheinlich Ammoniumsalze der Oxycellulose sind; doch wurde der Gegenstand bisher nicht näher untersucht. — Sacc³⁾ hat angedeutet, dass die β -Oxycellulosen (obgleich damals unter anderem Namen bekannt), nachdem sie bei 100° getrocknet sind, nicht mehr in Ammoniak sich auflösen können. Es lag also auf der Hand, dass die β -Oxycellulosen vielleicht mit den hier beschriebenen, neuen

¹⁾ Vergl. Vignon, Compt. rend. 1898, 872.

²⁾ Bull, Journ. Chem. Soc. 1897, 1090.

³⁾ Sacc, Journ. für prakt. Chem. 1849, 430.

Oxycellulosen identisch sind. Eine β -Oxycellulose, die ich aus Papier hergestellt habe (die Ausbeute betrug nicht weniger als 80 pCt.), wurde getrocknet, dann mit 10-procentiger Sodalösung erhitzt, ausgewaschen und wiederum getrocknet. Sie war dabei schon wasserlöslich geworden, besonders in siedendem Wasser; noch besser ging dagegen die Auflösung vor sich, wenn die Substanz vor der Sodawirkung noch mit 5-procentiger Schwefelsäure erhitzt worden war. Die Lösungen waren äusserlich vollständig identisch mit den oben beschriebenen, sie bildeten die Niederschläge mit den Salzen u. s. w.; dagegen unterschieden einige physikalische Eigenschaften sie sowie ihre Natriumsalze ziemlich scharf von den von mir oben beschriebenen: sie sind in trockenem Zustande zwar hart, aber nicht glasartig und spröde, wie die Letzteren, und sie lassen beim Verdampfen ihrer wässrigen Lösungen keine glänzenden, vom Glase leicht abtrennbaren Blättchen zurück; statt dessen bilden sie eine harte, stark anhaftende Schicht, die beim Abkratzen und Zerreiben ein gewöhnliches mattes Pulver darstellt. Infolgedessen kann ich vorläufig nicht die mit Salpetersäure bereiteten β -Oxycellulosen mit den hier beschriebenen, neuen, löslichen Oxycellulosen für identisch halten und schlage vor, meine neuen Producte als γ -Oxycellulosen zu bezeichnen¹⁾.

Ich hoffe, bald weitere Einzelheiten, besonders über die gegenseitigen Beziehungen zwischen β - und γ -Oxycellulosen und die Möglichkeit ihrer technischen Verwendung, mittheilen zu können.

Agricultur-chemisches Laboratorium. Universität Göttingen.

112. **A. Michaelis und E. Gunkel: Ueber die Einwirkung von Anilin und von Ammoniak auf das Chlormethylat des Phenylmethylchlorpyrazols.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. März 1901.)

Durch Erhitzen von Antipyrin und salzsaurem Anilin mit Phosphoroxchlorid oder Phosphorpentoxyd erhielt E. Silberstein²⁾ ein Derivat des Antipyrins in welchem das Sauerstoffatom desselben durch den Rest $:N.C_6H_5$ ersetzt ist. Da nach den Untersuchungen des Einen von uns durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Antipyrin des Chlormethylat des Phenylmethylchlorpyrazols (Antipyrinchlorid)

¹⁾ Ueber die löslichen Cellulosen vgl. Guignet, loc. cit.; Salkowski, diese Berichte 27, 3325 [1894]; auch Bull, loc. cit.

²⁾ D. R.-P. Nr. 113384.

entsteht, so war es nicht unwahrscheinlich, dass die genannte Verbindung (wir wollen dieselbe vorläufig als Aniloantipyrin oder kürzer Anilopyrin bezeichnen) auch durch Einwirkung von Anilin auf dieses Chlormethylat entstände. Da diese Reaction für die Constitution des Antipyrins selbst von Wichtigkeit sein konnte, so haben wir dieselbe ausgeführt und so in der That das Anilopyrin leicht erhalten. Während jedoch die beiden Chloratome des Antipyrinchlorides schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt werden können, wirkt das Anilin erst beim Erhitzen auf 200—250° energisch auf das genannte Chlorid ein. Man verfährt am besten folgendermaassen:

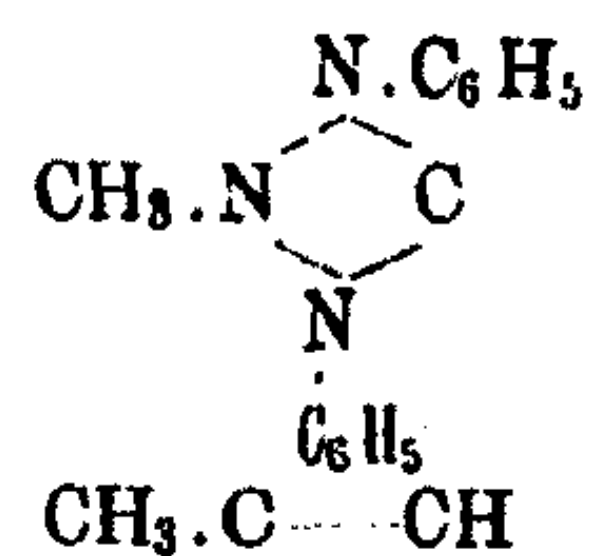
Aequimoleculare Mengen Anilin und Antipyrinchlorid werden im Oelbad etwa 2 Stunden im Kolben mit Steigrohr auf 250° erhitzt, das Reactionsproduct in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit viel Wasser verdünnt. Auf Zusatz von Natronlauge scheidet sich dann ein dickes, gelbes Oel ab, das bald krystallinisch erstarrt. Die feste Masse wird mit Aether abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so farblose Krystalle vom Schmp. 120°, welche die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}N_2(NC_6H_5)$ besitzen.

0.1640 g Sbst.: 24 ccm N (15°, 754.3 mm). — 0.1660 g Sbst.: 0.4730 g CO_2 , 0.0940 g H_2O .

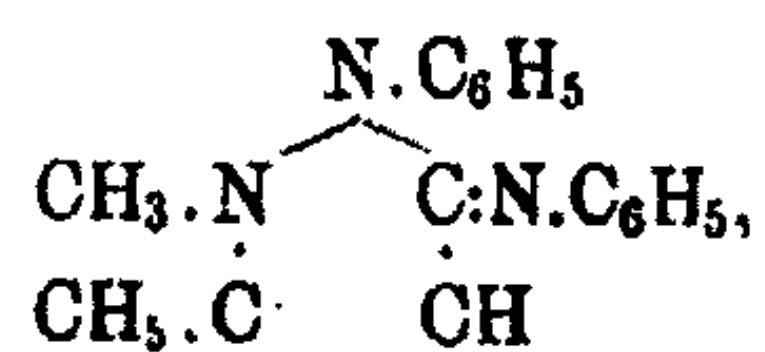
$C_{17}H_{17}N_3$. Ber. C 77.56, H 6.44, N 16.00.
Gef. » 77.28, » 6.24, » 16.50.

Da ein Chloratom in dem Antipyrinchlorid an Stickstoff, das andere an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, so wird demnach am wahrscheinlichsten dem Anilopyrin die Formel



zukommen.

Nimmt man die bisher gebräuchliche Formel des Antipyrins an, so könnte das Anilopyrin,



constituirt sein. In diesem Fall würde dasselbe den Rest $:N.C_6H_5$ durch zwei Valenzen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten.

Solche Verbindungen, wie z. B. Benzylidenanilin, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$, oder Chinonphenylimid $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown N \cdot C_6H_5 \end{array}$ werden aber stets durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Abspaltung von Anilin zersetzt. Das Anilopyrin ist dagegen noch bei 150° gegen Salzsäure durchaus beständig; auch bei längerem Erhitzen auf diese Temperatur liess sich in dem Rohrinhalt kein Anilin nachweisen.

Ebenso beständig erwies sich das Anilopyrin beim Erhitzen mit alkoholischem Kali.

Von grosser Wichtigkeit für die Constitution des Anilopyrins ist das Verhalten desselben gegen concentrirte Salpetersäure. Trägt man 5 g der zerriebenen Base unter Kühlung in die genannte Säure ein (5 g Anilopyrin, 100 g Salpetersäure), so findet ohne merkliche Gasentwicklung klare Lösung statt. Giesst man diese in Wasser, so scheidet sich ein rothgelber, voluminöser Niederschlag aus, der abgeseugt und getrocknet wurde.

Durch Behandeln mit Alkohol liessen sich aus diesem zwei wohlcharakterisirte Körper isoliren, ein dunkelrother, in Alkohol fast unlöslicher, und ein gelber, in Alkohol löslicher Körper. Ausserdem hatte sich eine ziemliche Menge harziger Substanzen gebildet.

Der rothe Körper bildete, aus heissem Eisessig umkrystallisirt, rothe Nadeln und hatte durchaus das Ansehen einer Azoverbindung. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_8N_4O_2$:

0.0950 g Sbst.: 0.2085 g CO_2 , 0.0340 g H_2O . -- 0.0860 g Sbst.: 17 ccm N 14° , 743.2 mm).

$C_{12}H_8N_4O_2$. Ber. C 60.00, H 3.33, N 23.33.

Gef. » 59.87, » 3.34, » 23.26.

Es ist jedoch auch nicht ausgeschlossen, dass diese Verbindung 1 Atom Wasserstoff mehr enthält. Sie schmilzt bei 196° , verpufft bei schnellem und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unter Bildung eines dunkelrothen Dampfes. Der Körper enthält eine Nitrogruppe, da er beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (in Eisessiglösung) in eine Amidoverbindung übergeht. Diese krystallisirt aus Alkohol in kleinen, dunkelrothen, glänzenden, schmalen Blättchen, die bei 215° schmelzen. Die Zusammensetzung ergab sich zu

$C_{12}H_8N_3 \cdot NH_2$.

0.1660 g Sbst.: 0.4150 g CO_2 , 0.0720 g H_2O . -- 0.0610 g Sbst.: 14 ccm N (15° , 759.2 mm).

$C_{12}H_{10}N_4$. Ber. C 68.57, H 4.76, N 26.66.

Gef. » 68.18, » 4.90, » 26.85.

Danach muss die Formel der rothen Nitroverbindung $(C_{12}H_8NO_2)N_3$ sein, oder dieselbe enthält (abgesehen von der erst eingetretenen Nitrogruppe) dieselbe Zahl von Stickstoffatomen, die auch in dem Anilopyrin enthalten ist.

Die in Alkohol lösliche Verbindung bildete citronengelbe Blättchen, schmolz bei 164° und war in Alkali mit intensiv fuchsinrother Farbe löslich. Säuren fällten aus dieser Lösung die unveränderte gelbe Verbindung. Die Analyse ergab eine fast dem rothen Körper gleiche Zusammensetzung, nur war der Wasserstoffgehalt etwas grösser:

0.0900 g Sbst.: 0.1980 g CO_2 , 0.0360 g H_2O . — 0.1000 g Sbst.: 0.2190 g CO_2 , 0.0410 g H_2O . — 0.0850 g Sbst.: 16 ccm N (11° , 765 mm). — 0.1030 g Sbst.: 20 ccm N (12° , 743 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 59.52, H 4.12, N 23.14.
Gef. » 59.72, 60.00, » 4.44, 4.50, » 22.60, 22.58.

Die Verbindung enthält wahrscheinlich ebenfalls eine NO_2 -Gruppe, doch haben wir dieselbe noch nicht reducirt.

Die Bildung beider Körper lässt sich nur erklären, wenn man die zuerst angegebene Formel des Anilopyrins annimmt.

Mit Jodmethyl verbindet sich das Anilopyrin leicht beim Erhitzen des Gemisches auf 100° , indem die Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3$, CH_3J entsteht, die aus Wasser in schwach gelb gefärbten, derben Prismen krystallisirt und bei 174° schmilzt.

Es erschien nun von grossem Interesse, durch Einwirkung von Ammoniak auf Antipyrinchlorid das dem Anilopyrin entsprechende Iminopyrin zu erhalten. Wässriges oder alkoholisches Ammoniak wirken auch bei sehr hohen Temperaturen nur wenig auf das genannte Chlorid ein, günstiger verlief das Erhitzen desselben mit festem Ammoniumcarbonat. Je 5 g Antipyrinchlorid und Ammoniumcarbonat wurden im Einschmelzrohr ca. 12 Stunden auf 200° erhitzt und der Inhalt von etwa 20 solchen Röhren weiter verarbeitet. Beim Oeffnen derselben strömte unter starkem Druck Kohlensäure aus, auch machte sich der Geruch nach einem aliphatischem Amin bemerkbar. Der flüssig gewordene Gesamtröhreninhalt wurde in Wasser gegossen, das Gemisch mit Aether wiederholt ausgeschüttelt und der beim Verdampfen der abgehobenen ätherischen Schicht hinterbleibende Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, damit gebildetes Phenylmethylchloropyrazol oder andere flüchtige Verbindungen entfernt würden. Der Rückstand im Siedekolben wurde wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb nun eine ölige Masse, aus der sich allmählich harte Krystalle ausschieden, die auf der Thonplatte von Mutterlauge befreit und aus heissem Toluol umkrystallisirt wurden. Die Verbindung wird so ganz rein in Form weisser Nadeln, jedoch mit nur sehr geringer Ausbeute, erhalten.

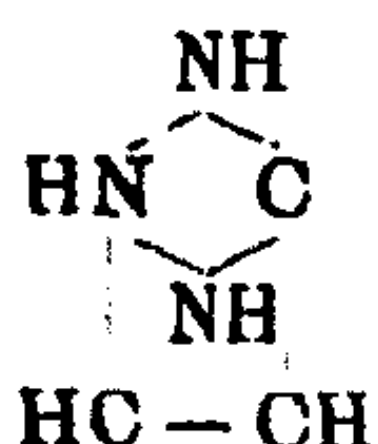
Die Analyse führt zu der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$.

0.1380 g Sbst.: 0.3530 g CO_2 , 0.0795 g H_2O . — 0.1036 g Sbst.: 21 ccm N (20° , 749 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$. Ber. C 70.59, H 6.96, N 22.45.
Gef. » 70.16, » 6.58, » 22.84.

Das Iminopyrin, wie wir diese Verbindung vorläufig nennen wollen, schmilzt bei 116°, löst sich leicht in Aether, sowie in Alkohol und ist auch in Wasser löslich. Beim Erhitzen im Reagensglas destillirt es unverändert in den oberen Theil desselben und erstarrt wieder zu langen weissen Nadeln. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Das Anilopyrin und das Iminopyrin enthalten ihrer Bildungsweise nach zwei mit einander verbundene oder in einander geschobene Fünfringe, deren Muttersubstanz eine Art Dipyrazol,



sein würde. Von diesem leiten sich dann durch Substitution einer NH-Gruppe durch Sauerstoff oder Schwefel andere Ringsysteme ab, welche die Muttersubstanzen des Antipyrius und des Thiopyrius sind.

Die Untersuchung, die wir nur zur ungestörten Weiterführung derselben vorläufig veröffentlicht haben, wird fortgesetzt.

Rostock, 12. März 1901.

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

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März 1901.)

In zwei früheren Abhandlungen¹⁾ haben wir als Ergebniss einer behufs Aufklärung der Constitution des Pilocarpins unternommenen Untersuchung eine Reihe von Producten beschrieben, welche wir mit Hülfe verschiedener Oxydationsmittel aus dem Alkaloid erhalten haben²⁾. Durch Erhitzen mit Brom und Wasser haben wir aus der C₁₁H₁₆N₂O₂ zusammengesetzten Base die Bromcar-

¹⁾ Diese Berichte 33, 1424 und 2357. (1900)

²⁾ Auf eine in diesen Berichten (33, 2892) erschienene Notiz von H. A. D. Jowett brauchen wir nicht einzugehen, weil die darin enthaltenen sachlichen Angaben falsch sind, wie auch aus der vorliegenden Mittheilung hervorgeht, die persönlichen Bemerkungen aber durch die Thatsache in das richtige Licht gesetzt werden, dass kurz nach unserer ersten Mittheilung Hrn. Jowett privatim angezeigt wurde, dass bei der Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat eine stickstofffreie Säure erhalten wird, und kurz nach unserer zweiten, am 23. Juli v. J. in der Sitzung vorgetragenen und am 6. August eingereichten Mittheilung ihm ausdrücklich angezeigt wurde, dass seine ausführliche Abhandlung leider zu spät zu unserer Kenntniss gelangt ist.

pinsäure genannte zweibasische Säure $C_{10}H_{15}BrN_2O_4$, durch Erhitzen mit Chromsäure die »Pilocarpoëssäure« $C_{11}H_{16}N_2O_5$, endlich durch Kaliumpermanganat und durch Wasserstoffsperoxyd in der Kälte die »Piluvinsäure« $C_8H_{14}O_6$ bezw. $C_8H_{12}O_6$ gewonnen. In Folge der Angaben von Jowett, welcher mittels Kaliumpermanganat aus der Base eine Säure $C_7H_{10}O_4$ erhalten haben wollte, die auch er für identisch mit Piluvinsäure hält, und für deren Constitution er bereits eine Formel entwickelt hat, haben wir die Piluvinsäure wiederholt und in verschiedener Weise dargestellt, analysirt und mehrere Verbindungen derselben untersucht. Ausserdem haben wir, wenn auch noch nicht mit derjenigen Sicherheit, welche bei den wenig charakteristischen und gleichzeitig hoch zusammengesetzten Verbindungen nur durch wiederholte Darstellung in grösserem Maassstabe zu erreichen ist, feststellen können, dass neben der Säure $C_8H_{12}O_6$ in kleiner Menge stickstoffhaltige Säuren entstehen, aus deren Zusammensetzung hervorzugehen scheint, dass die beiden Stickstoffatome, von welchen, wie früher ermittelt worden ist, das eine als Ammoniak, das andere als Methylamin abgespalten wird, nicht gleichzeitig abgespalten werden, sondern erst Ammoniak und dann Methylamin erzeugt wird.

Bezüglich der Piluvinsäure selbst müssen wir als nicht völlig entschieden erachten, ob ihr die Zusammensetzung $C_8H_{14}O_6$ oder $C_8H_{12}O_6$ in ihren Salzen, und $C_8H_{12}O_6$ oder $C_8H_{10}O_6$ in ihren Estern und als freie Säure zukommt. Man darf nicht vergessen, dass sowohl die freie Säure als auch ihre Salze äusserst leicht lösliche, nicht krystallisirende Substanzen sind, dass deshalb die Reindarstellung recht schwierig und in vollem Maasse nur bei Anwendung recht erheblicher Mengen erreichbar ist. Der Gewinnung erheblicher Mengen dieser Stoffe steht aber die Kostbarkeit des Pilocarpins als unübersteigliches Hinderniss entgegen.

Ferner haben wir die Pilocarpoëssäure $C_{11}H_{16}N_2O_5$, d. h. das mittels Chromsäure gewonnene Oxydationsproduct des Pilocarpins, mit Kaliumpermanganat oxydirt und hierbei eine schön krystallisirende, stickstofffreie Säure erhalten, welche im Gegensatz zur Piluvinsäure ein schwer lösliches, krystallinisches Baryum- und ein ebensolches Blei-Salz liefert. Diese Säure, welche wir Isohydrochelidonsäure vorläufig nennen wollen, hat die Zusammensetzung $C_7H_{10}O_6$ und entsteht aus der Pilocarpoëssäure nach der Gleichung:



Sie kann leicht in vollkommen reinem Zustande erhalten werden. Sie zeigt genau denselben Schmelzpunkt (145°) wie eine sehr kurz in der Litteratur erwähnte, von Kachler (Ann. d. Chem. 191, 152) unter dem

Oxydationsproducten der Camphersäure erhaltene Säure $C_7H_{10}O_5$. Ob die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes auch Identität bedeutet, ist bei den nicht bekannt gegebenen Eigenschaften der erwähnten Säure nicht zu entscheiden.

Dagegen besitzt die Säure grosse Aehnlichkeit mit der zuerst von Lieben und Haitinger durch Reduction der Chelidonsäure gewonnenen Hydrochelidonsäure oder Acetondiessigsäure $(CO_2H.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H)$, welche von Volhard aus Bernsteinsäure dargestellt und sehr eingehend beschrieben worden ist. Freilich ist der Schmelzpunkt dieser Säure von Volhard zu 143° angegeben, ausserdem sind von Volhard zwei Baryumsalze erhalten worden, welche 2 und $2\frac{1}{2}$ H_2O als Krystallwasser enthielten, während wir ein Baryumsalz mit einem H_2O erhalten haben. Wir haben deshalb vorläufig unserer Säure den Namen Isohydrochelidonsäure gegeben, bis die eingehendere Untersuchung Klärung geschaffen haben wird.

Dass wir trotz dieser Verschiedenheiten geneigt sind, die Identität unserer Säure mit der Hydrochelidonsäure für nicht völlig ausgeschlossen zu halten, kommt daher, dass wir in geringer Menge neben dieser Säure eine zweite erhalten und als Kaliumsalz analysirt haben. Die Zahlen, welche dieses Salz liefert, stimmten einigermaassen auf malonsaures Kalium, allein das Salz enthielt auch oxalsaures Kalium, sodass vielleicht ein äquimolekulares Gemisch von oxalsaurem und bernsteinsaurem Kalium vorliegt, welches naturgemäss die Zusammensetzung des malonsauren Kaliums besitzen muss. Die Hydrochelidonsäure aber zerfällt bei der Oxydation in Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Da wir anfänglich vermutheten, es könnte möglicher Weise bei der Oxydation der Pilocarpoessäure gleichzeitig neben der Säure $C_7H_{10}O_5$ Malonsäure durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff entstehen und Abspaltung von Ammoniak und Methylamin durch Wasser nach der Gleichung erfolgen:



sodass erst durch weitere Oxydation die Malonsäure zu Kohlensäure verbrannt würde, haben wir in einem Versuch zu Pilocarpoessäure so viel Permanganat hinzugefügt als einem Atom Sauerstoff entspricht. Der Versuch ergab jedoch, dass nur ein Theil der Pilocarpoessäure zu Isohydrochelidonsäure und Kohlensäure oxydirt worden war, sodass jedenfalls die Oxydation nicht in diesem Sinne erfolgt.

Das günstige Resultat, welches wir durch Oxydation des Pilocarpins mit zwei Oxydationsmitteln, zuerst mit Chromsäure und dann mit Kaliumpermanganat, erhalten haben, hat uns veranlasst, auch zu versuchen, die Piluvinsäure $C_8H_{14}O_6$ mit Chromsäure weiter zu

oxydiren. Auf dem Wasserbade wird die Säure von dem Oxydationsmittel überhaupt nicht angegriffen, beim Kochen ganz langsam verändert, aber dabei vollständig verbrannt, sodass man bei Anwendung von soviel Chromsäure, als 3 O auf jedes Molekül Piluvinsäure entspricht, erst nach vielstündigem Kochen eine grüne Flüssigkeit erhält, die beim Neutralisiren mit Barytwasser lediglich piluvinsaures Baryum liefert. Eine später erwähnte Analyse ist mit einem so gewonnenen Salze ausgeführt worden.

Die Bromcarpinsäure $C_{10}H_{15}BrN_2O_5$ wird von Kaliumpermanganat leicht oxydirt und scheint dabei Piluvinsäure zu liefern. Wir haben das leicht lösliche Kaliumsalz der Säure nicht bromfrei erhalten können.

Piluvinsäure, $C_8H_{12}O_5$.

Zur Oxydation des Pilocarpins mit Kaliumpermanganat haben wir stets etwas mehr als die berechnete Menge (statt 5 O für jedes Molekül der Base etwa 6 O) angewendet, um sicher keine unzersetzte Substanz in der Lösung zu haben, und, um völlige Entfärbung der in der Kälte innerhalb 24 Stunden roth gebliebenen Flüssigkeit herbeizuführen, schliesslich auf dem Wasserbade etwas erwärmt. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde verdampft, in wenig heissem absolutem Alkohol aufgenommen und aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz etwa der zehnfachen Menge kalten absoluten Alkohols das Kaliumsalz der Säure gefällt. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass das piluvinsäure Kalium in kaltem absolutem Alkohol unlöslich ist, dass ihm aber, ausser kohlen-saurem Kalium, ein anderes, stickstoffhaltiges, in absolutem Alkohol sehr leicht lösliches Kaliumsalz beigemischt ist, welches seine Löslichkeit in wenig Alkohol bewirkt. So konnte das piluvinsäure Kalium sowohl von Carbonat als auch von etwa entstandenen anderen Salzen (z. B. Acetat) vollkommen befreit werden.

Obwohl die Analyse des Kaliumsalzes zur sicheren Ermittlung der Zusammensetzung der Piluvinsäure nicht von entscheidender Bedeutung ist, haben wir dieselbe doch wiederholt ausgeführt und geben hier die Resultate:

0.2434 g Sbst.: 0.2687 g CO_2 , 0.1034 g H_2O . — 0.229 g Sbst.: 0.2441 g CO_2 , 0.0984 g H_2O . — 0.2537 g Sbst.: 0.1505 g K_2SO_4 . — 0.2208 g Sbst.: 0.1323 g K_2SO_4 .

Das Salz war bei 100° getrocknet worden. Unter der Annahme, dass Kaliumcarbonat bei der Verbrennung zurückgeblieben ist, berechnen sich folgende Werthe für $C_8H_{12}K_2O_6$:

Ber. C 29.79, H 4.25, K 27.73
Gef. » 30.11, 29.07, » 4.72, 4.77 » 26.86, 26.91.

Das Kaliumsalz ist in reinem Zustande nicht hygroskopisch, äusserst leicht löslich in Wasser, leicht in 70 – 80-procentigem Spiritus.

kaum in absolutem Alkohol. Aber schon geringe Verunreinigung mit dem später zu erwähnenden stickstoffhaltigen Kaliumsalz lässt es sehr hygroskopisch erscheinen.

Ferner haben wir wiederholt das Pilocarpin mit Wasserstoff-superoxyd oxydirt, um das Baryumsalz der Piluvinsäure und aus diesem die freie Säure darzustellen. Später haben wir ein einfaches Verfahren gefunden, um das Kaliumsalz in das Baryumsalz überzuführen. Die Art der Reindarstellung des Salzes ist in der früheren Mittheilung genügend beschrieben.

Zwei Baryumbestimmungen von Salzen verschiedener Darstellungen stimmen auf die Formel $C_8H_{12}BaO_6$.

0.2219 g Sbst.: 0.1498 g $BaSO_4$; 0.1018 g Sbst.: 0.0693 g $BaSO_4$.

$C_8H_{12}BaO_6$: Ber. Ba 40.17. Gef. Ba 39.69, 40.13.

Aus dem Baryumsalz wurde durch genaue Zerlegung desselben mit Schwefelsäure die freie Piluvinsäure dargestellt, indem die Lösung, welche weder auf Schwefelsäure noch auf Baryt reagierte, verdampft und schliesslich längere Zeit im Vacuum-Exsiccator getrocknet wurde. In Folge sehr geringer Verdunstung der Säure konnte völlige Gewichtscoustanz nicht erreicht werden, vielmehr nahm bei 24-stündigem Verweilen im Vacuum die Säure um etwa 1 mg ab. Sie wurde als schwach gelblicher, kaum beweglicher Syrup erhalten, der geringe Neigung zur Krystallisation zeigte. Gleichwohl glauben wir, dass die chemisch reine Säure eine krystallisirende Substanz ist¹⁾.

0.271 g Sbst.: 0.5101 g CO_2 , 0.1677 g H_2O ; 0.271 g Sbst.: 0.5138 g CO_2 , 0.1709 g H_2O .

$C_8H_{12}O_6$: Ber. C 51.06, H 6.88.

Gef. » 51.33, 51.70, » 6.88, 7.01.

Es ist zu beachten, dass sowohl das Kaliumsalz als auch das Baryumsalz sich von einer Säure $C_8H_{14}O_6$ ableiten, während die Säure selbst $C_8H_{12}O_6$ zusammengesetzt ist. Es ist möglich, dass die Salze sehr schwer zu entfernendes Krystallwasser enthalten, aber man kann auch annehmen, dass die Säure eine Lactonsäure ist, wie bereits Jowett gefunden hat. Auch wir haben feststellen können, dass unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator Neutralität erreicht wird, wenn 1 Mol.-Gew. Natronlauge zu 1 Mol.-Gew. der Säure gefügt wird. hingegen beim Kochen der Säure mit überschüssigem Natron und Zurücktitriren mit Salzsäure die Flüssigkeit erst bei Sättigung mit fast 2 Mol.-Gew. Natronlauge neutral ist.

¹⁾ Hr. Jowett sagt in seiner oben erwähnten Notiz: Den HHrn. Pinner und Kohlhammer ist es nicht gelungen, die freie Säure zu isoliren etc. Als diese Worte niedergeschrieben wurden, war die Säure bereits dargestellt und theilweise analysirt.

0.1227 g erforderten 0.002534 g NaHO beim directen Titiren statt 0.00261 g NaHO; 0.134 g erforderten nach dem Kochen mit überschüssiger Lauge 0.0045 g NaHO statt der berechneten 0.0057 g NaHO.

Freilich ist zu berücksichtigen, dass die Ester der Piluvinsäure sich ebenfalls von der Säure $C_8H_{12}O_5$ ableiten, allein bei der Esterification durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Alkylhalogen kann vorübergehend die freie Säure entstehen und ein alkoholisches Hydroxyl neben dem des Carboxyls alkylirt werden, oder bei der sehr hohen Destillationstemperatur der Ester die Wasserabspaltung zwischen zwei alkoholischen Hydroxylen der Säure $C_8H_{14}O_6$ eintreten.

Es sind die Versuche noch nicht genügend vorgeschritten, um hier sichere Schlüsse zu gestatten.

Ester der Säuren.

Wir haben den Aethylester nicht nochmals analysirt, weil, ausser unserer früheren Analyse, uns drei Analysen des Hrn. Jowett die Zusammensetzung des Esters als $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ genügend begründet zu haben scheinen. Hr. Jowett hat, abgesehen von einer Analyse, welche ihm 57.67 pCt Kohlenstoff¹⁾ ergeben hat, folgende Zahlen gefunden:

C 58.88, 58.41, 58.32 pCt. statt 59.02 pCt.
H 7.72, 7.73, 7.62 » » 8.20 »

Der stets zu niedrig gefundene Wasserstoff deutet, wie früher erwähnt, vielleicht darauf hin, dass der Ester nicht von einer Säure $C_8H_{12}O_5$, sondern $C_8H_{10}O_5$ sich ableitet, d. h. dass die Piluvinsäure nicht $C_8H_{14}O_6$, sondern $C_8H_{12}O_5$ zusammengesetzt ist. Vorläufig halten wir die von uns gegebene Formel $C_8H_{14}O_6$ aus verschiedenen Gründen für die wahrscheinlichere.

Piluvinsäure amyloester, $C_8H_{10}O_5(C_5H_{11})_2$. Dieser Ester wurde dargestellt, weil seine Zusammensetzung sich sehr erheblich von der einer Verbindung $C_7H_9O_4C_5H_{11}$ unterscheidet. Das Baryumsalz der Säure wurde mit 3 Theilen Amylbromid und 4 Theilen Gährungsamylalkohol am Rückflusskühler gekocht, bis das Salz ausschliesslich aus Brombaryum bestehend sich erwies, dann mit Aether versetzt. die Flüssigkeit von Aether und dem grössten Theil des Amylalkohols bei gewöhnlichem Luftdruck befreit und der Rückstand im Vacuum destillirt. So wurde ein gelbes, kaum riechendes, unter 25 mm Druck bei 192° siedendes, leicht zersetzliches Oel erhalten. Das analysirte Oel war nicht ganz rein.

¹⁾ In der Abhandlung von Jowett in den Transactions (77, 856) ist irrthümlich 57.83 pCt. Kohlenstoff berechnet.

0.1862 g Sbst.: 0.4577 g CO₂, 0.1522 g H₂O.

C₈H₁₀O₅(C₅H₁₁)₂. Ber. C 65.85, H 9.76.

Gef. » 67.07, » 9.08.

C₇H₉O₄(C₅H₁₁). Ber. C 63.16, H 8.77.

Trotz der schlecht stimmenden Zahlen ist doch die Formel C₈H₁₀O₅(C₅H₁₁)₂ wohl als die einzig mögliche zu betrachten.

Nebenproducte bei der Oxydation des Pilocarpins mit Kaliumpermanganat. Schon bei unseren ersten Versuchen haben wir gefunden, dass, wenn man Pilocarpin mit Kaliumpermanganat oxydirt, die vom Braunstein filtrirte Lösung eindampft, den Rückstand zur Trennung von entstandenem Kaliumcarbonat mit 92-procentigem Spiritus aufnimmt und aus dem Filtrat fractionirt durch Aether Kaliumsalze ausfällt, die ersten Fractionen stickstofffrei, die späteren stickstoffhaltig sind. In den Mutterlaugen bleiben die stickstoffreichsten Salze.

Bei den verschiedenen Oxydationsversuchen hatten sich derartige ätherische Mutterlaugen in etwas grösserer Menge angesammelt und konnten weiter verarbeitet werden. Nach dem Verjagen des Aethers und der kleinen Menge Alkohols hinterblieb ein sehr stark hygroskopischer Rückstand, der sehr leicht auch in absolutem Alkohol löslich war, unlöslich in reinem Aether. Da er beim Erwärmen mit Kalilauge ammoniakalisch riechende Dämpfe entwickelte, lag die Vermuthung nahe, er sei ein Gemisch von Kalium- und Ammonium- oder Methylammonium-Salzen. Es wurde deshalb die alkoholische Lösung des Rückstandes mit Lauge wiederholt abgedampft. Allein dabei stellte sich heraus, dass nicht ein Ammonium- oder Methylammonium-Salz vorlag, sondern dass durch die Kalilauge eine vorhandene stickstoffhaltige Säure Zersetzung erleidet. Deshalb wurde die in absolutem Alkohol aufgenommene, stark alkalische Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, vom Kaliumcarbonat und Bicarbonat abfiltrirt und die in Lösung gebliebenen Kaliumsalze zunächst wieder durch Aether fractionirt gefällt und die letzten Fractionen in die Baryumsalze übergeführt, indem die alkoholische Lösung vorsichtig mit syrupförmiger Phosphorsäure so lange versetzt wurde, bis ein Tropfen in einer filtrirten Probe keinen Niederschlag mehr erzeugte. Darauf wurde vom niedergefallenen Kaliumphosphat filtrirt und das Filtrat nach Zusatz von etwas Wasser mit gesättigtem Barytwasser versetzt, bis die Flüssigkeit eben alkalisch zu reagiren begann. Zur Entfernung der kleinen Menge überschüssigen Baryts wurde etwas Kohlensäure eingeleitet, filtrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung fractionirt mit absolutem Alkohol und schliesslich mit Aether gefällt. Der letzte Niederschlag wurde analysirt (Salz A) und lieferte ein Resultat, welches, wenn

auch nicht mit voller Sicherheit, so doch mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein Salz der Zusammensetzung $C_{11}H_{15}NBaO_5$ schliessen lässt. In der alkoholisch-ätherischen Mutterlauge blieb ein Salz, welches nach völliger Verjagung des Lösungsmittels als stark hygroskopischer Rückstand zurückblieb. Dieser wurde mit absolutem Alkohol durchgerührt, wobei ein Theil sich löste. Der ungelöste Theil wurde ebenfalls analysirt (Salz B), während aus der Lösung durch Aether ein Niederschlag erzeugt wurde, in welchem der Baryungehalt ermittelt wurde (Salz C).

Aus den folgenden Analysen ist zu erkennen, dass in den leichter löslichen Antheilen der Gehalt an Baryum immer geringer wird. Nun befindet sich aber in dem Rohmaterial eine stickstoffhaltige, schön krystallisirende, sehr leicht in Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, kaum in Benzol lösliche, indifferente, aschenfreie Substanz, welche wir nur in sehr kleiner Menge in reinem Zustande erhalten haben, sodass wir nur ihren Schmelzpunkt (94°) und ihren Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt feststellen konnten. Es erscheint uns wahrscheinlich, dass die letzten Fällungen der Baryumsalze diese Verbindung als Verunreinigung in immer steigender Menge enthielten.

Sbst. A. 0.1576 g Sbst.: 0.1990 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.2391 g Sbst.: 0.2991 g CO_2 , 0.1022 g H_2O . — 0.1709 g Sbst.: 5.5 ccm N (16° , 753 mm). — 0.1644 g Sbst.: 0.0894 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{15}NBaO_5$. Ber. C 34.9, H 4.0, N 3.7, Ba 36.2.
Gef. » 34.44, 34.12, » 4.27, 4.75, » 3.7, » 32.6.

Sbst. B. 0.1630 g Sbst.: 4.4 ccm N (17° , 765 mm). — 0.1653 g Sbst.: 0.0831 g $BaSO_4$.

Gef. N 3.7. Ba 29.56.

Sbst. C. 0.1504 g Sbst.: 0.0710 g $BaSO_4$, also = 27.66 pCt. Ba.

Isohydrochelidonsäure, $C_7H_{10}O_5$.

Setzt man zu einer 10-procentigen Lösung von pilocarpoësaurem Baryum, $C_{11}H_{14}N_2O_5Ba$, eine 1-procentige Kaliumpermanganatlösung, so tritt zunächst ziemlich schnell Entfärbung ein, die mit zunehmender Verdünnung zwar langsamer erfolgt, aber erst, wenn mehr als 5 O auf jedes Molekül des Salzes verbraucht sind, auch nach 24 Stunden nicht erreicht wird. Jetzt wird durch Erwärmen der Flüssigkeit der letzte Rest Permanganat zerstört, vom Braunstein abfiltrirt, das Filtrat verdampft und der Rückstand mit 60-procentigem Alkohol ausgezogen. Es hinterbleibt in sehr geringer Menge ein Salz, dessen Zusammensetzung gleich der des malonsauren Kaliums ist, das aber auch ein äquimoleculares Gemisch von oxalsaurem und bernsteinsaurem Kalium sein kann. Die Lösung wird wieder zur Trockne verdampft, wieder in 60-procentigem Alkohol aufgenommen und diese Operation so oft wiederholt, bis das trockne Salz in dem verdünnten Wein-

geist völlig klar sich löst. Aus diesem Salz wurde durch Bleiacetat das Bleisalz gefällt, welches, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die freie Säure lieferte.

Die Säure hinterbleibt nach dem Verdunsten ihrer Lösung in farblosen, glänzenden Nadeln, die bei 145° schmelzen, sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, nicht in Benzol löslich sind. Zur Analyse wurde die Säure aus Aether umkrystallisirt.

0.1697 g Sbst.: 0.3082 g CO_2 , 0.1117 g H_2O . — 0.1438 g Sbst.: 0.2509 g CO_2 , 0.0887 g H_2O . — 0.1642 g Sbst.: 0.2892 g CO_2 , 0.0970 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 48.3, H 5.7.
Gef. » 48.7, 47.7, 48.0, » 7.3, 6.8, 6.5.

Das Baryumsalz, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$, scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung aus der heissen Flüssigkeit in kleinen Blättchen aus, die nur ein H_2O enthalten. Es ist ziemlich schwer in Wasser löslich. (Hydrochelidonsaures Baryum enthält nach Volhard $2\frac{1}{2}$ oder 2 H_2O ; siehe Ann. d. Chem. 253, 215.)

0.1118 g lufttrockenes Salz: 0.0818 g BaSO_4 , d. h. 43.02 pCt. Ba; $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ enthält 41.90 pCt.

0.1155 g Sbst. verloren bei 110° 0.007 g $\text{H}_2\text{O} = 6.06$ pCt., berechnet 5.5 pCt.

0.1066 g getrockneter Sbst.: 0.1030 g CO_2 , 0.0247 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{Ba}$. Ber. C 27.18, H 2.56.
Gef. » 26.35, » 2.58.

Das Bleisalz, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{Pb}$, wurde aus der freien Säure mittels Bleiacetat gefällt. Auf Zusatz von Bleiacetat oder Bleinitrat zu dem Kaliumsalz der Säure erhält man stets basische Salze mit wechselndem Bleigehalt. Das neutrale Bleisalz ist ein körnig krystallinischer Niederschlag, der sehr schwer in Wasser löslich ist.

0.1206 g Sbst.: 0.0962 g CO_2 , 0.0221 g H_2O . — 0.0919 g Sbst.: 0.0745 g PbSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{Pb}$. Ber. C 22.17, H 2.06, Pb 54.62.
Gef. » 21.75, » 2.04, » 55.89.

Mit Kupfersalzen giebt das Kaliumsalz einen grünen, mit Quecksilberoxydsalzen einen weissen Niederschlag. Das für die Hydrochelidonsäure als besonders charakteristisch bezeichnete, schwer lösliche Zinksalz haben wir mit einer äusserst geringen Menge Substanz zwar darzustellen versucht, aber nicht als Niederschlag erhalten. Wir betrachten dadurch noch nicht die Nichtidentität der Hydrochelidonsäure und der Isohydrochelidonsäure für erwiesen.

Die neben der Isohydrochelidonsäure in sehr geringer Menge entstehende Säure haben wir als Kaliumsalz analysirt. In zwei verschiedenen Darstellungen zeigte das Salz trotz schlecht stimmender Zahlen die Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_2\text{K}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ mit aller wünschenswerthen Sicherheit.

0.0276 g Sbst. verloren bei 110° 0,0028 g H₂O und gaben dann 0.0249 g K₂SO₄. — 0.1248 g Sbst.: 0.0831 g CO₂, 0.0104 g H₂O. — 0.0857 g Sbst.: 0.0874 g K₂SO₄. — 0.0369 g Sbst. verloren bei 100° 0.0038 g H₂O.

C₃H₂K₄O₄ + 1½ H₂O. Ber. H₂O 9.1, C 20.0, H 1.1, K 43.3.
Gei. » 10.1, 10.3, » 18.2, » 0.9, » 47.0, 45.7.

Das Salz giebt starke Reaction auf Oxalsäure, sodass es entweder ein mit erheblichen Mengen Oxalat verunreinigtes Malonat, oder ein Gemisch von oxalsaurem und bernsteinsaurem Salz ist. Erwägt man, dass das malonsaure Kalium 1 oder 2 H₂O enthält, das oxalsaure Salz 1 H₂O und das bernsteinsaure Salz 2 H₂O, also ein Gemisch äquimolecularer Mengen auf drei Atome Kohlenstoff 1½ H₂O, so würden die Analysen sowohl für ein solches Gemenge, als für mit oxalsaurem Salz verunreinigtes malonsaures Salz sprechen.

Sobald die Constitution der Isohydrochelidonsäure mit Sicherheit aufgeklärt sein wird, lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit daraus der Aufbau des Pilocarpins selbst ableiten, da jetzt genügend Erfahrungen hinsichtlich des Abbaus der Base vorliegen. Durch den Umstand, dass der zweite von uns an der Fortsetzung der Untersuchung verhindert ist, sind wir genöthigt, die bisherigen Ergebnisse trotz der nicht abgeschlossenen Form mitzutheilen.

Berlin, März 1901.

114. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber das Hydrat des Sulfurylchlorids.

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

(Eingegangen am 9. März 1901.)

Giesst man Sulfurylchlorid in eiskaltes Wasser, so bildet sich augenblicklich ein schön krystallisirtes Hydrat, welches auffallender Weise noch nicht bekannt zu sein scheint. Carrara und Zoppellari¹⁾ haben die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich Sulfurylchlorid in Wasser löst, dabei aber die Bildung des Hydrates übersehen, weil sie nur bei Temperaturen von + 10° und + 30° arbeiteten. Diese Autoren wollten durch die Geschwindigkeit, mit der die Lösung eintritt, auch die Geschwindigkeit der Zersetzung des Sulfurylchlorids in Salzsäure und Schwefelsäure bestimmen. Sie haben dabei aber

¹⁾ Gazz. chim. 24, I, 364 [1894].

ebenfalls übersehen, dass das Sulfurylchlorid sich anfangs unverändert in Wasser löst und sich erst allmählich mit demselben umsetzt.

Zur Darstellung des Hydrates giesst man am besten erst wenig Sulfurylchlorid auf Eis und fügt mehr hinzu, wenn sich die Krystalle gebildet haben. Das Hydrat hat ein campherähnliches Aussehen, ist in Wasser von 0° nur wenig löslich und hält sich in kleinen Quantitäten unter eiskaltem Wasser Stunden lang unverändert. Lässt man das Gemenge des Hydrates mit Wasser sich erwärmen, so scheidet sich ein Oel ab, welches unverändertes Sulfurylchlorid zu sein scheint, da das Hydrat sich beim Abkühlen von neuem bildet. Auf Thon gebracht, verflüchtigen sich die Krystalle auch bei niedriger Temperatur ziemlich rasch. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei Zimmertemperatur.

Zur Ermittlung, ob die Krystalle unverändertes Sulfurylchlorid enthalten, wurde in einer mit Eiswasser mehrmals gewaschenen Probe das Verhältniss von Chlor und Schwefelsäure bestimmt. Die Krystalle wurden mit Wasser übergossen und in einem verschlossenen Gefäss so lange stehen gelassen, bis der Geruch nach Sulfurylchlorid verschwunden war. Dann wurden Chlorwasserstoff und Schwefelsäure in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Gleiche Quantitäten der Flüssigkeit gaben: 0.5382 g Baryumsulfat und 0.6641 g Chlorsilber. Dies entspricht einem Verhältniss von S:Cl = 1:2.003, das Hydrat enthält daher unverändertes Sulfurylchlorid.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden die Krystalle nach dem Absaugen auf Thon gewogen und dann in obiger Weise auf den Gehalt an Chlorwasserstoff und Schwefelsäure geprüft.

2.28 g Sbst. wurden in Wasser gelöst, die Lösung auf 500 ccm verdünnt und in je 100 ccm Schwefelsäure und Chlor bestimmt. Es wurde das Verhältniss gefunden: $\text{SO}_2:\text{Cl}:\text{H}_2\text{O} = 1:2.024:15.857$.

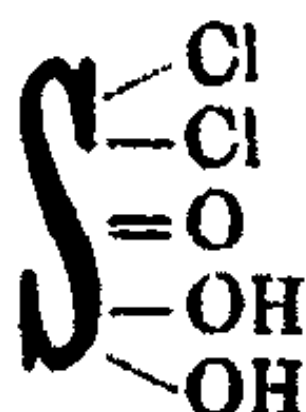
Bakhuis Roozeboom¹⁾ hat die Zusammensetzung des Hydrates des Schwefeldioxyds zu $\text{SO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ gefunden, während Schönfeld²⁾ dem Hydrat die Formel $\text{SO}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben hatte. Die Uebereinstimmung der Zahlen des Letzteren mit den unsrigen ist auffallend, wir wollen indessen darauf kein besonderes Gewicht legen, weil wir nicht beabsichtigen, uns mit der Frage nach dem Wassergehalte des Hydrates des Sulfurylchlorids eingehender zu beschäftigen und die Beantwortung derselben einem physikalischen Chemiker überlassen möchten.

Die Bildung des Hydrates ist insofern von Interesse, als sie wohl geeignet scheint, auf chemischem Wege die Frage zu beantworten, ob derartige Hydrate Hydrate der Anhydride oder der

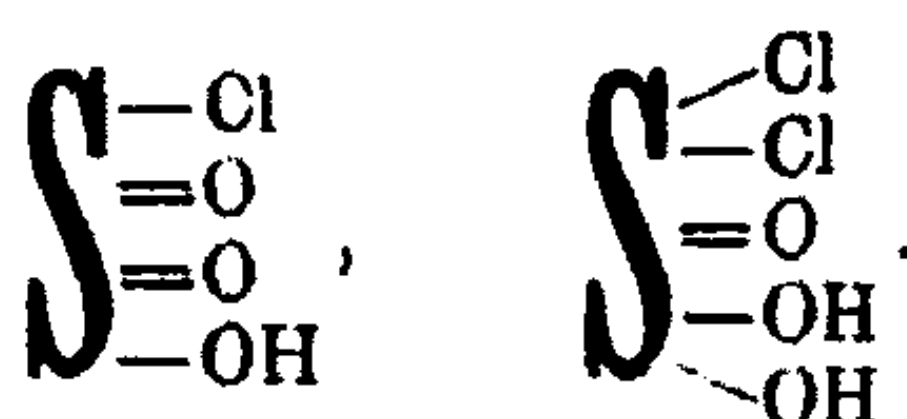
¹⁾ Rec. trav. chim. 3, 56.

²⁾ Ann. d. Chem. 95, 22.

Säuren sind. Wenn das Sulfurylchlorid bei der Bildung des Hydrates Wasser chemisch bindet, so muss ein Körper von der Formel



entstehen, der sich mit Wasser sofort unter Bildung von Schwefelsäure umsetzen müsste, wie es bekanntlich die ganz analog constituirte Chlorsulfonsäure thut, die mit Wasser explosionsartig reagirt:



Wir sind aber im Stande, noch einen weiteren Beweis dem beizufügen, da es gelingt, das Hydrat des Sulfurylchlorids in Gegenwart von Mononatriumcarbonat zu erzeugen, wenn man Sulfurylchlorid in eine Eisstücke enthaltende Lösung dieses Salzes einträgt. Allerdings ist die Beständigkeit des Hydrates unter diesen Umständen nur eine geringe, aber die Krystalle bilden sich doch wenigstens und halten sich eine kurze Zeit.

Da hiernach das Hydrat des Sulfurylchlorids kein chemisch gebundenes Wasser enthält, so wird man dasselbe auch von den analogen Hydraten des Kohlendioxyds und des Schwefeldioxyds annehmen müssen.

115. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber Aethylhydroperoxyd.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1901.)

In der Mittheilung über das Diäthylperoxyd¹⁾ haben wir schon angegeben, dass bei der Einwirkung von Aethylsulfat auf eine alkalische Hydroperoxydlösung neben Diäthylperoxyd ein Körper entsteht, dem wir vermuthungsweise die Formel eines einfach äthylirten Hydroperoxydes zugeschrieben haben. Diese Ansicht hat sich bei der weiteren Untersuchung bestätigt, und wir sind im Stande eine eingehendere Beschreibung des Aethylhydroperoxydes zu geben.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3387 [1900].

Aethylhydroperoxyd, $C_2H_5O.OH$.

Das Aethylhydroperoxyd bildet sich immer beim Schütteln von Aethylsulfat mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung, und zwar um so reichlicher, je grösser der Ueberschuss von angewandtem Hydroperoxyd ist. Zur Darstellung empfiehlt sich folgendes Verfahren:

100 g Diäthylsulfat wurden mit einer Mischung von 340 g 10.8-procentigem Hydroperoxyd mit 345 g 42-procentiger Kalilauge in der in der vorigen Mittheilung angegebenen Weise geschüttelt, bis eine ausgeätherte Probe nicht mehr Diäthylsulfat nachweisen liess. Die Hauptreaction ist nach 2—3 Stunden unter Temperaturerhöhung von 15—20° vorbei; es empfiehlt sich aber, zur Entfernung der letzten Spuren von Diäthylsulfat im Ganzen etwa 10 Stunden lang zu schütteln. Man erhält so eine fast klare Lösung, während bei Anwendung von weniger Hydroperoxyd eine ölige Schicht von Diäthylperoxyd gebildet wird.

Zur Isolirung der Substanz wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert und aus dem Oelbade überdestillirt, bis das Uebergende mit angesäuerter Jodkaliumlösung beim Erwärmen nicht mehr erhebliche Mengen von Jod abschied. Das Aethylhydroperoxyd geht hierbei mit Alkohol und Wasser zusammen zwischen 90° und 100° über. Nach der jodometrischen Prüfung hatten sich etwa 50 pCt. der Theorie an Aethylhydroperoxyd gebildet.

Da der Siedepunkt desselben unter 100° liegt, kann eine weitere Concentration durch Wiederholung der Destillation erzielt werden, ohne dass es jedoch möglich ist, den immer in reichlicher Menge beigemischten Alkohol zu entfernen. Zu letzterem Zweck wurde das rohe Destillat mit einem Ueberschuss von Kalilauge versetzt und im Vacuum bei etwa 30° bis auf ein Drittel des Volumens eingedampft. Da das Aethylhydroperoxyd schwach saure Eigenschaften besitzt, bleibt es hierbei grösstentheils zurück. Die Flüssigkeit wurde hierauf wieder angesäuert und destillirt, und das zuerst übergehende mit Ammoniumsulfat gesättigt, wobei sich das Aethylhydroperoxyd als leichte ölige Schicht abschied. Diese wurde nach dem Aufnehmen in Aether mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und bei 100 mm Druck wiederholt fractionirt.

Hierbei resultirten folgende drei Fractionen, deren Gehalt an Aethylhydroperoxyd jodometrisch bestimmt wurde. Angewandt: 15 g Substanz.

Siedetemperatur:	Gewicht:	Gehalt:
26—47°	5.3 g	62.0 pCt.
47—49°	2.8 »	81.7 »
49—63°	5.7 »	72.6 »

Es ergibt sich hieraus, dass man bei Anwendung grösserer Mengen wohl im Stande sein dürfte, das Aethylhydroperoxyd in an-

nähernd reinem Zustande zu erhalten. Indessen wird dies durch die leichte Zersetzbarkeit der Substanz erschwert, da beim Stehen und bei der Destillation immer ein Theil unter Bildung von Essigsäure und Alkohol zersetzt wird. Auch hielt uns die Gefahr, welche mit der Handhabung dieser heftig explodirenden Substanz verbunden ist, davon ab, grössere Mengen in Arbeit zu nehmen. Die concentrirteste Lösung, die wir erhielten, war demnach etwa 8ⁿ-procentig, beigemischt sind, nach der Analyse zu urtheilen, Wasser, Alkohol und Spuren von Essigsäure. Das Wasser konnte durch Natriumsulfat nicht ganz entfernt werden, Kaliumcarbonat ist zum Trocknen nicht anwendbar, weil es sich in der Substanz reichlich löst, ebensowenig Chlorcalcium und Kalk. Da wir ferner in der Baryumverbindung eine beständige, schön krystallisirende Substanz auffanden, die bei der Analyse scharf stimmende Zahlen gab, haben wir uns nicht weiter bemüht, das Aethylhydroperoxyd im freien Zustande völlig zu reinigen.

Analyse des 80-procentigen Aethylhydroperoxyds.

Zur Verbrennung wurde die Substanz wegen ihrer explosiven Eigenschaften in ein mit einem Glasstopfen versehenes U-Röhrchen gebracht, welches mit dem Verbrennungsrohr verbunden war, und in einem Stickstoffstrom verdunstet. Der Gehalt an activem Sauerstoff wurde nach zwei verschiedenen Methoden ermittelt; erstens jodometrisch durch Vermischen der Substanz mit überschüssiger, angesäuerter Jodkaliumlösung, 24-stündiges Stehenlassen und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat. Daneben wurde immer ein blinder Versuch angestellt. Zweitens nach der in der Abhandlung über Diäthylperoxyd beschriebenen Methode durch Behandeln mit Zinkfeile, Essigsäure und Salzsäure.

0.1874 g Sbst.: 0.2535 g CO₂, 0.1684 g H₂O. — 0.1006 g Sbst. brauchten 26.5 cem 1/10-n-Thiosulfatlösung. — 0.4530 g Sbst. entsprachen 134.3 cem Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck.

C₂H₆O₂. Ber. C 38.71, H 9.68, act. O 25.81.

Gef. » 36.89, » 9.98, » » 21.07 (jodometr.).
» 21.24 (mit Zink).

Diese Zahlen sprechen dafür, dass dem Aethylhydroperoxyd sowohl Wasser als auch Alkohol beigemischt waren.

Das Aethylhydroperoxyd besitzt einen Siedepunkt, der etwas unter 100° liegt; man kann ihn etwa auf 95° schätzen. Es verhält sich gegenüber Lösungsmitteln ungefähr wie Alkohol, ist mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether, aus der wässrigen Lösung ausfällbar durch Ammoniumsulfat und Kaliumcarbonat. Der Geruch erinnert zu gleicher Zeit an Chlorkalk und Acetaldehyd. Ein Tropfen der concentrirten Lösung, auf die Haut gebracht, bewirkt eine schwache Entzündung. Beim Aufbewahren ist die Substanz ziemlich beständig.

Eine 81.66 procentige Lösung enthielt nach 5 Wochen noch 79.64 pCt., eine 0.96-procentige nach 6 Wochen noch 0.89 pCt. Beim Ueberhitzen der Dämpfe eines Tropfens im Reagensrohr tritt eine mittelstarke Detonation ein. Bringt man zu einem in einem Reagensrohr befindlichen Tropfen soviel molekulares Silber, dass die Flüssigkeit ganz aufgesaugt wird, so findet nach einigen Secunden eine mit scharfem Knall verbundene Explosion statt. In verdünnterer wässriger Lösung ist die Substanz ganz ungefährlich und verhält sich also in dieser Beziehung genau wie das Hydroperoxyd.

Das Aethylhydroperoxyd ist eine schwache Säure, etwa von der Stärke eines Phenols, und giebt mit den Alkalien und alkalischen Erden Salze, welche sich im Allgemeinen ähnlich verhalten wie die Salze des Hydroperoxyds. Sehr abweichend ist dagegen das Verhalten des Aethylhydroperoxyds von dem des Hydroperoxyds in Bezug auf Oxydation und Reduction. Während das Hydroperoxyd ein starkes Reductionsmittel, aber ein schwaches Oxydationsmittel ist, so tritt das Reductionsvermögen bei dem Aethylhydroperoxyd ganz zurück; die Substanz erscheint vielmehr in den meisten Fällen nur als Oxydationsmittel.

Salze des Aethylhydroperoxyds.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Aethylhydroperoxyds mit Kali oder Natron, so erhält man eine salzartige Verbindung, welche beim Eindunsten im Vacuum keine besondere Neigung zur Krystallisation zeigt. Calciumhydroxyd wird davon aufgelöst, die Lösung hinterlässt beim Eindunsten in kleinem Maassstabe eine blättrige, in Wasser leicht lösliche Krystallmasse; ebenso verhält sich Baryt. Mit Magnesia und den Hydroxyden der schweren Metalle verbindet sich das Aethylhydroperoxyd dagegen nicht, mit Ausnahme von Bleioxyd. Es verhält sich in dieser Beziehung also ähnlich wie ein Phenol. Leicht oxydirbare Metallhydroxyde werden oxydirt, Metallsäuren dagegen nicht. Genauer untersucht wurde die Baryumverbindung, welche ebenso wie die des Hydroperoxyds sich durch Beständigkeit auszeichnet.

Baryumäthylperoxyd.

Zur Reindarstellung dieser Verbindung wurde Barythydrat in einer überschüssigen, wässrigen Lösung von Aethylhydroperoxyd gelöst und im Vacuum eingedampft, wobei eine blättrige Krystallmasse erhalten wurde. Dieselbe wurde in wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit in einer kohlenstofffreien Atmosphäre vom Baryumcarbonat abfiltrirt und dann wieder im Vacuum concentrirt. Es schieden sich dabei grosse, glänzende Prismen ab, welche zur Analyse verwendet wurden. Da das Salz an der Luft sehr leicht Kohlensäure

anzieht, konnte es nicht zerrieben werden; bei dem Versuche, mit gröberem Stücken eine Verbrennung vorzunehmen, explodirte das Salz mit solcher Heftigkeit, dass auf eine Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung nach der gewöhnlichen Methode verzichtet werden musste. Es wurde deshalb nur der Kohlenstoff durch Oxydation mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure nach der Messinger'schen Methode bestimmt, welche sehr gute Resultate gab. Die Bestimmung des Baryums erfolgte in der gewöhnlichen Weise durch Fällung mit Schwefelsäure, die des activen Sauerstoffes durch jodometrische Titration wie oben angegeben ist. Da hiernach drei Elemente genau bestimmt wurden, konnte auf die directe Feststellung des Wasserstoffgehaltes verzichtet werden.

Die Verbrennung nach der Messinger'schen Methode ¹⁾ wurde folgendermaassen ausgeführt. In das Kölbchen wurden 7 g reines Kaliumdichromat und 5 g Wasser gegeben und dann die Substanz in dem Messinger'schen Röhren mittels eines Platindrahtes eingeführt. Nachdem durch Neigen des Apparates die Substanz mit dem Wasser in Berührung gebracht war, wurden durch das Trichterrohr zunächst 5 g verdünnte Schwefelsäure sehr vorsichtig zugefügt und schliesslich, nachdem die Einwirkung vorüber war, 100 g concentrirte Schwefelsäure zufließen gelassen. Im Uebrigen wurde nach Messinger's Vorsehrift verfahren. Zur Controlle wurde in derselben Weise eine Verbrennung von Aethylalkohol ausgeführt; sie ergab 52.24 pCt. C anstatt 52.17 pCt. Die drei ersten Bestimmungen wurden mit einem und demselben Präparat gemacht, die beiden anderen mit einem zweiten.

0.4535 g Subst.: 0.2715 g CO₂. — 0.2564 g Subst.: 0.2024 g SO₄ Ba. —
0.1824 g Subst. brauchten 24.55 cem $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung. — 0.2184 g Subst.:
0.1720 g SO₄ Ba. — 0.1950 g Subst. brauchten 26.15 cem $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung.



Ber. C 16.27, Ba 46.44, act. O 10.85.

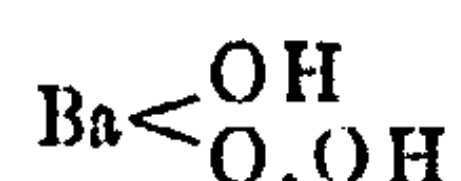
Gef. » 16.33, » 46.41, 46.31. » » 10.77, 10.73.

Die Substanz enthält also 2 Moleküle Krystallwasser, welche fest haften und im Exsiccator über Chlorcalcium nicht fortgehen. Beim Erhitzen werden die Krystalle undurchsichtig und explodiren dann, die Explosion setzt sich aber nicht auf die ganze Masse fort, sodass beim Erhitzen einer kleinen Menge im Reagenrohr immer wieder Explosionen eintreten, wenn man das Salz wieder in die Flamme hält. Beim Reiben explodirt die Substanz nicht, beim Schlagen tritt eine geringe Verpuffung ein. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol daraus in feinen Nadeln gefällt. Kohlensäure zersetzt es vollständig. Das Baryumsalz kann

¹⁾ Diese Berichte 23, 2756 [1890].

man benutzen, um sich eine vollständig reine, wässrige Lösung von Aethylhydroperoxyd zu verschaffen, durch Ausfällung des Baryums mit Schwefelsäure.

Wenn man die Eigenschaften des Baryum-Aethylperoxyds mit denen des Baryumperoxyds vergleicht, so findet man eine so grosse Uebereinstimmung mit Ausnahme der Löslichkeit, dass man daraus auch auf eine Aehnlichkeit der Constitution schliessen muss. Nun ist aber die gewöhnliche Formel des Baryumperoxyds, BaO_2 so abweichend, dass einem Körper von dieser Constitution gewiss andre Eigenschaften zukommen müssten. Abgesehen davon, dass es uns während des ganzen Verlaufs unserer Arbeiten über Hydroperoxyd nie möglich gewesen ist, ein Peroxyd nachzuweisen, in welchem beide Sauerstoffatome an ein und demselben Atom befindlich sind, so müsste doch jedenfalls in dem Baryumperoxyd von der Formel BaO_2 eine Spannung vorhanden sein, welche der im Baryumoxyd und Calciumoxyd auftretenden entspricht und eine Wasseraufnahme bedingen würde. Nun verbindet sich das Baryumperoxyd zwar mit Wasser, aber dies Wasser kann nur Krystallwasser sein, da die chemische Bindung von Wasser die Entstehung von



zur Folge haben würde, von dem man sich schwer vorstellen kann, dass es in Wasser so gut wie unlöslich sein sollte. Wir schliessen daraus, dass das Baryumperoxyd und das Baryumperoxydhydrat die dem Baryumäthylperoxyd entsprechende Formel



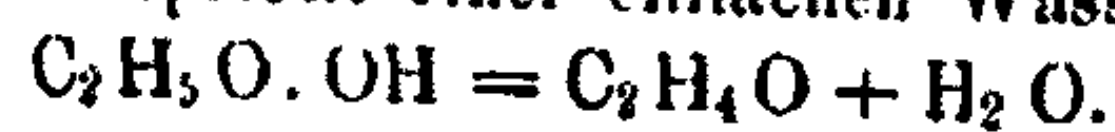
besitzen.

Die Lösung des Baryumäthylperoxyds giebt mit Calciumsalzen keinen Niederschlag, fällt aber aus Chlormagnesiumlösung das Hydroxyd; ebenso verhalten sich Zinkacetat und Kupferniträt. Aus Silber- und Quecksilber-Salzen fällt es die Oxyde, aus Ferrosalzen Ferrihydroxyd, aus Mangansalzen Braunstein, aus Kobaltsalzen schwarzes Kobaltoxyd, aus Nickelsalzen dagegen grünes Nickelhydroxyd. Dies Verhalten entspricht ganz dem des Hydroperoxyds. Mit Bleinitrat giebt es einen weissen, käsigen Niederschlag, der schnell gelb wird.

Verhalten des Aethylhydroperoxyds gegen Silber, Platin und Quecksilber.

Fein vertheiltes, metallisches Silber wirkt sehr energisch auf concentrirtes Aethylhydroperoxyd ein und bewirkt, wie oben angegeben, unter Umständen sogar eine Explosion desselben. Von verdünnten Lösungen wird molekulares Silber langsam zu Silberoxyd

oxydirt, daneben entsteht durch katalytischen Zerfall des Aethylhydroperoxyds Sauerstoff und Aethylalkohol. Die Reaction verläuft übrigens nicht glatt, indem sich neben Alkohol noch Acetaldehyd, Essigsäure und Spuren von complicirteren Substanzen bilden, deren Gegenwart sich durch den Geruch bemerkbar macht. Die Bildung des Acetaldehydes entspricht einer einfachen Wasserabspaltung.



Versuch. 10g rohes, alkoholfreies Baryumäthylperoxyd, welches nach der Titration 2,2g Aethylhydroperoxyd enthielt, wurden in 50ccm Wasser gelöst, das Baryum durch Neutralisation mit Schwefelsäure gefällt und 10g molekulares Silber zugegeben. Es macht sich bald eine langsame Gasentwicklung bemerkbar, und gleichzeitig färbt sich die Flüssigkeit durch Bildung von Silberoxyd braun. Nach 48 Stunden hörte die Gasentwicklung auf, welche etwa 100ccm Sauerstoff geliefert hatte. Wäre die ganze Menge des Aethylhydroperoxyds katalytisch zersetzt worden, so hätten sich etwa 400ccm entwickeln müssen.

Der Kolbeninhalt wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und destillirt. Zuerst ging etwas Acetaldehyd über, der durch die Silberreaction nachgewiesen wurde, dann Aethylalkohol, der den Geruch von verbranntem Zucker zeigte. Diäthylperoxyd hatte sich nicht gebildet, wenigstens war es durch einen glimmenden Spahn nicht nachzuweisen. Gewonnen wurden nach üblicher Reinigung 1.3g Aethylalkohol vom Siedepunkt 75—77.5° uncorr. Der aus Baryumsulfat, Silbersulfat, metallischem Silber und Wasser bestehende Kolbeninhalt wurde mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und im Filtrat das gelöste Silber als Chlorsilber bestimmt. Nach dieser Bestimmung hatten sich 1.3g Silber in Silberoxyd verwandelt. Wenn aller activer Sauerstoff zu diesem Zwecke verbraucht worden wäre, so müssten 7.7g Silber oxydirt worden sein. Es ergibt sich hieraus, dass eine etwa 5-procentige Lösung von Aethylhydroperoxyd auf molekulares Silber in der Weise wirkt, dass etwa $\frac{1}{6}$ zur Oxydation des Silbers verwendet wird, während der Rest theils durch Katalyse zerfällt, theils anderweitig zersetzt wird.

Silberoxyd entwickelt mit einer 1-procentigen Lösung auch nach tagelangem Stehen fast kein Gas, in der Flüssigkeit war ziemlich viel Silber gelöst, wahrscheinlich als Silberacetat, das Silberoxyd war schwarz geworden und zum Theil in metallisches Silber verwandelt.

Dieses Verhalten des Aethylhydroperoxyds gegen Silber und Silberoxyd ist in hohem Grade bemerkenswerth, weil das nicht alkylirte Hydroperoxyd gerade umgekehrt auf Silber und Silberoxyd einwirkt, indem es Ersteres nicht angreift und Letzteres, wie wir in einer besonderen Abhandlung »Ueber die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd« (s. S. 749) von neuem festgestellt haben, zu metallischem

Silber reducirt. Was den Verlauf der Katalyse betrifft, so wirkt metallisches Silber auf Aethylhydroperoxyd katalysirend, Silberoxyd dagegen nicht, wodurch wahrscheinlich gemacht wird, dass das Silberoxyd auch nicht katalysirend auf das Hydroperoxyd einwirkt, was direct wegen sofortiger Reduction desselben nicht nachgewiesen werden kann.

Platinmohr und Platinschwamm wirken auffällender Weise auf concentrirtes Aethylhydroperoxyd fast nicht ein, verdünnte Lösungen zeigen eine mässige Gasentwicklung.

Endlich ist die energische Oxydationswirkung des Aethylhydroperoxyds auf Quecksilber sehr bemerkenswerth. Die Dämpfe der Substanz schwärzen Quecksilber sofort, die Lösungen verwandeln es je nach den Verhältnissen in eine schwarze Masse, in gelbes Quecksilberoxyd oder in weisse Krystalle. Katalytische Zersetzung wurde nicht beobachtet.

Da Aethylhydroperoxyd so stark oxydirend auf die edlen Metalle Silber und Quecksilber einwirkt, so hätte man glauben sollen, dass es Zink, Aluminium und Magnesium noch energischer angreifen würde. Diese Metalle sind indessen in Pulverform ohne augenblickliche Wirkung. Ebenso wirkt rother Phosphor nicht ein. Zinkstaub und Eisessig reduciren dagegen augenblicklich unter starker Erwärmung.

Angesäuerte Permanganatlösung wird von Aethylhydroperoxyd viel langsamer entfärbt als durch Hydroperoxyd, und zwar unter Sauerstoffentwicklung. Nach der von uns vertretenen Anschauung¹⁾ müsste hierbei die Gruppe $C_2H_5.O.O.$ durch Wegoxydation des Wasserstoffatoms entstehen, die dann unter Sauerstoffabspaltung zerfällt, wir haben indessen bisher keine Versuche angestellt, um Aufklärung über den Mechanismus dieser Reaction zu erhalten. Jedenfalls ist aber die grosse Widerstandsfähigkeit der Aethylgruppe gegen die Oxydation durch den activen Sauerstoff, sowohl in diesem Falle als auch bei der Katalyse des Aethylhydroperoxyds, bemerkenswerth.

Auf Chromsäure, Molybdänsäure und Titansäure ist Aethylhydroperoxyd ohne Wirkung, was insofern auffallend ist, als es doch in anderen Fällen, z. B. dem Silber, der schwefligen und der salpetrigen Säure gegenüber, ein starkes Oxydationsmittel ist.

Jodwasserstoff wird von dem Reagens etwa eben so schnell wie von Hydroperoxyd zersetzt; concentrirte Jodwasserstoffsäure und concentrirtes Aethylhydroperoxyd wirken dagegen explosionsartig auf einander ein. Mit Jod in Kalilauge zusammengebracht, giebt die verdünnte Lösung des Aethylhydroperoxyds viel leichter und reichlicher Jodoform als es Aethylalkohol thut. Guajakinctur wird davon

¹⁾ Diese Berichte 33, 2488 [1900].

ebensowenig gebläut wie von Hydroperoxyd. Gegen Schwefelwasserstoffwasser verhält es sich ebenfalls wie Hydroperoxyd, indem langsam Schwefel abgeschieden wird. Schweflige Säure wirkt augenblicklich unter starker Erwärmung, indem Schwefelsäure und Aethylschwefelsäure entstehen. Die Aethylschwefelsäure wurde durch Darstellung des Baryumsalzes nachgewiesen. Auf Stickoxyd wirkt die Substanz nur äusserst langsam ein. Salpetrige Säure giebt augenblicklich eine ölige Abscheidung von Aethylnitrat, Aethylnitrit wird davon in Aethylnitrat verwandelt, Amylnitrit giebt Aethylnitrat und Amylalkohol. Ueber diese Reactionen wird in einer besonderen Mittheilung ausführlicher berichtet.

Blut wird von der 5-procentigen Lösung braunschwarz gefärbt ohne nennenswerthe Gasentwicklung, ein bemerkenswerther Unterschied von dem Verhalten des Hydroperoxyds.

Aethylester der Persäuren oder acylirte Derivate des Aethylhydroperoxyds.

Säure-Anhydriden und -Chloriden gegenüber verhält sich das Aethylhydroperoxyd wie das nicht alkylirte Hydroperoxyd, also phenolähnlich. Die entstehenden Verbindungen haben zwar die Formel der Aethylester von Persäuren, zerfallen aber bei der Verseifung in die Carbonsäure und Aethylhydroperoxyd, weshalb sie eigentlich besser als acylirte Derivate des Letzteren zu bezeichnen sind.

Essigsäureanhydrid giebt auch mit verdünnten Lösungen eine ölige Abscheidung, welche nichts anderes sein kann als Acetopersäureäthylester. Die Substanz besitzt einen chlorkalkähnlichen Geruch und wird leicht von wässriger Natronlauge verseift. Die angesäuerte Lösung scheidet beim Zusatz von Jodkalium langsam Jod aus, enthält also Aethylhydroperoxyd und keine Spur von Acetopersäure, welche Jod sofort als schwarzes Pulver ausfällt. Genauer wurde die Substanz nicht untersucht.

Um für die Analyse einen krystallisirten Ester zu gewinnen, liessen wir *p*-Nitrobenzoylchlorid auf eine alkalische Lösung von Aethylhydroperoxyd einwirken. Es wurde in der That auch ein krystallisirter Ester erhalten, der sich aber so leicht wieder in die beiden Componenten zersetzte, dass wir ihn ebenfalls nicht näher studirten. Bessere Resultate erzielten wir mit dem Terephthalsäureester.

Aethylester der Terephthaldipersäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO.O.O.C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO.O.O.C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$.

2 g Barymethylperoxyd wurden in 15 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 1 g Terephthalsäurechlorid, gelöst in der zehnfachen Menge Benzol, so lange durchgeschüttelt, bis eine abgegossene

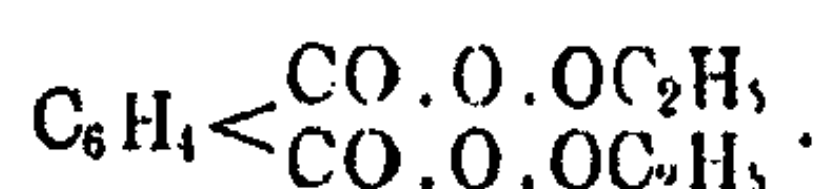
Probe der Benzollösung mit Silbernitrat nicht mehr Chlor nachweisen liess, was ungefähr 10 Minuten dauerte. Die erhaltene Emulsion wurde zur Entfernung von kohlen-saurem und terephthalsaurem Baryum durch ein mit Benzol getränktes Filter mittels der Pumpe durchgesaugt, das Benzol vom Filtrat abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum möglichst rasch eingedunstet. Aus der stark concentrirten Lösung kommt die Substanz in grossen Blättern heraus, welche direct analysirt wurden.

0.2002 g Sbst.: 0.4132 g CO₂, 0.1005 g H₂O. — 0.0869 g Sbst. brauchten 18.95 cem ¹/₁₀ n.-Thiosulfatlosung.

C₁₂H₁₄O₆. Ber. C 56.69, H 5.51, act. O 12.60.

Gef. » 56.29, » 5.58, » » 12.84.

Die Substanz hat also die Formel



Sie schmilzt bei 37°, verpufft bei starkem Erhitzen und beim Schlagen und verbrennt in der Flamme wie Schiesspulver. Der Körper ist in kleineren Mengen nicht gefährlich bei der Handhabung, da wir ihn z. B. beim Reiben in einer Reibschale nicht zur Explosion bringen konnten. In gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser und Ligroin, ist er leicht löslich. Gegen wasserhaltige Lösungen ist er sehr empfindlich. Als eine Quantität von 3 g bei einer anderen Darstellung in feuchtem Zustande in wenig Alkohol gelöst wurde, erwärmte sich die Lösung nach einiger Zeit von selbst und zersetzte sich hierauf unter explosionsartigem Aufkochen in Terephthalsäure und Aethylhydroperoxyd. Die Substanz hat daher mehr die Eigenschaften eines Säureanhydrides als eines Esters. Bei der Verseifung mit wässrigem Alkali wurde keine Spur von Persäure, sondern ebenfalls nur Terephthalsäure und Aethylhydroperoxyd erhalten.

Einwirkung von Aethylhydroperoxyd auf tertiäre Basen.

Aethylhydroperoxyd oxydirt tertiäre Basen wie Hydroperoxyd zu Aminoxyden. Zu diesen Versuchen diente Aethylpiperidin, welches in folgender Weise dargestellt wurde.

25 g Piperidin wurden mit 80 g Kalilauge von 42 pCt. vermischt und unter Eiskühlung und beständigem Schütteln 70 g Jodäthyl eingetropt. Die Mischung wurde dann unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis eine Probe des obenauf schwimmenden Oeles nach dem Verdünnen mit Ligroin beim Zusatz eines Tropfens Schwefelkohlenstoff die Piperidinreaction nicht mehr gab, was nach 2½ Stunden der Fall war. Dann wurde das Oel zur Entfernung des überschüssigen Jodäthyls angesäuert und Letzteres mit Wasserdampf übergetrieben. Die isolirte Base wurde hierauf erst mit Wasserdampf

destillirt, mit Kali getrocknet und fractionirt. Im Vorlauf waren nur Spuren von Piperidin nachzuweisen, die Hauptmenge siedete bei 127.5°. Die Ausbeute betrug etwa 70 pCt. der Theorie.

10 g Aethylpiperidin wurden mit 46 g Aethylhydroperoxyd von 14.3 pCt. stehen gelassen und dazwischen öfter geschüttelt, bis alles Oel sich gelöst hatte, was nach 10 Tagen der Fall war. Zur Entfernung des überschüssigen Aethylhydroperoxyds und des unveränderten Aethylpiperidins wurde die Flüssigkeit nach dem Sättigen mit Kohlensäure im Vacuum eingedunstet. Der zurückbleibende Syrup war identisch mit dem Aethylpiperidinoxid von Wolfenstein, wie durch Vergleichung des Pikrates und des Goldsalzes festgestellt wurde. Das Pikrat zeigte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 145—146.5°, bei dem nach Wolfenstein dargestellten Präparat 145—148.5° (Wolfenstein¹⁾ selbst giebt den Schmelzpunkt 142—144° an).

0.2372 g Sbst.: 0.3804 g CO₂, 0.1098 g H₂O. — 0.2761 g Sbst.: 37.3 ccm N (5°, 717 mm).

C₁₃H₁₈O₈N₄. Ber. C 43.58, H 5.03, N 15.64.
Gef. » 43.74, » 5.14 » 15.60.

Das Goldsalz wird durch Goldchlorid als Oel gefällt, welches beim Aufnehmen mit Aether und Verdunsten in Krystallen erhalten wird. Das Aethylhydroperoxyd wirkt daher auf Aethylpiperidin einfach oxydirend ein.

Aethylhydroperoxyd und primäre und secundäre Basen.

Aethylhydroperoxyd bewirkt in einer wässrigen Lösung von Anilin sofort eine milchige Trübung. Der gebildete ölige Körper ist in Pikrinsäure und Essigsäure nicht, in Mineralsäuren dagegen leicht löslich. Trotz mehrfacher Bemühungen ist es uns nicht gelungen, einen Einblick in die Natur dieser Substanz zu gewinnen, da sie keine krystallisirten Verbindungen gab und sehr veränderlich ist. Ebenso giebt das Reagens augenblicklich eine ölige Abscheidung, wenn man es mit Piperidin zusammenbringt. Dieser ölige Körper ist ebenfalls sehr veränderlich und machte uns durch sein chemisches Verhalten den Eindruck, als ob er eine lockere Addition von Aethylhydroperoxyd und Piperidin wäre, obgleich die geringe Löslichkeit damit schwer in Einklang zu bringen ist. Auch Diäthylamin verhält sich ähnlich.

Methylhydroperoxyd.

Zur Darstellung des Methylhydroperoxyds wurde Methylsulfat mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung in derselben Weise behandelt.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1555 [1898].

wie dies bei der Aethylverbindung beschrieben ist. Die Reaction verläuft ebenso, nur viel rascher. Das Dimethylperoxyd ist bei Zimmertemperatur gasförmig und entweicht bei der Destillation der angesäuerten Flüssigkeit; wir haben demselben keine Aufmerksamkeit geschenkt, dagegen das Methylhydroperoxyd weiter verfolgt, welches mit dem Wasser übergeht. Das Methylhydroperoxyd siedet wie das Aethylhydroperoxyd niedriger als Wasser, es kann deshalb durch nochmalige Destillation der Flüssigkeit concentrirt werden. Zur Befreiung von Methylalkohol wurde es nach der Titration mit etwas weniger als der berechneten Menge Baryhydrat versetzt und im Vacuum eingedunstet. Auf Alkoholzusatz zu der stark concentrirten Lösung schieden sich lange, glänzende Nadeln der Baryumverbindung ab, welche auf eine Thonplatte gebracht wurden. Als wir die getrocknete, nur etwa $\frac{1}{2}$ g betragende Substanz in ein Röhrchen einfüllen wollten, erfolgte eine so heftige, mit Feuererscheinung begleitete Explosion, dass wir es für rathsamer hielten, das Studium der Methylverbindungen des Hydroperoxyds aufzugeben. Bemerkenswerth ist die viel grössere Explosibilität der Methylverbindung als der Aethylverbindung, ein Verhalten, welches daran erinnert, dass auch das Methylnitrat viel explosiver ist als das Aethylnitrat.

116. Adolf Baeyer und Victor Villiger:

Ueber die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd.

[Aus dem chemischen

Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

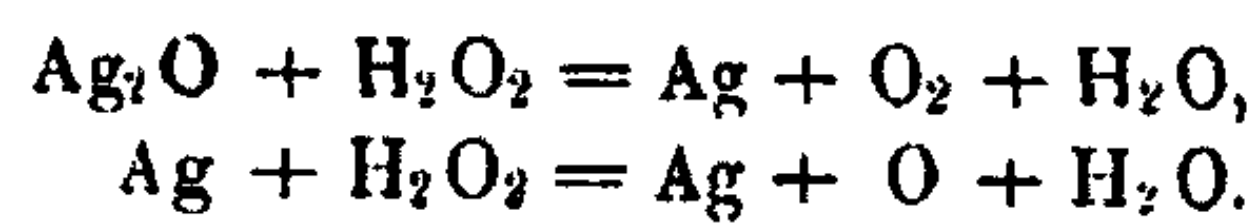
(Eingegangen am 9. März 1901.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Aethylhydroperoxyd auf metallisches Silber stellte sich die Nothwendigkeit heraus, die vorhandenen, einander widersprechenden Angaben über die Einwirkung des nicht alkylirten Hydroperoxyds auf Silberoxyd durch eigene Versuche zu controliren.

Schon Thénard¹⁾ hat gefunden, dass Hydroperoxyd das Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt, während Letzteres das Hydroperoxyd katalytisch zerlegt, ohne dabei eine Veränderung zu erfahren. Da das metallische Silber ausserordentlich heftig auch auf verdünntes Hydroperoxyd einwirkt, so folgt daraus, dass nur dann alles Silberoxyd reducirt werden kann, wenn ein Ueberschuss von Hydroperoxyd vorhanden ist, und das Silberoxyd nicht durch einen Ueberzug von Silber vor der Einwirkung geschützt wird.

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. 9, 96 [1818].

In Bezug auf die Quantität des entwickelten Sauerstoffs ergibt sich ferner aus den Thénard'schen Beobachtungen, dass Silberoxyd unter allen Umständen mehr Sauerstoff entwickeln muss, als das Hydroperoxyd mit einem Katalysator entwickelt, da ein Molekül Hydroperoxyd mit einem Molekül Silberoxyd doppelt so viel Sauerstoff in Freiheit setzt, als ein Hydroperoxyd mit einem Katalysator es zu thun vermag:



Die Theorie Thénard's lässt sich daher in folgenden zwei Sätzen zusammenfassen:

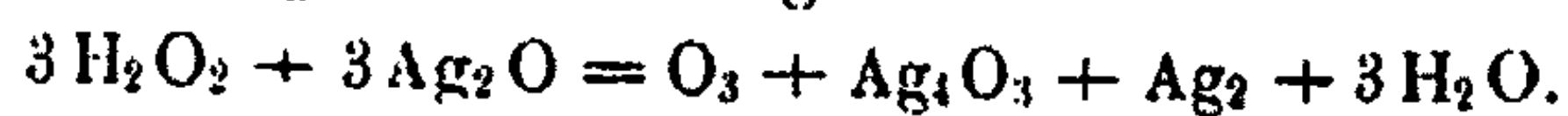
1) Hydroperoxyd und Silberoxyd entwickeln unter allen Umständen mehr Sauerstoff, als das Hydroperoxyd allein es thut, wenn es durch einen Katalysator zersetzt wird.

2) Wenn der Ueberschuss des Hydroperoxyds genügend ist, und keine mechanischen Hindernisse vorhanden sind, wird alles Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt.

Berthelot¹⁾ stellte dem gegenüber auf Grund neuer Versuche die Ansicht auf, dass das Hydroperoxyd, wenn es hinreichend verdünnt ist, um keine localen Temperaturerhöhungen zu verursachen, bei der Berührung mit Silberoxyd, und zwar auch in ganz verschiedenen Verhältnissen, genau so viel Sauerstoff entwickelt, wie es allein (d. h. mit einem Katalysator) entwickeln kann. Es folgt daraus, dass der ganze Sauerstoffgehalt des Silberoxydes bei dem Silber bleiben muss. Die Vertheilung der beiden Elemente ist aber eine andere geworden, das Silberoxyd hat sich unter dem Einfluss des Hydroperoxyds in ein mechanisches Gemenge von metallischem Silber mit einem höheren Oxyde, dem Silbersesquioxyd, welches bei der Behandlung mit Säuren den überschüssigen Sauerstoff abgibt, nach folgender Gleichung verwandelt:



Diese Reaction erstreckt sich auf die ganze Menge des vorhandenen Silberoxyds, wenn mindestens die äquivalente Menge von Hydroperoxyd vorhanden ist. Ist dies nicht der Fall, so bleibt Silberoxyd unverändert. In allen Fällen wird die ganze Menge des Hydroperoxyds nach folgender Gleichung zerstört:



Die im Folgenden mitgetheilten, von uns angestellten Versuche haben nun die Richtigkeit der Angaben Thénard's vollständig bestätigt, während wir nicht im Stande waren, dieselben mit den Beobachtungen Berthelot's in Einklang zu bringen.

¹⁾ Compt. rend. 90, 572 [1880].

Experimentelles.

Zur Anstellung der folgenden Versuche bedienten wir uns des reinen Hydroperoxyds von Merck, und wählten eine Verdünnung, welche der von Berthelot angewandten sehr nahe kam. Letzterer benutzte bei einer Reihe von Versuchen Hydroperoxyd, von welchem 50 ccm 122 ccm Sauerstoff gaben, das unsrige sollte nach der Titration zu schliessen 124.7 ccm Sauerstoff entwickeln. Das Silberoxyd wurde mit einer aus Natrium frisch dargestellten Natronlauge gefällt und etwa zwanzig Mal durch Decantiren ausgewaschen,

Satz I der Thénard'schen Theorie: Hydroperoxyd und Silberoxyd entwickeln unter allen Umständen mehr Sauerstoff als das Hydroperoxyd allein es thut, wenn es durch einen Katalysator zersetzt wird.

Vorversuch.

Zunächst wurde durch einen Versuch controllirt, ob aus dem Hydroperoxyd durch einen Katalysator soviel Sauerstoff entwickelt wird, wie dem durch Titration ermittelten Gehalt an activem Sauerstoff entspricht, und zweitens, ob Platinschwamm und metallisches Silber sich als Katalysatoren gleich verhalten. Zur Anstellung des Versuches wurden zwei etwa 150 ccm fassende Kolben in einem und demselben Bade von Wasser, dessen Temperatur während der Versuchsdauer sich nur um einen Grad änderte, der eine mit 0.6 g frisch dargestellten Platinschwamm, der andere mit 1 g molekularem Silber besetzt. Hierauf wurden durch einen Tropftrichter 50 ccm Hydroperoxyd mit einem Male zufließen gelassen und mit 10 ccm Wasser nachgespült. Die Sauerstoffentwicklung war bei dem den Platinschwamm enthaltenden Gefäss anfangs etwas energischer, nach 3-stündigem Stehen war das Volumen des entwickelten Sauerstoffs indessen fast gleich und betrug in beiden Fällen uncorrectirt 134 ccm. Durch 5 Minuten langes Schütteln nahm das Volum beim Silber um 7 beim Platinschwamm um 5 ccm zu. Nach der Correctur stand das entwickelte Sauerstoffvolum in folgendem Verhältniss zum berechneten.

	Ber.	Pt	Ag
Sauerstoff	124.7	121.1	123.8 ccm.

Man sieht hieraus, 1. dass die Katalysatoren annähernd soviel Sauerstoff entwickeln, als der Rechnung entspricht, 2. dass Platinschwamm und molekulares Silber sich annähernd gleich verhalten, und 3. dass der Sauerstoff auch nach 3-stündigem Stehen und trotz der Gegenwart von pulverförmigen Körpern noch zum Theil in übersättigter Lösung vorhanden ist.

Erster Versuch.

Zur Controlle der Angabe Berthelot's, dass Silberoxyd ebensoviel Sauerstoff entwickelt wie ein Katalysator, wurde ein Kolben

mit 0.6 g Platinschwamm, der andere mit 3 g ausgewaschenem Silberoxyd beschickt, und wieder 50 ccm Hydroperoxyd zugegeben. Die Gasentwicklung war bei dem Silberoxyd eine sehr viel schnellere, nach einer halben Stunde wurde die Differenz der Volumen geringer, das aus dem Silberoxyd entwickelte Gas nahm aber immer noch ein grösseres Volum ein. Wie beträchtlich die durch Uebersättigung im Wasser zurückgehaltene Sauerstoffmenge ist, geht daraus hervor, dass der mit Platinschwamm beschickte Kolben bei 20 Minuten langem Schütteln noch 50 ccm, der mit Silberoxyd beschickte noch 40 ccm Sauerstoff entwickelte. Da Silberoxyd das Hydroperoxyd fast augenblicklich zerstört, kann man daraus schliessen, dass diese grosse Menge von Sauerstoff in beiden Fällen nur durch Uebersättigung zurückgehalten wird.

Berücksichtigt man ferner, dass bei dem vorliegenden Versuch pulverförmiges Silber und Platinschwamm zugegen waren, so wird man sich nicht darüber verwundern können, wenn bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf stark saure Permanganatlösung so reichlich übersättigte Lösungen von Sauerstoff entstehen. Berthelot¹⁾ hat diese Uebersättigung als eine *sursaturation chimique* bezeichnet. Da in dem vorliegenden Fall durch die Wirkung des Platinschwamms, der die *sursaturation chimique* aufheben soll, eine ähnliche übersättigte Lösung entsteht, müsste man nach Berthelot annehmen, dass auf ganz ähnlichem Wege entstehende und sich ganz ähnlich verhaltende Sauerstofflösungen bald physikalisch bald chemisch übersättigt sind, was doch wenig wahrscheinlich ist.

Das Endergebniss des Versuches war folgendes:

	Ber. für H ₂ O	Pt	Ag ₂ O
ccm Sauerstoff . . .	124.7	120.5	142.9

Das Silberoxyd hat also 22.4 ccm Sauerstoff mehr entwickelt als Platinschwamm und 18.2 ccm mehr, als das Hydroperoxyd, nach der Bestimmung des Gehaltes an activem Sauerstoff, entwickeln sollte.

Berthelot giebt an, dass bei diesem Versuch genau so viel Sauerstoff entwickelt wird, wie das vorhandene Hydroperoxyd mit einem Katalysator liefert. Als er dann in den Kolben verdünnte Schwefelsäure einfliessen liess und kochte, entwickelte sich noch ein Volum Sauerstoff, welches dem dritten Theil des zuerst erhaltenen entsprach. Er nahm an, dass dieses letztere Quantum aus der Silberverbindung entwickelt wird, während wir gefunden haben, dass es in dem Wasser im übersättigten Zustand enthalten ist, da das Silber nach dem Abgiessen des Wassers beim Zusatz von Schwefelsäure und Kochen keinen Sauerstoff entwickelt.

¹⁾ Compt rend, 131, 637 (1900).

Wenn man gut ausgewaschenes Silberoxyd vorsichtig mit Hydroperoxyd übergießt, beobachtet man, dass die Oberfläche des Silberoxyds in helles metallisches Silber verwandelt wird, während am Boden eine Schicht von dunkel gefärbtem Silberoxyd verbleibt. Diese Erscheinung beruht offenbar darauf, dass das reducirte Silber das Hydroperoxyd katalysirt und daher die Einwirkung desselben auf die tiefer liegenden Schichten des Silberoxyds verhindert.

Hieraus geht hervor, dass wenn man beim Eintragen des Hydroperoxyds schüttelt, oder noch besser, wenn man das Hydroperoxyd unter Umschütteln tropfenweise Zutreten lässt, mehr Silberoxyd reducirt werden muss. Ob alles Silberoxyd von einem Ueberschuss von Hydroperoxyd reducirt wird, muss davon abhängen, ob die Schicht metallischen Silbers, welche das Silberoxyd umkleidet, immer wieder entfernt wird. Geschieht dies durch mechanisches Verreiben, so sollte alles Silberoxyd reducirt werden. Alle diese Erwartungen werden nun auch bestätigt, wie folgende Versuche zeigen.

Zweiter Versuch.

Es wurden drei Parallelversuche angestellt:

I. Die äquivalente Menge Hydroperoxyd wurde auf einmal zu dem Silberoxyd zugegeben.

II. Die äquivalente Menge Hydroperoxyd wurde allmählich unter Umschwenken zugefügt.

III. Ein Aequivalent Hydroperoxyd wurde mit $\frac{1}{5}$ Aequivalent Silberoxyd genau wie bei II. zusammengebracht.

In allen drei Fällen wurde die Gasentwicklung durch 20 Minuten langes Schütteln zu Ende geführt.

	I	II	III
O-Gehalt des H_2O_2	124.7	124.7	124.7
O-Gehalt des Ag_2O	125.1	125.1	25.0
Summe	249.8	249.8	149.7
Entwickelter O . . .	150.8	185.2	145.0
O aus dem Ag_2O . .	26.1	60.5	20.3

Hieraus ergibt sich also, dass bei dem dritten Versuch, bei welchem unter Umschwenken ein Ueberschuss von Hydroperoxyd zugesetzt wurde, nahezu aller Sauerstoff des Silberoxyds zur Oxydation des Hydroperoxyds verbraucht wurde, während dies beim ersten Versuch, bei welchem nur die äquivalente Menge angewandt und nicht umgeschüttelt wurde, nur zu $\frac{1}{5}$ der Fall war. Bei dem zweiten Versuch betrug trotzdem, dass nur die äquivalente Menge zugesetzt wurde, die Quantität des dem Silberoxyd entzogenen Sauerstoffs die Hälfte des darin enthaltenen, weil das Hydroperoxyd unter fortwährendem

Umschwenken und tropfenweise mit dem Silberoxyd in Berührung gebracht war.

Es ist dies ein eclatanter Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, dass die Wirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd durch die Gleichung



ausgedrückt, und nur durch den katalytischen Einfluss des metallischen Silbers durch Zerstörung eines Theil des Hydroperoxyds beeinflusst wird.

Um endlich noch den fast überflüssigen Beweis beizubringen, dass das Silberoxyd bei inniger Berührung mit Hydroperoxyd gänzlich reducirt wird, wurde noch folgender Versuch angestellt.

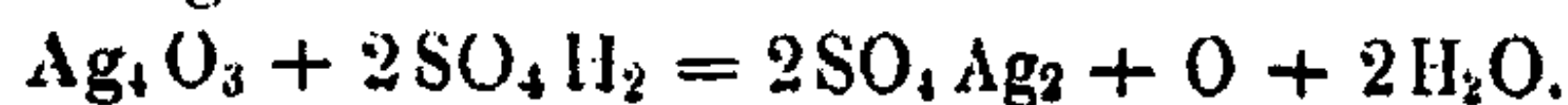
Dritter Versuch.

In einer mit Eis gekühlten Reibschale wurde 1 Mol.-Gew. Silberoxyd unter Verreiben mit 5 Mol.-Gew. Hydroperoxyd tropfenweise versetzt, der Niederschlag mit 10-procentiger Schwefelsäure ausgekocht und im Filtrat das Silber als Chlorsilber bestimmt. Gefunden ungelöstes Ag 0.4595 g, AgCl 0.0020 g. Das heisst, praktisch ist alles Silberoxyd reducirt worden.

Satz II der Thénard'schen Theorie: Wenn der Ueberschuss des Hydroperoxyds genügend ist, und keine mechanischen Hindernisse vorhanden sind, wird alles Silberoxyd zu metallischem Silber reducirt.

Durch den dritten Versuch in Verbindung mit der Beobachtung, dass die vom Silberoxyd abgegebene Menge Sauerstoff ganz von den äusseren Bedingungen abhängt, ist nun auch die Richtigkeit dieses zweiten Satzes der Thénard'schen Theorie bewiesen.

Das Silbersesquioxid Berthelot's. Reines, vollkommen ausgewaschenes Silberoxyd giebt nie die schwarzen Flocken, welche Berthelot, neben metallischem Silber, als das Einwirkungsproduct von Hydroperoxyd auf Silberoxyd betrachtet. Es bildet sich nur bei Gegenwart von Alkali. Nach Berthelot sollen diese schwarzen Flocken ein Silbersesquioxid sein, welches beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure nach folgender Gleichung in Sauerstoff und Silbersulfat zerlegt werden soll:



Vierter Versuch.

Um die Richtigkeit dieser Angabe zu prüfen, stellten wir uns genau nach Berthelot's Vorschrift durch Zusatz von Natronlauge zu einem Gemisch von Silbernitrat und Hydroperoxyd, in welchem Silberoxyd und Hydroperoxyd im Verhältniss 1:5 standen, den schwarzen Niederschlag dar, wuschen denselben mit ausgekochtem,

auf 0° abgekühlten Wasser aus und brachten denselben in den Gasentwicklungsapparat. Dieser wurde darauf ganz mit kalter, vorher ausgekochter Schwefelsäure 1:5 gefüllt und zum Kochen erhitzt. Angewandt wurden 7.33 g Silbernitrat und 508 ccm Hydroperoxyd von 0.721 pCt. Gehalt. Erhalten wurden an Gas 1.55 ccm, während nach Berthelot sich 80.35 ccm Sauerstoff hätten entwickeln müssen. Die erhaltene Gasmenge bestand aus 0.5 ccm Sauerstoff, 0.4 ccm Kohlensäure und 0.65 ccm Stickstoff. Praktisch hat sich also gar kein Sauerstoff entwickelt.

Das Resultat dieser Untersuchung ist demnach, dass die Angaben Thénard's über die Einwirkung von Silberoxyd auf Hydroperoxyd vollständig bestätigt wurden, während unsere Versuche weder in bezug auf das Volumen des entwickelten Sauerstoffs, noch in bezug auf die Bildung eines Silbersesquioxids mit den Beobachtungen Berthelot's in Einklang zu bringen waren.

117. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die salpetrige Säure.

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 9. März 1901.)

Bei dem Studium des Verhaltens des Aethylhydroperoxyds machten wir die auffällige Beobachtung, dass dasselbe mit Aethylnitrit augenblicklich Aethylnitrat liefert, während Aethylnitrit mit Hydroperoxyd in Alkohol und Salpetersäure zerfällt. Wir wurden dadurch zu einigen Versuchen über das Verhalten der salpetrigen Säure veranlasst, welche wir im Folgenden zusammenstellen.

I. Esterification der salpetrigen Säure.

Es ist allgemein bekannt, dass die salpetrige Säure sich sehr leicht esterificiren lässt, dagegen scheint noch nicht betont worden zu sein, dass die Esterification auch in verdünnter, wässriger Lösung so schnell wie eine Salzbildung erfolgt. Am auffallendsten ist das beim Benzylalkohol. Trägt man in die angesäuerte, wässrige Lösung dieses Alkohols Natriumnitrit ein, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich durch Abscheidung von Benzylnitrit. Da über diesen Körper nur Angaben von Hollemann vorliegen, die nicht zutreffend sind, haben wir ihn analysirt und seine Eigenschaften festgestellt.

Benzylnitrit.

Zur Darstellung desselben wurden 10 g Benzylalkohol mit 60 ccm Wasser und 25 g 30-procentiger Schwefelsäure gemischt und unter

Kühlung im Kältegemisch mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit in 100 ccm Wasser tropfenweise versetzt. Das gebildete Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit Soda entsäuert, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum fractionirt. Unter 35 mm Druck ging fast Alles bei 80–83° über. Benzylalkohol siedet unter demselben Druck bei 115.5–116°, also etwa 38° höher. Es ist dies eine Differenz im Siedepunkt, welche z. B. auch derjenigen des Amylnitrits und des Amylalkohols, 98° und 132°, also 34°, entspricht. Das Benzylnitrit ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem spezifischen Nitritgeruch, ohne jede Reizwirkung auf Nasen- und Augenschleimhaut. Es zersetzt sich beim Aufbewahren sehr schnell. Schon nach 2 Tagen hatte sich die Flüssigkeit grün gefärbt, sie trübte sich dann durch Wasserabscheidung unter Entwicklung salpetriger Dämpfe. Hierbei entsteht in reichlicher Menge Benzaldehyd, der durch die Bisulfidverbindung nachgewiesen wurde. Ein Zusatz von Seignettesalz erhöht die Beständigkeit, wie auch bei den anderen Alkylnitriten.

Zur Analyse wurde die bei 80–81° übergegangene Fraction benutzt.

0.2848 g Sbst.: 0.6386 g CO₂, 0.1333 g H₂O. — 0.2506 g Sbst.: 22.5 ccm N (13°, 724 mm).

C₇H₇O₂N. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.
Gef. » 61.15, » 5.20, » 10.13.

Holleman¹⁾ hat durch Behandlung von Silbernitrit mit Benzylchlorid, neben Phenylnitromethan, eine Substanz erhalten, von der er angiebt, sie sei der Analyse nach reines Benzylnitrit. Dies kann aber unmöglich der Fall gewesen sein, da sein Präparat 55° höher siedet als das unsrige, also ungefähr 20° höher als Benzylalkohol, und die Augen stark reizende Dämpfe entwickelt. Was diese Substanz gewesen ist, bleibt dahingestellt, jedenfalls ist sie aber als Benzylnitrit aus der Literatur zu streichen.

II. Verseifung der Ester der salpetrigen Säure durch Mineralsäuren.

Aethyl- und Amyl-Nitrit werden bekanntlich durch Mineralsäuren äusserst leicht verseift, wovon man schon seit langer Zeit Anwendung zur Nitrosirung u. s. w. macht. Wir führen diese Thatsache hier nur der Vollständigkeit halber an. Wenn die bei der Verseifung entstehende salpetrige Säure durch Oxydation oder auf irgend eine andere Weise entfernt wird, erfolgt die Verseifung fast augenblicklich und vollständig.

¹⁾ Rec. 13, 401 [1894].

III. Verhalten der salpetrigen Säure gegen Hydroperoxyd.

Hydroperoxyd oxydiert die salpetrige Säure mit ähnlicher Leichtigkeit zu Salpetersäure wie saure Permanganatlösung. Da wir in der Literatur keine Angaben hierüber gefunden haben, stellten wir folgende Versuche an.

Eine Hydroperoxydlösung von 0.2 pCt. Gehalt wurde angesäuert und in einer Kohlensäureatmosphäre mit wechselnden Mengen einer 1-procentigen Natriumnitritlösung versetzt. Es zeigte sich dabei, dass bei Anwendung äquivalenter Mengen beide Substanzen vollständig verschwanden. In den anderen Fällen stimmte die Titration mit dem Gehalte an überschüssig zugesetztem Hydroperoxyd oder salpetriger Säure, welche qualitativ nachweisbar waren. Es ergibt sich daraus, dass die Reaction ganz glatt verläuft und gestatten würde, die salpetrige Säure mittelst Hydroperoxyd zu titriren.

IV. Einwirkung von Hydroperoxyd auf Alkylnitrite.

Alkylnitrite werden von Hydroperoxyd beinahe ebenso leicht angegriffen wie die salpetrige Säure. Wir hatten erwartet, dabei Alkylnitrate zu erhalten, und waren daher überrascht, als wir beobachteten, dass die Nitrite durch Oxydation in Salpetersäure und Alkohol zerfallen.

Versetzt man Aethylnitrit mit einer verdünnten Lösung von einem Molekül reinem, säurefreiem Hydroperoxyd, so löst sich beim Schütteln Alles in wenigen Augenblicken unter Erwärmung auf, während das Hydroperoxyd vollständig verschwindet. Aus der Flüssigkeit, welche aus 5 g Aethylnitrit erhalten worden war, konnten durch wiederholtes Fractioniren 1.1 g Aethylalkohol vom Siedepunkt 76—77° bei 711 mm Barometerdruck gewonnen werden. Neben Alkohol hatte sich etwas Acetaldehyd gebildet, welcher qualitativ nachgewiesen wurde. Schüttelt man Amylnitrit mit der 1½ Molekülen entsprechenden Menge von reinem Hydroperoxyd, so ist nach viertelstündigem Schütteln auf der Maschine alles Hydroperoxyd verschwunden. Durch fractionirte Destillation der abgehobenen, farblosen Oelschicht wurde der gebildete Amylalkohol isolirt. 5 g Amylnitrit lieferten 2.6 g Amylalkohol vom Siedepunkt 125—131°. Auch hier rührt der etwas zu niedrig gefundene Siedepunkt des Alkohols von einem kleinen Gehalt an Valeraldehyd her.

V. Aethylhydroperoxyd und salpetrige Säure.

50 g 10-procentiges, alkoholfreies Aethylhydroperoxyd wurden mit 25 g 30-procentiger Schwefelsäure vermischt und unter Eiskühlung 56 g 10-procentige Natriumnitritlösung, einem Molekül entsprechend, zugetropft. Es bildet sich momentan ein schweres Oel, welches nach dem Sättigen der Flüssigkeit mit Ammoniumsulfat auf die

Oberfläche trat und nach dem Abheben mit Soda gewaschen wurde. Nach dem Trocknen ging die Flüssigkeit bei 84.5–86.5° unter 725 mm Druck über und erwies sich als identisch mit Aethylnitrat. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie.

VI. Aethylhydroperoxyd und Aethylnitrit.

11.5 g 14.3-procentiges, alkoholfreies Aethylhydroperoxyd wurden mit einem kleinen Ueberschuss von Aethylnitrit geschüttelt. In ganz kurzer Zeit hatte sich ein schweres Oel gebildet, welches bei der Destillation bei 85–86° unter 724 mm Druck übergang und alle Eigenschaften des Aethylnitrats besass.

VII. Aethylhydroperoxyd und Amylnitrit.

30 g 12-procentiges Aethylhydroperoxyd wurden unter Kühlung mit 5 g Amylnitrit behandelt. Nach etwa 1/2-stündigem Schütteln war das Oel farblos geworden und wirkte nicht mehr auf angesäuerte Jodkaliumlösung ein. Nach dem Aufnehmen in wenig Aether, Waschen mit verdünnter Natronlauge und Trocknen mit Kaliumcarbonat wurde das Product mehrmals systematisch fractionirt mit folgendem Resultat:

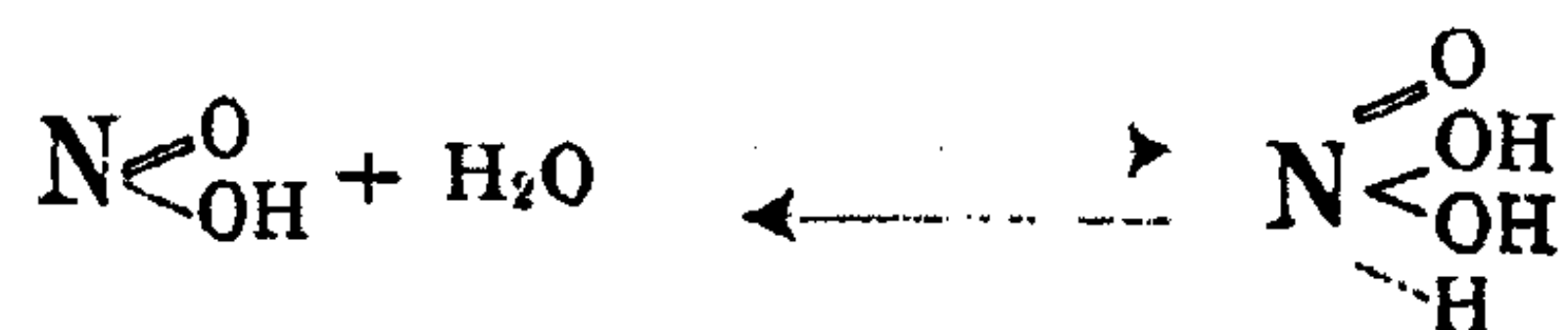
1. Fraction vom Sdp. 85–90°	1.4 g
2. „ „ „ 90–105°	0.5 „
3. „ „ „ 105–127°	0.7 „
4. „ „ „ 126–132°	1.15 „

Die Fraction vom Sdp. 85–90° war ein schweres, mit weisser Flamme brennendes Oel, Eigenschaften, die dem Aethylnitrat zukommen; die Fraction vom Sdp. 126–132° bestand aus nahezu reinem Amylalkohol.

Amylnitrat (Sdp. 147–148°) liess sich unter den Reactionproducten nicht auffinden.

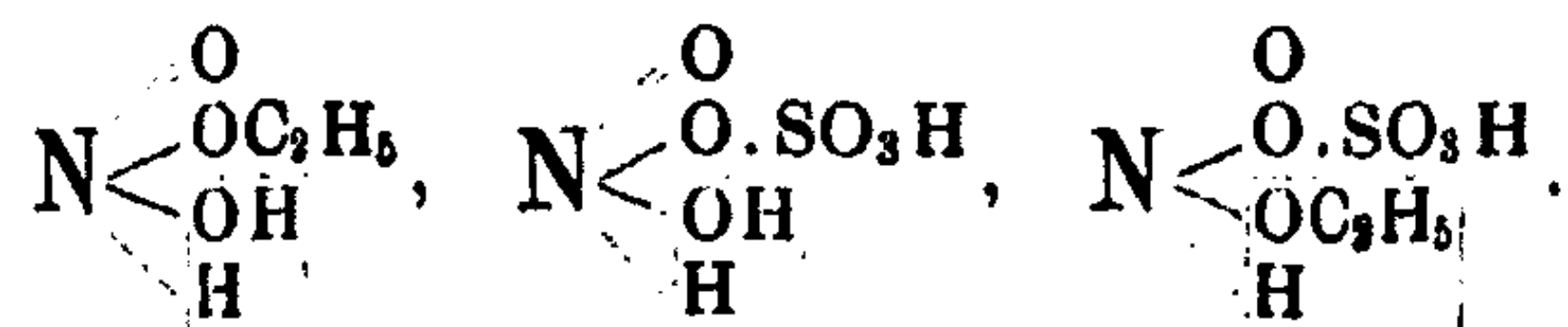
Theoretisches.

Die im Obigen geschilderten, eigenthümlichen Reactionen lassen sich alle von einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte aus erklären, wenn man annimmt, dass die salpetrige Säure Wasser oder Derivate des Wassers addiren kann unter Bildung eines Hydrates, das in seiner Zusammensetzung der phosphorigen Säure entspricht, und dass dieses Hydrat wieder Wasser oder Alkohol abspaltet unter Rückbildung der salpetrigen Säure oder eines Derivates derselben.



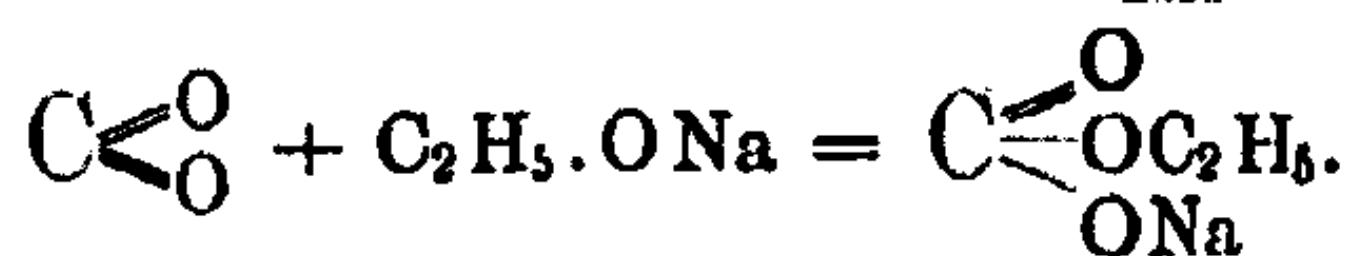
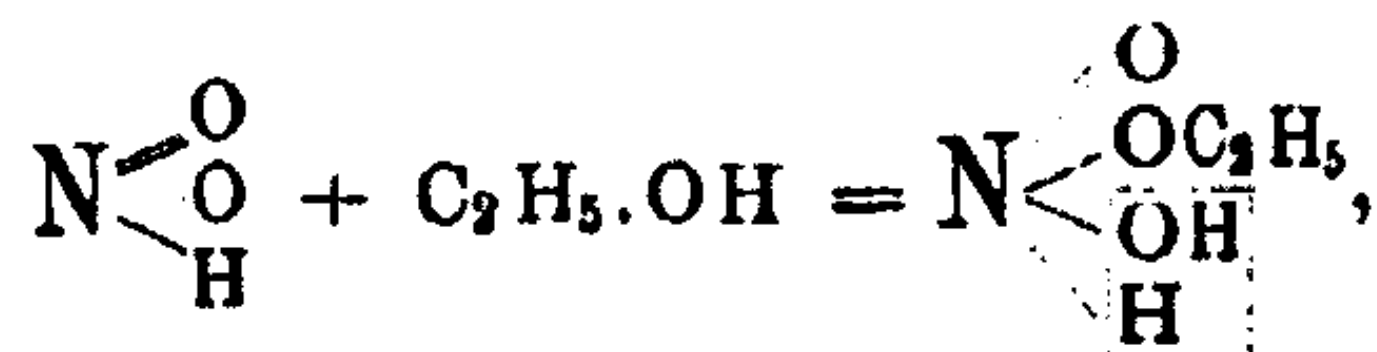
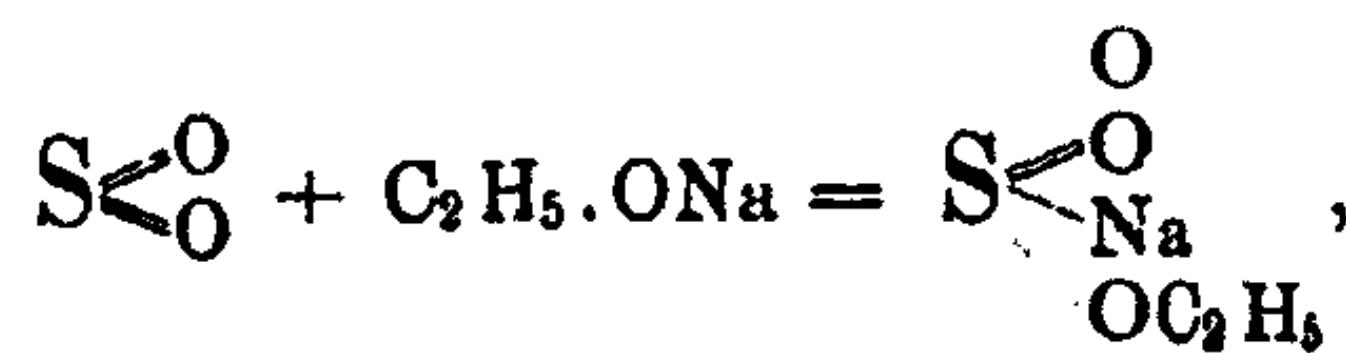
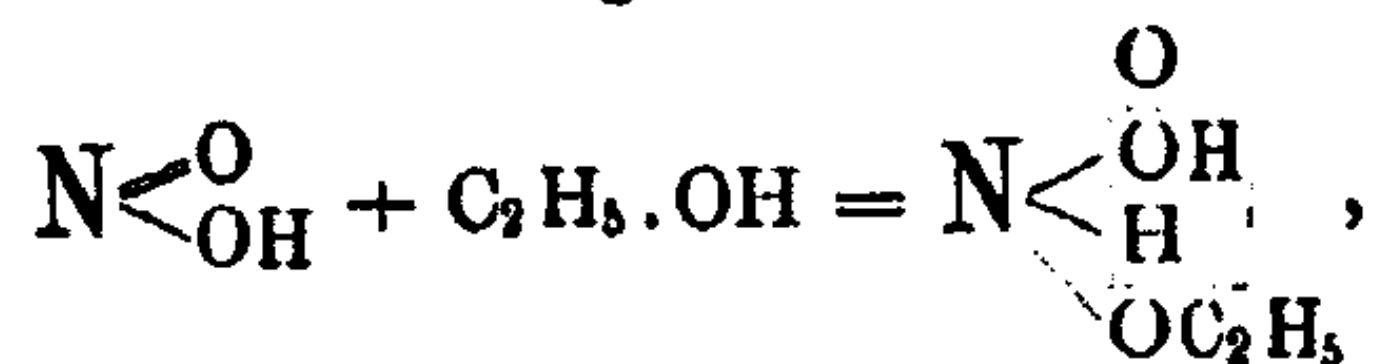
Die Hydroxyle dieser labilen Säure können ersetzt sein durch Alkoxyl oder die negativen Ionen von Säuren, zu denen die Hydro-

peroxyde zu rechnen sind. Die Combinationen, welche in Betracht kommen sind folgende:

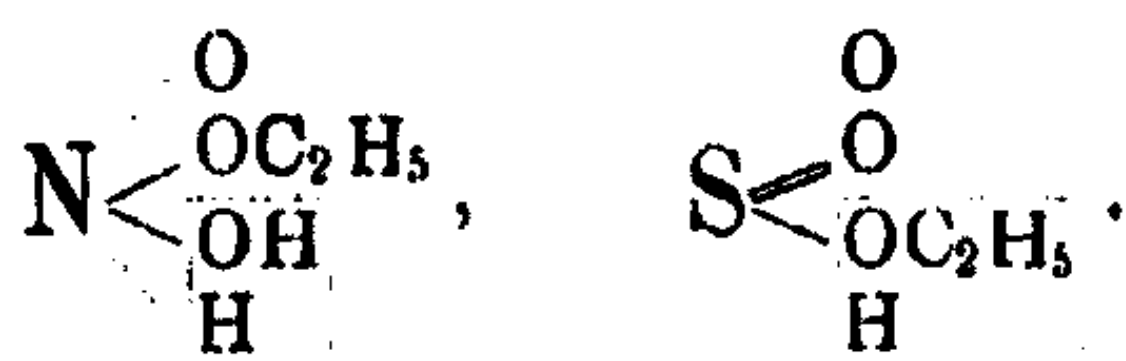


Es gilt nun die Regel, dass wenn Alkoxy und Hydroxyl concurriren, Letzteres als Wasser austritt, und zweitens, dass, wenn ein negatives Ion am Stickstoff sitzt, dieses nicht abgespalten wird, sondern Hydroxyl oder Alkoxy in Form von Wasser oder Alkohol, wie in obigen Formeln angedeutet ist.

I. Die leichte Esterificirbarkeit der salpetrigen Säure erklärt sich dadurch, dass sie auf einem Additionsvorgang beruht, welcher momentan stattfinden kann. Die Esterificirung dieser Säure entspricht, wenn man die gewöhnliche Formel der salpetrigen Säure zu Grunde legt, der Bildung von Natriumäthylsulfid aus Schwefeldioxyd und Natriumäthylat, dagegen der Bildung von Aethylcarbonat, wenn man von der tautomeren Formel ausgeht.

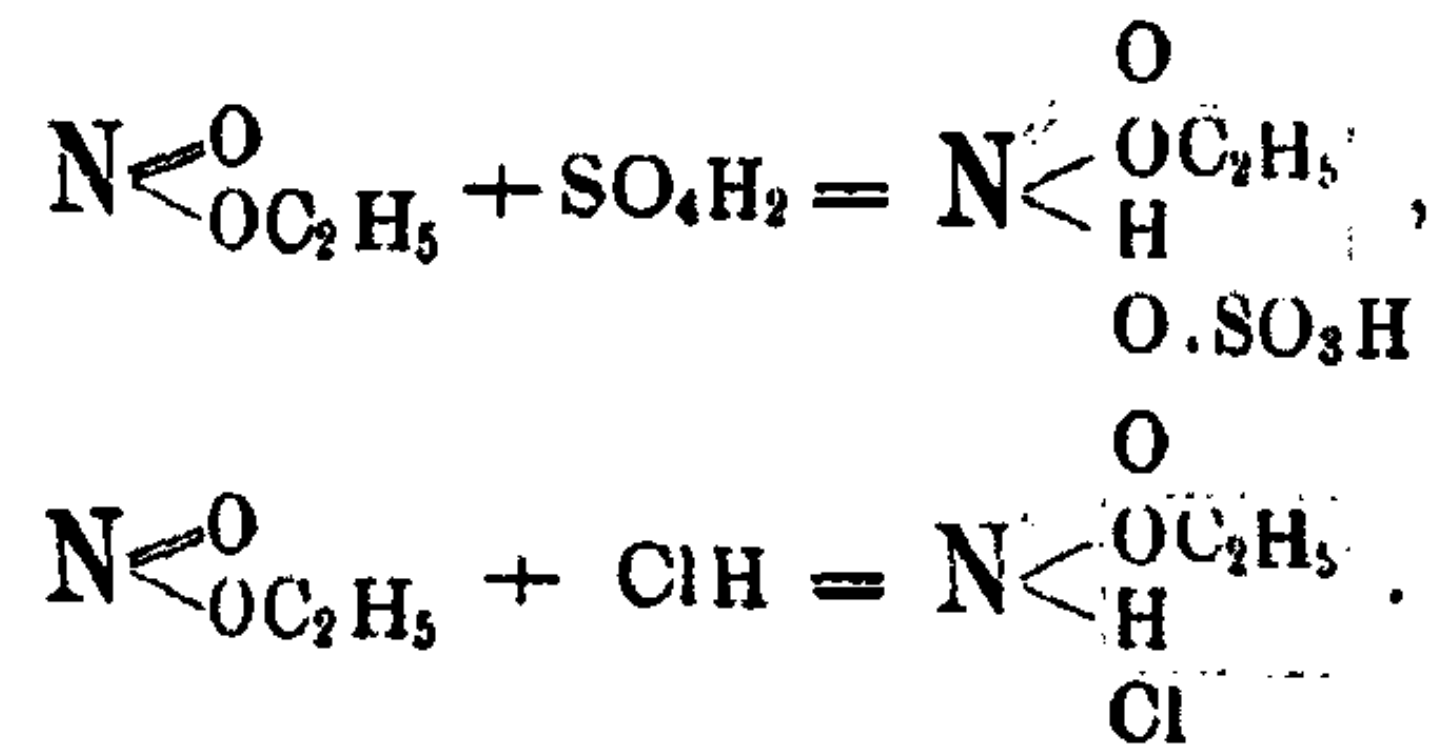


Der Grund, weshalb die salpetrige Säure einen Ester, Schwefeldioxyd dagegen eine unbeständige Estersäure liefert, liegt einfach in der unpaaren Werthigkeit des Stickstoffs, wie man aus folgender Zusammenstellung sieht:



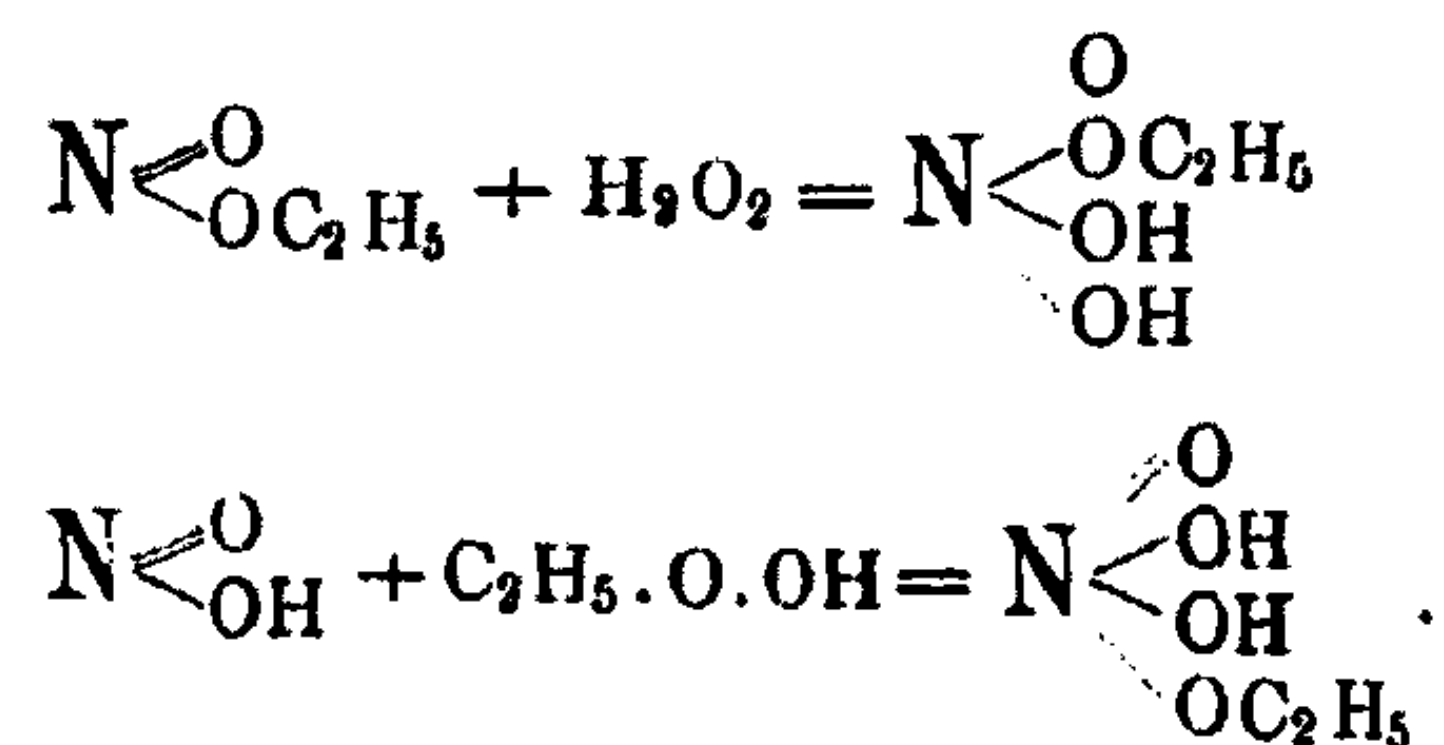
II. Der Grund der leichten Verseifbarkeit der Ester der salpetrigen Säure durch Mineralsäuren ist in der Bildung additioneller Verbindungen zu suchen, die nach der oben aufgeführten Regel so zerfallen, dass der Säurerest mit dem Stickstoff in Verbindung bleibt.

Aethylnitrit und verdünnte Schwefelsäure geben eine additionelle Verbindung, welche in Alkohol und Bleikammerkrystalle zerfallen. Letztere werden von Wasser hydrolysiert, und die entstandene salpetrige Säure giebt mit Alkohol wieder Aethylnitrit, wenn Erstere nicht durch Oxydation, Bildung von Diazosalzen, oder auf irgend eine andere Weise beseitigt wird. Ebenso verhält sich Chlorwasserstoff, der mit Aethylnitrit eine additionelle Verbindung giebt, die in Nitrosochlorid und Alkohol zerfällt.



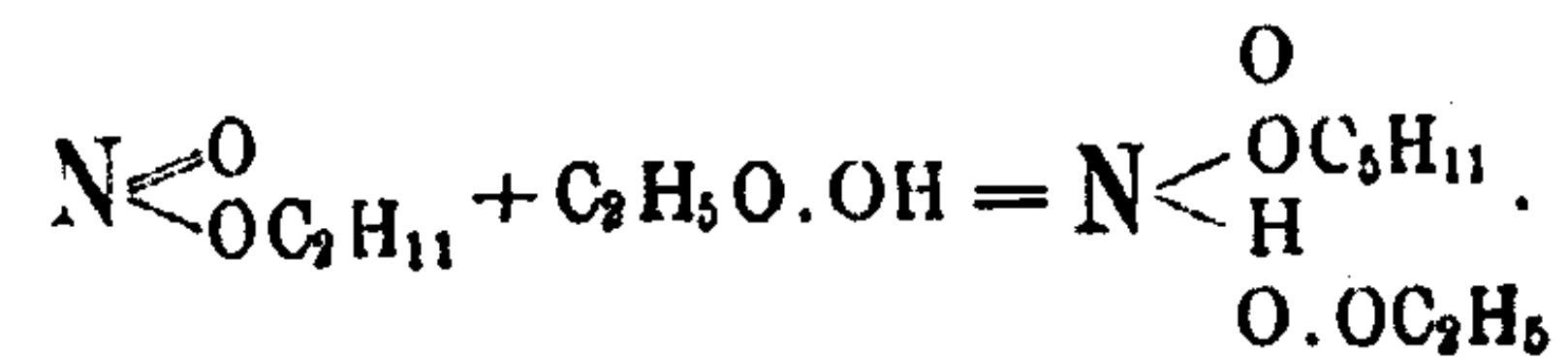
Die Einwirkung der Hydroperoxyde auf die salpetrige Säure und ihre Ester.

Salpetrige Säure und ihre Ester werden durch Hydroperoxyde in Salpetersäure oder Alkylnitrate übergeführt. Man könnte geneigt sein, diese Reactionen einer directen Oxydationswirkung der Hydroperoxyde zuzuschreiben, es ist aber leicht zu zeigen, dass dies unzulässig ist. Aethylnitrit und Hydroperoxyd geben Salpetersäure und Alkohol, das dieselben Elemente enthaltende Substanzenpaar — salpetrige Säure und Aethylhydroperoxyd — dagegen Aethylnitrat und Wasser. Wenn die Hydroperoxyde oxydirend wirken würden, so müsste sich das Band, welches in ihnen die beiden Sauerstoffatome zusammenhält, lösen unter Bildung der additionellen Verbindungen:



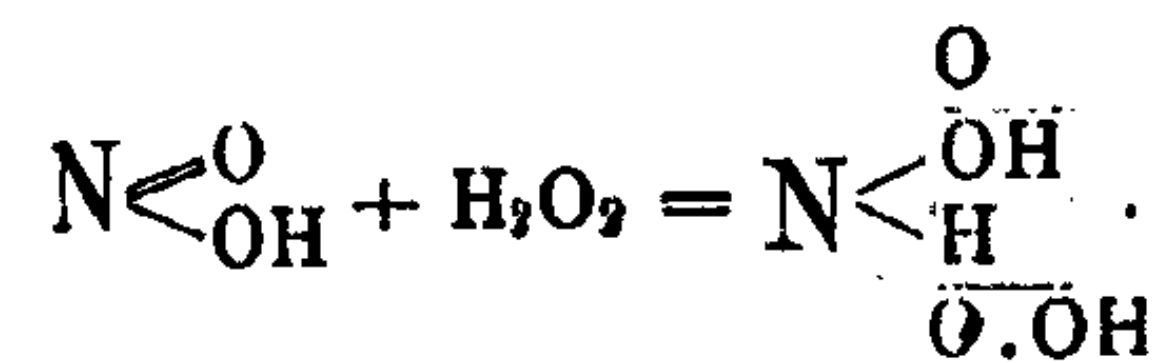
Da diese beiden additionellen Verbindungen nun aber identisch sind, kann das erste Stadium der Einwirkung der Hydroperoxyde nicht in einer Oxydation bestehen, sondern muss auf der Anlagerung der Ionen, einerseits H und andererseits O₂H oder O₂C₂H₅ beruhen. Diese negativen Ionen verhalten sich offenbar wie die Ionen der Schwefelsäure und des Chlorwasserstoffs, es kann daher nicht auf-

fallen, dass sie am Stickstoff verbleiben, während Wasser oder Alkohol abgespalten wird. Die Folge davon ist endlich die Bildung von Nitrosopersäure oder von ihrem Ester, die sich schliesslich freiwillig in Salpetersäure resp. Aethylnitrat umlagern. Zur Beseitigung der letzten Zweifel an der Richtigkeit dieser Anschauung wurde Amylnitrit mit Aethylhydroperoxyd behandelt. Beruht die Wirkung des Letzteren auf einer Oxydation, so mussten Amylnitrat und Alkohol gebildet werden, findet aber eine additionelle Verbindung statt, in welcher der negative Rest aus $\text{O} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ besteht, so kann nur Amylalkohol abgespalten und Aethylnitrat erzeugt werden. Der Versuch hat das letztere Resultat ergeben.



Im Folgenden sollen nun die einzelnen, von uns angestellten Versuche über die Einwirkung der Hydroperoxyde auf salpetrige Säure und ihre Ester von diesem Gesichtspunkt aus besprochen werden.

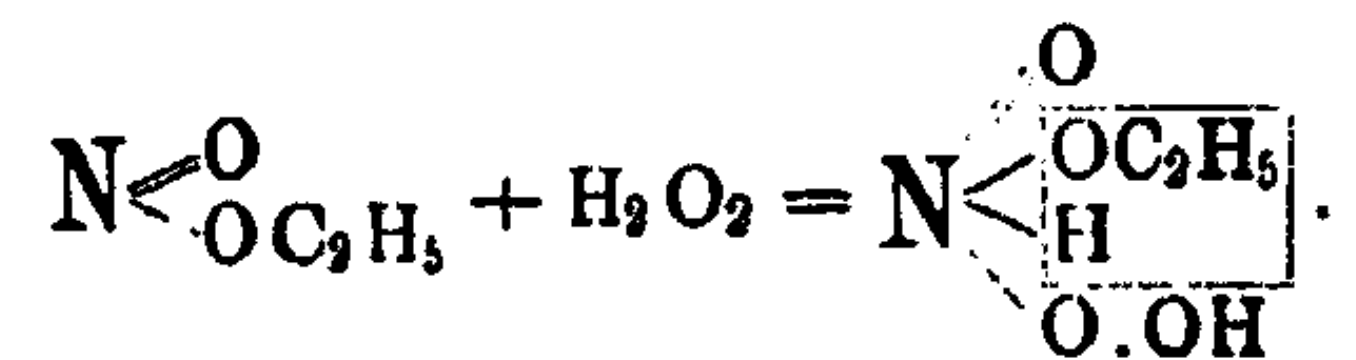
III. Salpetrige Säure wird von Hydroperoxyd augenblicklich zu Salpetersäure oxydirt. Der Vorgang ist nach Obigem folgendermassen aufzufassen:



Die additionelle Verbindung zerfällt in Wasser und Nitrosopersäure, welche sich augenblicklich zu Salpetersäure umlagert.

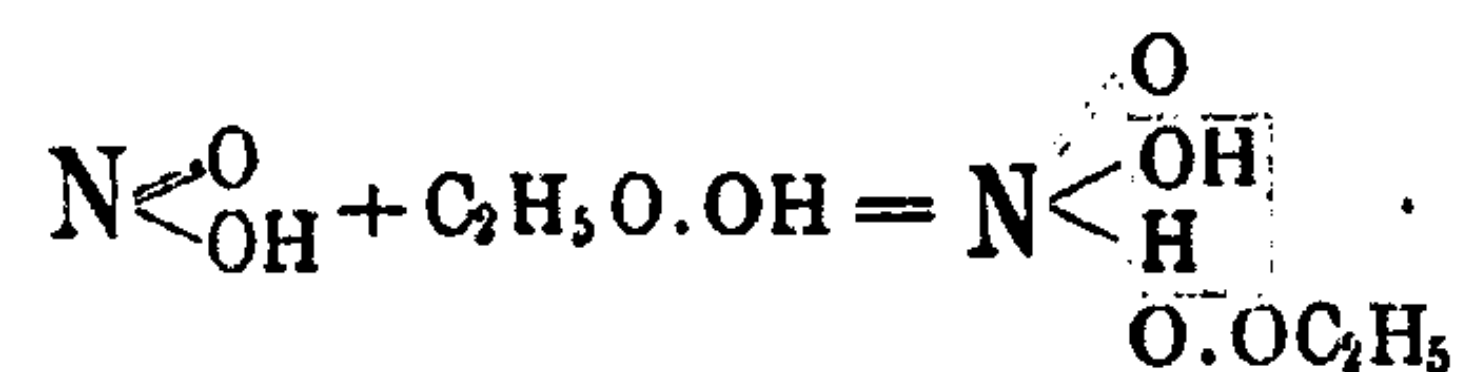
IV. Alkylnitrite werden von Hydroperoxyd zu Salpetersäure und Alkohol oxydirt.

Die additionelle Verbindung zerfällt, der Theorie gemäss, in Alkohol und Nitrosopersäure. Letztere lagert sich zu Salpetersäure um:

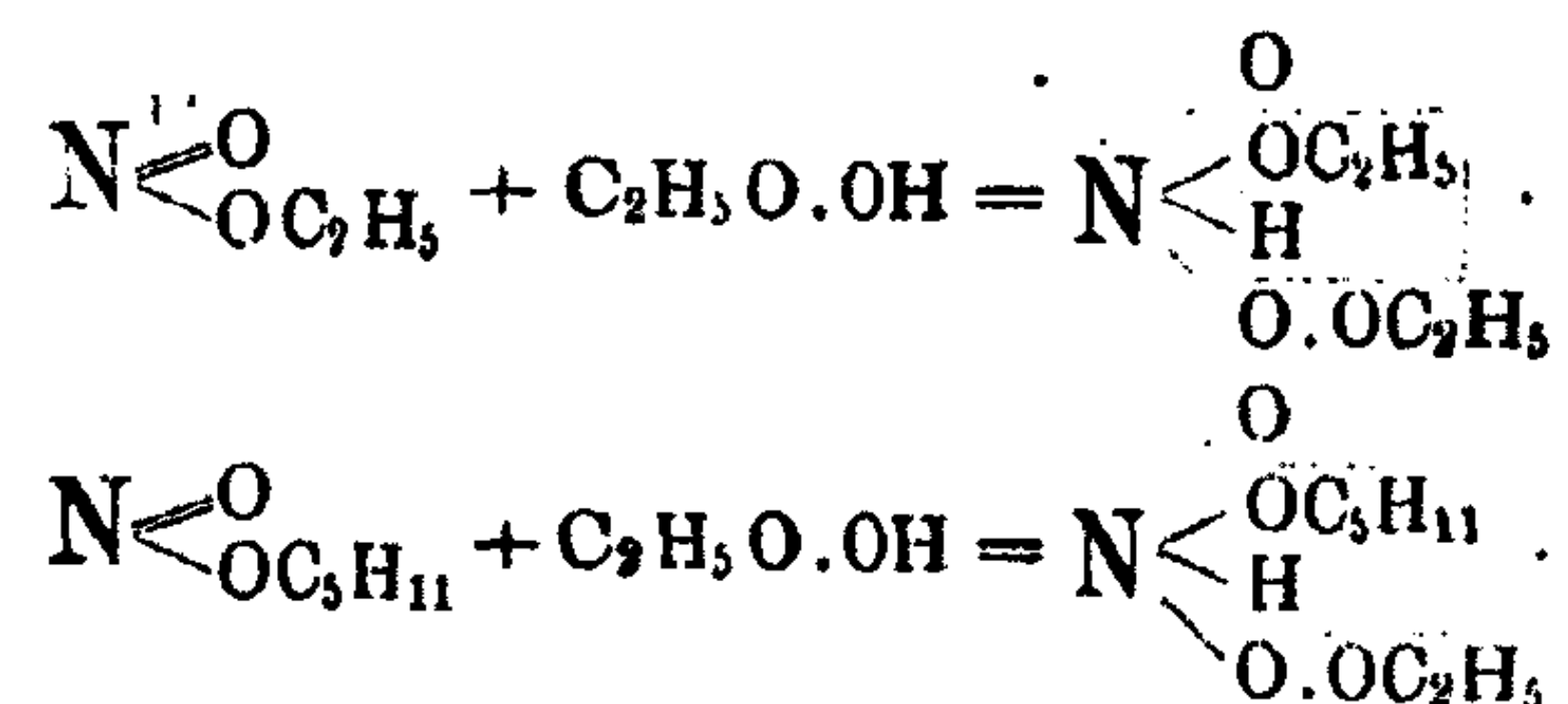


V. Salpetrige Säure giebt mit Aethylhydroperoxyd augenblicklich Aethylnitrat.

Die additionelle Verbindung zerfällt in Wasser und den Ester der Nitrosopersäure, der sich zu Aethylnitrat umlagert.



VI und VII. Aethylnitrit und Amylnitrit geben mit Aethylhydroperoxyd Aethylnitrat und Aethyl- resp. Amyl-Alkohol.



118. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber Persäuren und Peroxydsäuren zweibasischer organischer Säuren.

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

(Eingegangen am 9. März 1901.)

Im Folgenden theilen wir einige Beobachtungen mit, die zur Ergänzung unserer früheren Publicationen¹⁾ dienen sollen.

Brodie hat schon die Bildung von Monopersäuren zweibasischer organischer Säuren beobachtet und namentlich das Baryumsalz der Camphermonopersäure untersucht. v. Pechmann und Vanino²⁾ haben ferner durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumperoxydhydrat ein Phtalylsuperoxyd dargestellt, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich war.

Vanino und Edmund Thiele³⁾ haben dann nach derselben Methode ähnliche Superoxyde aus Bernsteinsäure und Fumarsäure erhalten. Ueber die Natur dieser Verbindungen lässt sich nichts bestimmtes sagen, da die Molekulargewichtsbestimmung wegen der Schwerlöslichkeit derselben unmöglich war. Jedenfalls spricht die Schwerlöslichkeit des Succinylperoxyds aber für eine complicirtere Structur derselben. Mit Alkalien behandelt, liefert das Phtalperoxyd von v. Pechmann und Vanino Phtalmonopersäure, was aber auch keinen Aufschluss über die Molekulargrösse dieser Verbindung giebt.

In der vorliegenden Abhandlung sind nun folgende Abkömmlinge des Hydroperoxydes beschrieben: Phtalmonopersäure, Peroxydphthalensäure und deren Ester, sowie Terephtaldipersäure. Der Aether der Letzteren ist in der Abhandlung über Aethylhydroperoxyd (S. 746) beschrieben, weil derselbe für die Charakteristik desselben wichtig ist.

¹⁾ Diese Berichte 33, 858, 1569, 2479 [1900].

²⁾ Diese Berichte 27, 1510 [1894].

³⁾ Diese Berichte 29, 1724 [1896].

Phtalmonopersäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO.O.OH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$.

Brodie¹⁾ hat die Monopersäuren zweibasischer Säuren durch die Behandlung von Anhydriden mit Baryumperoxydhydrat dargestellt. Er wandte Bernsteinsäureanhydrid und Camphersäureanhydrid an und erhielt aus dem Letzteren ein Baryumsalz der Camphermonopersäure, welches bei der Analyse stimmende Zahlen lieferte.

Wir fanden, dass das Phtalsäureanhydrid mit Leichtigkeit eine Monopersäure giebt, welche sich durch verhältnissmässige Beständigkeit auszeichnet, sodass wir im Stande waren, die Eigenschaften derselben im freien Zustand festzustellen, was bisher bei einer von einer zweibasischen Säure abgeleiteten Monopersäure noch nicht geschehen ist.

Wenn man Phtalsäureanhydrid mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung schüttelt, so werden gleichzeitig die Salze der Monopersäure und der Peroxydphthalsäure gebildet. Da Letztere viel schwerer löslich ist, kann man sie mit Säuren ausfällen und die Monopersäure aus dem Filtrat ausäthern. Hierbei ist zu bemerken, dass während des Schüttelns mit der alkalischen Lösung ein Theil der Peroxydphthalsäure in Phtalsäure und Phtalmonopersäure gespalten wird, sodass die Letztere mit Phtalsäure verunreinigt wird. Da die Bildung der Peroxydphthalsäure um so mehr zurücktritt, je mehr Hydroperoxyd man anwendet, so wird die Phtalmonopersäure um so reiner, d. h. freier von Phtalsäure, je grösser dieser Ueberschuss ist.

50 ccm Hydroxyd von 2.3 pCt., entsprechend 5 Molekülen, wurden mit 3.7 ccm Natronlauge von 20 pCt., entsprechend 2 Molekülen, versetzt und unter guter Eiskühlung mit 1 g fein gepulvertem Phtalsäureanhydrid geschüttelt. Als nach einer Minute beinahe Alles gelöst war, wurde die Flüssigkeit in theilweise gefrorene verdünnte Schwefelsäure eingegossen, durch Filtriren über Glaswolle von einer geringen Menge Phtalsäureanhydrid befreit und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit concentrirter Ammoniumsulfatlösung von Hydroperoxyd befreit und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vacuum in einem trocknen Kohlen säurestrom eingedampft. Es hinterbleibt die Phtalmonopersäure hierbei als Syrup, der in concentrisch gruppirten Nadeln erstarrt. Die verriebene und getrocknete Substanz wurde direct analysirt. Aus der Bestimmung des activen Sauerstoffes ergab sich, dass die Säure noch etwa 9 pCt. Phtalsäure enthält, es war aber nicht möglich, sie davon zu befreien.

0.3167 g Sbst.: 0.6144 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.2275 g Sbst.: brauchten 22.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung.

¹⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 3, 217 [1864].

$C_8H_6O_5$. Ber. C 52.75, H 3.30, act. O 8.79.
Gef. » 52.91, » 3.52, » » 8.02.

Die Phtalmonopersäure ist leicht löslich in Wasser, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Chloroform und Benzol. Sie riecht nach Chlorkalk, erweicht bei ungefähr 110° unter Gasentwicklung und erstarrt dann gleich wieder zu Phtalsäure, welche bei 184° wieder schmilzt. Die Säure verhält sich ganz wie Benzopersäure, macht aus Jodwasserstoff augenblicklich Jod frei, giebt mit Anilinwasser Nitrosobenzol und wirkt weder auf Chromsäure noch auf Titanschwefelsäure ein. Beim Kochen mit Wasser wird sie in Phtalsäure und Hydroperoxyd gespalten, ebenso beim Behandeln mit überschüssigem Alkali, jedoch weniger leicht als Benzopersäure. Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Phtalsäureanhydrid giebt sie in reichlicher Ausbeute Peroxydphthalsäure.

Phtalmonopersäure erhält man auch aus dem von v. Pechmann und Vanino beschriebenen Phtalperoxyd beim Verseifen mit der berechneten Menge eiskalter Natronlauge.



Die auf die angegebene Weise mit ganz reinem Hydroperoxyd dargestellte Säure wurde nach dem Fällen getrocknet und direct analysirt, weil sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit und leichten Verseifbarkeit sich nicht umkrystallisiren lässt.

Zur Darstellung wurden 60 ccm reines Hydroperoxyd von 2.3 pCt. Gehalt mit 30 ccm 10-procentiger Natronlauge und 9 g fein gepulvertem Phtalsäureanhydrid unter guter Eiskühlung geschüttelt. Als nach 1 bis 2 Minuten beinahe Alles gelöst war, wurde in gut gekühlte, verdünnte Schwefelsäure hineinflütrt und das abgeschiedene Krystallpulver abgesaugt, gewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.2557 g Sbst.: 0.5436 g CO_2 , 0.0732 g H_2O . — 0.2190 g Sbst.: 0.4657 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.1965 g Sbst. brauchten 11.8 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung. — 0.2390 g Sbst. brauchten 14.4 ccm $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfatlösung.

$C_{18}H_{10}O_8$: Ber. C 58.18, H 3.03, act. O 4.85.
Gef. » 57.98, 58.00, » 3.18, 3.16, » » 4.80, 4.82.

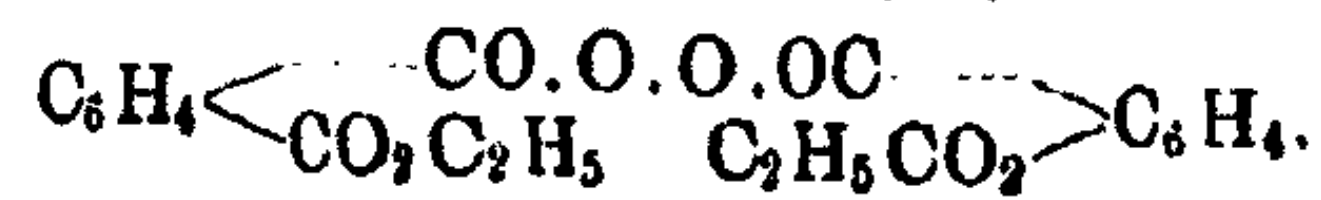
Da die letztere Sauerstoffbestimmung einige Tage später ausgeführt wurde, ergiebt sich, dass die Substanz beim Aufbewahren ganz beständig ist.

Die Peroxydphthalsäure entspricht der gewöhnlichen Uberschwefelsäure, ebenso wie die Phtalmonopersäure der Caro'schen Säure.

Die Peroxydphthalsäure ist sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Aus concentrirten Lösungen in Natriumbicarbonat wird sie amorph, aus verdünnten Lösungen in Nadelchen gefällt. Sie schmilzt

bei 156° unter Gasentwicklung und verpufft beim Ueberhitzen. In alkalischer Lösung, z. B. beim Stehenlassen der Lösung in Bicarbonat, wird sie schon nach ganz kurzer Zeit in Phtalsäure und Phtalmonopersäure gespalten. Sie ist also gegen Alkalien viel weniger beständig als die Peroxydsulfosäure; dasselbe Verhältniss zeigt sich auch gegenüber angesäuerter Jodkaliumlösung.

Diäthylester der Peroxydphthalsäure,



Zur Darstellung dieser Substanz diente das Chlorid der Aethylphthalsäure von Zelinsky¹⁾. Die nach seiner Methode erhaltene Benzollösung des Chlorids wurde nach dem Abgiessen von der phosphorigen Säure direct mit einer alkalischen Hydroperoxydlösung durchgeschüttelt unter möglichster Vermeidung von Erwärmung. Dann wurde das Benzol im Vacuum abgedunstet und der hinterbleibende, nur zum Theil krystallisirende Syrup mit soviel Natronlauge verrieben, dass sich alle nicht krystallisirenden Substanzen lösten. Die ungelösten Krystalle wurden mit Aether aufgenommen und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Man erhält die Substanz so in schiefwinkligen Blättern vom Schmp. 58—59°. Zur Bestimmung des activen Sauerstoffs wurde die Substanz mit einer mit Eisessig versetzten, angesäuerten Jodkaliumlösung so lange geschüttelt, bis sich Alles gelöst hatte und das abgeschiedene Jod durch Titration mit Thiosulfatlösung bestimmt. Gleichzeitig wurde ein blinder Versuch angestellt.

0.2405 g Sbst.: 0.5417 g CO₂, 0.1044 g H₂O. — 0.1520 g Sbst. brauchten 7.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfatlösung.

C₂₀H₁₈O₈. Ber. C 62.18, H 4.66, act. O 4.15.
Gef. » 61.43, » 4.82, » » 4.18.

Die kleine Differenz im Kohlenstoffgehalt erklärt sich dadurch, dass die Substanz noch eine Spur Chlor enthielt.

Molekulargewichtsbestimmung: Angewandtes Benzol: 19.08 g. — Constante des Benzols, durch einen Vorversuch mit reinem Naphtalin ermittelt, 32.6. — Sbst.: 0.1812 g; Gefrierpunktserniedrigung 0.146°. — Sbst.: 0.3689 g; Gefrierpunktserniedrigung 0.282°.

C₂₀H₁₈O₈. Ber. M 386.0. Gef. M 342.3, 360.6.

Die Substanz ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser, Ligroin und kaltem Methylalkohol. Sie ist ausserordentlich beständig und lässt sich ohne Veränderung aufbewahren, ebenso wie das analog constituirte Benzoperoxyd.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1010 [1887].

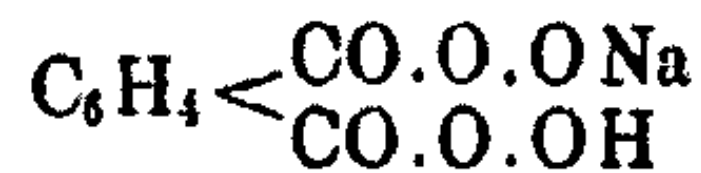
Terephthaldipersäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO.O.OH} \\ \text{CO.O.OH} \end{matrix}$

Zur Darstellung dieser Säure wurde eine Lösung von 2 g reinem Terephthalsäurechlorid in Aether mit einer Mischung von 27 ccm 3.2-procentigem Hydroperoxyd und 8.5 ccm 15-procentiger Natronlauge unter Eiskühlung kurze Zeit geschüttelt, bis das Chlorid verschwunden war. Man erhält eine von auskrystallisiertem Salz erfüllte Flüssigkeit. Da auf Zusatz von Wasser der grösste Theil des ausgeschiedenen Salzes sich auflöst, so besteht Letzteres wahrscheinlich aus dem Dinatriumsalz der Terephthaldipersäure. Durch Sättigen der Flüssigkeit mit Kohlensäure verwandelt sich dasselbe vollständig in das sehr schwerlösliche Mononatriumsalz, welches durch Absaugen und Waschen von etwa gebildetem terephthalsäuren Natrium getrennt werden kann. Zur weiteren Reinigung wurde das Mononatriumsalz in der eben nöthigen Menge verdünnter Natronlauge gelöst und durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Man erhält es so in sechsseitigen Blättern, die nach dem Trocknen im Vacuum analysirt wurden. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

0.2285 g Sbst.: 0.3629 g CO_2 , 0.0510 g H_2O . — 0.1197 g Sbst.: 0.0386 g SO_4Na_2 . — 0.1367 g Sbst. brauchten 24.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfatlösung.

$C_8H_5O_6Na$. Ber. C 43.64, H 2.27, Na 10.45, act. O 14.55.
Gef. » 43.31, » 2.48, » 10.45, » » 14.07.

Die schwach saure Natur der Persäuren macht es erklärlich, dass die Dinatriumverbindung der Dipersäure schon durch Kohlensäure in das saure Salz



verwandelt wird. Das Salz ist sehr schwer löslich. 1 g Substanz löst sich etwa in einem halben Liter Wasser von 18° auf, wie durch jodometrische Titration der durch Schütteln des Salzes mit einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser und Abfiltriren vom Ungelösten erhaltenen Flüssigkeit ermittelt wurde. Es explodirt beim Schlagen und Erhitzen ziemlich heftig. Gegen Lakmus reagirt das Salz neutral. Von wenig verdünnter Natronlauge wird es unter Bildung des Dinatriumsalzes leicht gelöst, Letzteres wird durch einen Ueberschuss an Natronlauge in Krystallblättchen gefällt. Die concentrirte Lösung des sauren Natriumsalzes giebt mit Metallsalzen folgende Reactionen: Mit Chlorbaryum eine pulverige, amorphe Fällung, die nach einigen Augenblicken krystallinisch wird, mit Chlorcalcium nach einiger Zeit ein aus rhombischen Täfelchen bestehendes Krystallpulver, mit Bleinitrat eine weisse, kleistrige Fällung, mit Zinksulfat ein weisses, mit Kupfersulfat ein hellblaues Pulver, mit Manganosalz eine braune Fällung von Braunstein. Das Kaliumsalz verhält sich dem Natriumsalz ähnlich.

Zur Darstellung der Terephtaldipersäure wurden 2.5 g Mononatriumsalz in eiskaltem Wasser unter Zusatz der eben nöthigen Menge Natronlauge gelöst, auf 400 ccm verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Man erhält die Säure auf diese Weise in Krystallen, während sie aus concentrirterer Lösung als kleistrige Masse gefällt wird. Die abgesaugte, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Substanz bildete eine atlasglänzende Masse aus verfilzten, haarfeinen Nadeln, welche nach dem Trocknen im Vacuum analysirt wurde.

0.1843 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1152 g Sbst. brauchten 22.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung.

C₈H₆O₆. Ber. C 48.48, H 3.03, act. O 16.16.
Gef. » 47.50, » 3.22, » » 15.94.

Der etwas zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt dürfte davon herrühren, dass der Substanz noch etwas Wasser anhaftete, welches durch Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur schwer zu entfernen ist. Die Terephtaldipersäure ist ausserordentlich schwer löslich in Wasser, wenn auch etwas leichter als Terephtalsäure. 1 g der Substanz löst sich erst in etwa 18 L eiskaltem Wasser, wie durch Titration der bei der Darstellung erhaltenen Mutterlauge festgestellt wurde. Auch Alkohol, Aether und ähnliche Lösungsmittel nehmen nur geringe Mengen davon auf. Sie explodirt beim Schlagen und verpufft lebhaft, im Reagensrohr erhitzt, ohne vorher zu schmelzen unter Abscheidung von Kohle. Durch Reductionsmittel wird sie leicht in Terephtalsäure verwandelt, mit Anilinwasser giebt sie Nitrosobenzol.

Der Diäthylester dieser Säure ist in der Abhandlung über Aethylhydroperoxyd (S. 746) beschrieben.

119. E. Vongerichten: Ueber Thebenidin.

(Eingegangen am 14. März 1901.)

Unterwirft man die Alkaloide des Opiums der Zinkstaubdestillation unter gleichen Bedingungen, so beobachtet man, dass die Producte dieser Reaction sowohl nach Menge als Qualität verschieden und für jedes Alkaloïd charakteristisch sind. Als ich vor längerer Zeit¹⁾ gemeinschaftlich mit Hugo Schrötter als wesentlichste Producte der Zinkstaubdestillation des Morphins Phenanthren und eine Base, die damals für Phenanthrenchinolin gehalten werden konnte, nachwies, war ein Zweifel, ob diese Producte nun auch wirklich dem

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 397 [1881].

Morphin zu Grunde liegen, nicht ungerechtfertigt. Man konnte der Meinung sein, dass die Methode der Zinkstaubdestillation, als für so zarte Gebilde wie die höher constituirten Alkaloide zu tiefgreifend, nicht anwendbar wäre. Dieser Zweifel musste aber fallen, als kurz darauf¹⁾ die nächsten Spaltungsproducte des Morphins und später durch M. Freund²⁾ diejenigen des Thebains als Abkömmlinge des Phenanthrens mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten. Wurde damit der Nachweis des Phenanthrens als wesentlichstes Destillationsproduct des Morphins mit Zinkstaub als zureichend zur Beurtheilung der Constitution des Morphins erwiesen, so bot nun auch jene bei der gleichen Reaction auftretende Base analoges Interesse. Da aber leider die Ausbeute an dieser Base, die Morphidin heissen möge, ausserordentlich gering, etwa 0.2—0.4 pCt. des Morphins, ist, wurde versucht, ob nicht eines der dem Morphin nahe stehenden Alkaloide bessere Ausbeute an dem gewünschten Körper liefert. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt. Die beste Ausbeute an Morphidin liefert noch das Morphin selbst, Methylnorphimethin giebt neben Phenanthren nur bedeutend geringere Mengen dieser Base. Thebain giebt, mit Zinkstaub der Destillation unterworfen, neben Phenanthren nur Spuren einer Base, deren Salze in Lösung grün bis grünblau fluoresciren; Morphotebain liefert Phenanthren und etwas grössere Mengen einer derartigen Base als Thebain, während Papaverin eine Base giebt, deren Salze in wässriger Lösung blaue Fluorescenz zeigen. Das Thebenin dagegen giebt kein Phenanthren und kein Morphidin, sondern Pyren³⁾ und eine Base, Thebenidin. Die Ausbeute an Letzterer ist ungefähr die gleiche wie die des Morphidins aus Morphin.

Zur Darstellung des Thebenidins wurden je 4 g Thebenin mit ungefähr der zehnfachen Menge Zinkstaub im H-Strom unter Vorlage von Zinkstaub-Bimsstein erhitzt. Das Destillat war, wie bei sämmtlichen oben genannten Alkaloiden, ein braungelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Dasselbe wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, mit Aether von Kohlenwasserstoff etc. befreit und die gelb gefärbte, bei starker Verdünnung blaugrün fluorescirende Lösung mit Ammoniak oder Natronlauge gefällt. Die ätherische Lösung der flockigen Fällung hinterliess beim Verdunsten das Thebenidin als ein rasch zu Blättchen oder flachen Nadeln erstarrendes Oel. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sowie in Aether und

¹⁾ H. Schrötter und Vongerichten, diese Berichte 15, 1487 (1882).

²⁾ Diese Berichte 30, 1357 (1897).

³⁾ Der aus Thebenin gewonnene Kohlenwasserstoff erwies sich als identisch mit dem von M. Freund aus Thebenol erhaltenen. Letzterer ist nach M. Freund's Angaben identisch mit Pyren.

Benzol mit blauer Fluorescenz. Aus Benzol krystallisirt, schmolz es bei 144–148°. Mit Quecksilberchlorid giebt es in verdünnter salzsaurer Lösung eine gelblich-weiße, mit Platinchlorid eine gelbe Fällung. Die Analyse des letzteren, über Schwefelsäure getrockneten Doppelsalzes ergab:

0.049 g Sbst.: 0.012 g Pt.

$(C_{15}H_9N)_2PtCl_6H_2$. Ber. Pt 23.88. Gef. Pt 24.48.

Wird die Base in Eisessig mit Chromsäure (1–2 Theile) behandelt, so hinterbleibt nach dem Verjagen des Eisessigs, Aufnehmen mit Wasser, Zersetzen des Chromats mit Alkali, Ausschütteln mit Aether beim Verdunsten des Letzteren eine Krystallmasse, die wieder gegen 144° schmilzt und auch die übrigen Eigenschaften des unveränderten Thebenidins zeigt. Die gelbe Lösung des salzsauren Thebenidins wird beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in kurzer Zeit völlig entfärbt.

In Jodmethyl löst sich Thebenidin leicht, und aus der Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe, krystallinische Massen ab. Nach einstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr im Wasserbade ist die Lösung erfüllt mit gelben, prismenartigen Krystallen. Nach dem Absaugen des Jodmethyls schmolzen dieselben gegen 240°. Die Jodbestimmung ergab:

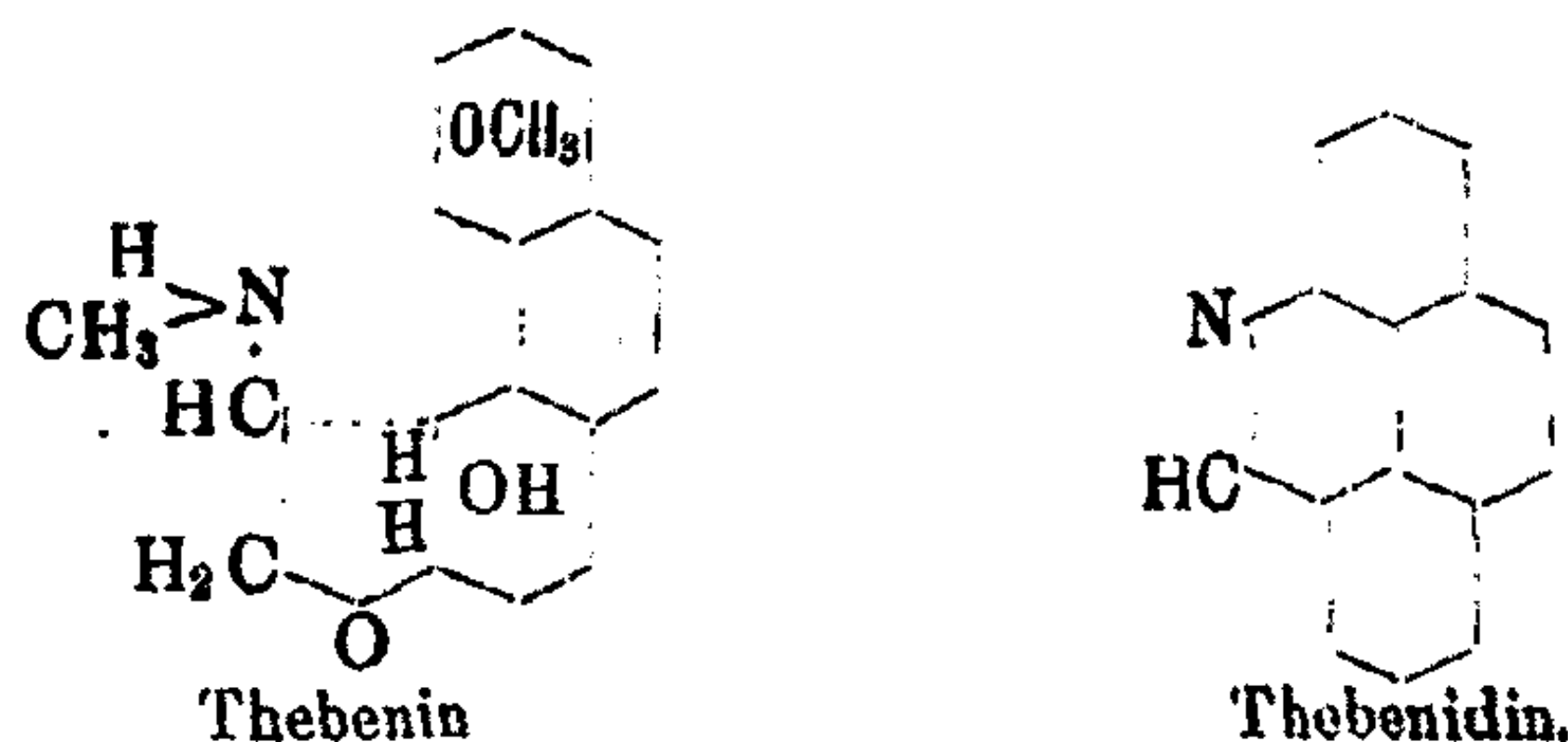
0.1225 g Sbst.: 0.082 g JAg.

$C_{16}H_{12}NJ$. Ber. J 36.81. Gef. J 36.17.

Das Jodid löst sich leicht in heissem Wasser mit intensiv gelber Farbe und grüner Fluorescenz, die auch in concentrirter Lösung viel stärker hervortritt als bei den Salzen des Thebenidins. Zusatz von Natronlauge zur wässrigen Lösung des Jodids giebt ölige Fällung, die allmählich krystallinisch erstarrt und mit Aether leicht ausgeschüttelt werden kann. Der Aether (blaue Fluorescenz) hinterlässt farblose, tafelförmige Krystalle. Der Versuch, dieselben weiter zu methyliren, gelang nicht. Der Körper löst sich leicht in Jodmethyl, scheidet aber auch nach dem Erhitzen auf 100° nur geringe Mengen gelber Substanz ab; dieselbe ist das zurückgebildete, ursprüngliche Jodid, und nach Verdunsten der intensiv roth gefärbten Jodmethyl-lösung hinterbleibt nur die anscheinend stark zersetzte Base in braunen Krusten. Das Thebenidin ist also eine tertiäre Base, ziemlich widerstandsfähig gegen Chromsäure in Eisessig und lagert mit Zinn und Salzsäure Wasserstoff an. Das Jodmethylat des Thebenins verhält sich gegen Natronlauge genau wie die Jodmethylate der Chinoline und der Acridine. Man erhält ein ätherlösliches, krystallisirtes Hydroxyd. Vergleicht man die Eigenschaften des Thebenidins mit denen des Phenanthridins¹⁾ und der Chrysidine, so findet man die voll-

¹⁾ A. Pictet und H. J. Amersmit, Ann. d. Chem. 266 [1891].

kommenste Analogie. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass dem Thebenidin eine den genannten Körpern entsprechende Constitution zukommen muss. Es dürfte daher für das Thebenidin, in Anbetracht, dass das Thebenin als wesentlichstes Product der Zinkstaubdestillation Pyren liefert, und im Hinblick auf die von M. Freund¹⁾ unter Annahme gewisser Voraussetzungen gegebene Formel des Thebenins, folgende Formel in Vorschlag kommen:



Von Thebenidin verschieden ist das Morphinidin. Es ist bis jetzt nicht gelungen, Letzteres in krystallisirter Form zu erhalten. Trotzdem zeigt es mit dem Thebenidin völlig gleiches Verhalten gegen Oxydationsmittel, Reductionsmittel und Jodmethyl. Ziemlich beständig gegen Chromsäure in Eisessig, giebt es mit Jodmethyl ein bis jetzt nur als Oel erhaltenes Jodmethylat. Mit Natronlauge giebt dieses ein öliges, in Aether leicht lösliches Hydroxyd, dessen Platindoppelsalz 21.43 pCt. Pt ergab. Beachtet man weiter die auffallende Analogie der Fluorescenzerscheinungen bei Thebenidin und Morphinidin, so liegt die Annahme nahe, dass in Letzterem ein zum Thebenidin in nächster Beziehung stehender Körper mit etwas höherem Molekulargewicht vorliegt. Die Untersuchung des Morphinidins wird fortgesetzt.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium.

120. R. Stoermer und G. Calov:

Umwandlungen und Abspaltung der Cumarilsäure und ihrer Derivate.

(VIII. Mittheilung aus dem Cumarongebiet.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. März.)

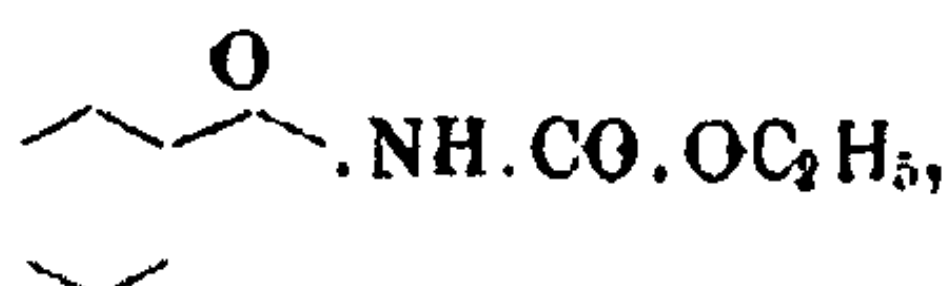
Durch die Untersuchungen von Kraemer und Spilker²⁾ ist es nicht festgestellt worden, welche Stellung dem Bromatom in dem durch Abspalten von Bromwasserstoff aus dem Cumarondibromid erhältlichen festen Monobromcumaron zukommt, obwohl Simonis und

¹⁾ Diese Berichte 30, 1368 [1897].

²⁾ Diese Berichte 32, 78 [1899].

Wenzel¹⁾ ohne Weiteres die Stellung 1 bei ihren in analoger Weise ausgeführten Umsetzungen dafür annehmen. Vorliegende Arbeit hatte den Zweck, ausgehend von der Cumarilsäure, das 1-Bromcumaron darzustellen und dies mit dem schon bekannten zu vergleichen. Dies konnte entweder dadurch geschehen, dass man in derselben Weise wie Pfeiffer²⁾ bei der Collidindicarbonsäure das Carboxyl durch Brom verdrängte, oder dadurch, dass man die Cumarilsäure oder das 1-Acetylcumaron nach Curtius oder durch die Beckmann'sche Umlagerung in 1-Amidocumaron überführte, in der Hoffnung, für die Amidogruppe dann Brom substituieren zu können. Nach der ersten Methode gelang es nicht, nur ein Bromatom einzuführen, vielmehr wurde, neben anderen Bromiden, stets das Tribromcumaron von Stoermer und Richter³⁾ vom Schmp. 85° erhalten, wahrscheinlich 1.2.4-Tribromcumaron, und die zweite Methode führte zu einer unerwarteten Aufspaltung des wohl intermediär gebildeten 1-Amidocumarons.

Während man nach der eleganten Methode von Curtius⁴⁾ aus der Cumarilsäure über das Azid leicht zu einem Derivat des 1-Amidocumarons gelangt, nämlich zum Cumarylurethan.



gelingt es weder aus dem 1-Acetylcumaron⁵⁾ noch aus dem Dicumaryl-

keton. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ ⁶⁾, über das Oxim nach

Beckmann zu entsprechenden Verbindungen wie $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zu gelangen, obwohl ein solcher Uebergang nach einer

Mitteilung von Enrico Rimini⁷⁾ für das Acetylthiophen sehr wahrscheinlich gemacht ist. Das obige Cumarylurethan lieferte weder mit Salzsäure noch mit alkoholischer Natronlauge einen stickstoffhaltigen Körper, vielmehr resultierte stets die *o*-Oxyphenyllessigsäure⁸⁾, deren Bildung offenbar auf einen momentanen Austausch von Amid gegen

¹⁾ Diese Berichte 33, 1965 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 20, 1345 [1887].

³⁾ Ann. d. Chem. 312, 315 [1900]. ⁴⁾ Diese Berichte 27, 778 [1894].

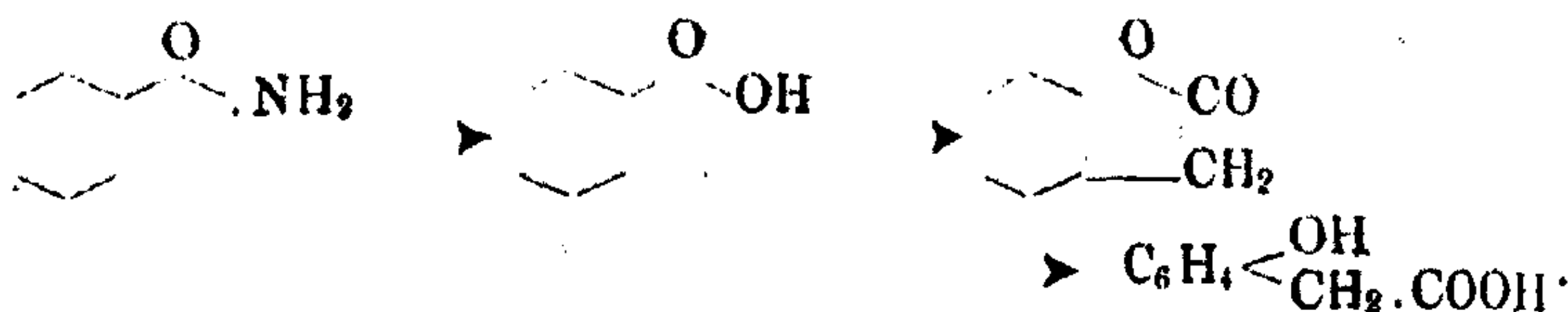
⁵⁾ R. Stoermer, diese Berichte 30, 1711 [1897].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 312, 333 [1900].

⁷⁾ Chem.-Ztg. 23, 266 [1899].

⁸⁾ Ann. d. Chem. 313, 79 [1900].

Hydroxyl und darauf folgende Aufspaltung des Furanringes zurückzuführen ist.

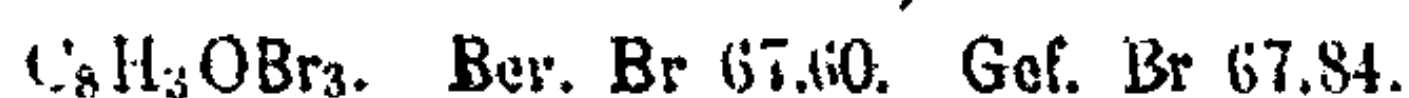


Dass man nach der Methode von A. W. Hofmann über das Cumarilsäureamid, was auch versucht wurde, nicht zum 1-Amidocumaron gelangen konnte, ist nach dem eben Gesagten ohne Weiteres verständlich.

Für die angedeuteten Umsetzungen mussten aus der Cumarilsäure etc. eine Reihe von Derivaten dargestellt werden, die bisher noch nicht bekannt waren und im Nachfolgenden kurz beschrieben sein mögen¹⁾.

Einwirkung von Brom auf cumarilsaures Kalium.

Löst man 10 g trocknes cumarilsaures Kalium in Wasser und giebt allmählich 8 g Brom tropfenweise hinzu, so beginnt sofort eine Einwickelung von Kohlensäure, aber das Brom wird selbst beim Erwärmen nicht vollständig verbraucht. Treibt man schliesslich die alkalilöslichen Bestandtheile mit Wasserdämpfen ab, so erhält man ein Destillat, dem sich, neben einem hellen Oele, kleine Krystalle durch Aether entziehen lassen, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 84—85° schmelzen und identisch sind mit dem Tribromcumaron von Stoermer und Richter²⁾.



Die Umsetzung wird also nicht nur durch die Formel



ausgedrückt, sondern im Wesentlichen durch



was wir dadurch verhindern zu können glaubten, dass wir einen Ueberschuss von cumarilsaurem Kalium anwandten und die Reaction sich in trockenem Aether abspielen liessen. Aber selbst bei sorgfältigem Durchschütteln und Vermeidung jeglicher Erwärmung wurden niemals Fractionen erhalten, die frei von höher bromirten Producten waren. Die bei der Destillation erhaltene niedrigste Fraction von 216—220°, die stets ölig blieb, hatte immer einen höheren Bromgehalt als sich für Monobromcumaron berechnet.



¹⁾ Ueber die Darstellung des 1-Bromcumarons, das von dem festen Product von Kraemer und Spilker verschieden ist, wird demnächst berichtet werden.

²⁾ loc. cit.

Eine bis 228° gehende Fraction zeigte schon einen Bromgehalt von 58 pCt. Da das Monobromid auf diese Weise nicht einheitlich zu erhalten war, wurden weitere Versuche aufgegeben.

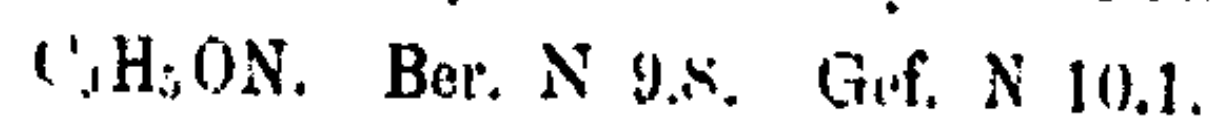
Derivate der Cumarilsäure.

Das für die Gewinnung des Amidocumarons nach A. W. Hofmann nothwendige Amid der Säure wurde in bekannter Weise aus dem krystallisirten Aethylester durch Lösen in Alkohol und Schütteln mit concentrirtem Ammoniak gewonnen. Es bildet weisse Blättchen vom Schmp. 159°.

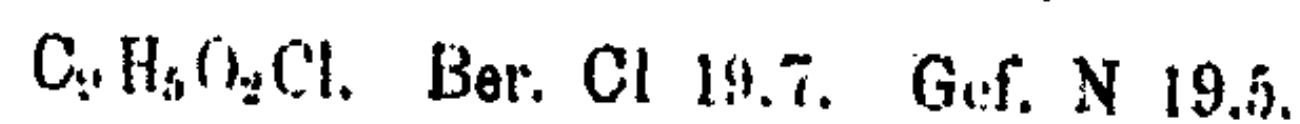


Die Versuche, aus dem Amid durch unterchlorige Säure zu dem Amin zu gelangen, verliefen sämmtlich negativ.

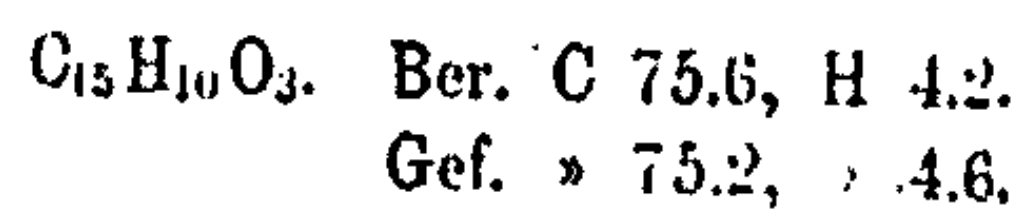
Leicht lässt sich aus dem Amid durch Erhitzen mit Phosphor-pentoxyd auf 110–120° das Nitril darstellen, das stark nach Zimmt riecht und aus verdünntem Alkohol in langen, haarfeinen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 36° auskrystallisirt.



Das Säurechlorid, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O.CO.Cl}$, wird gewonnen, indem man 10 g Säure mit 13–14 g Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct direct destillirt, wobei das Chlorid bei 264–265° als hellgelbe, schnell erstarrende Flüssigkeit übergeht. Bei nochmaliger Destillation wird es rein weiss erhalten; es riecht nicht unangenehm, an Bittermandelöl erinnernd, schmilzt bei 52° und zersetzt sich erst beim Erwärmen mit Wasser.



Erwärmt man es nach Schotten-Baumann mit Phenol und Natronlauge, so erhält man den aus Alkohol schön krystallisirenden Phenylester, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O.CO.OC}_6\text{H}_5$, vom Schmp. 101°. Lange weisse Nadeln.



Anilin bildet mit dem Chlorid leicht das Anilid vom Schmp. 159°. Kleine, gelblich-weisse Nadeln.

Das Cumarilhydrazid, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O.CO.NH.NH}_2$, erhält man leicht, wenn man 5 g Aethylester in wenig absolutem Alkohol löst, diese Lösung zu 4 g einer 50-procentigen Hydrazinhydratlösung hinzugiebt und die Mischung eine Stunde auf siedendem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Gemisch zu einer Krystallmasse, die aus verdünntem Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 172° ausfällt. Es ist unlöslich in Aether und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alko-

hol. Fehling'sche Lösung wie ammoniakalische Silber-Lösung werden leicht reducirt.

$C_9H_8O_2N_2$. Ber. N 15.9. Gef. N 16.1.

Löst man 1 g des Hydrazides in 500 g heissem Wasser, kühlt auf $2-4^{\circ}$ ab und versetzt mit der berechneten Menge Natriumnitrit (0.5 g $NaNO_2$ von 87 pCt.), so fällt auf Zusatz von Essigsäure sofort das Azid, $C_8H_5O \cdot CON_3$, in voluminösen, weissen Flocken aus, die, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, kleine, weisse Blättchen vom Schmp. 109° bilden. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Auf einem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach.

$C_9H_8O_2N_3$. Ber. N 22.5. Gef. N 22.52, 22.48.

Kocht man 4 g des Azides mit 50 g absolutem Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbade rückfliessend, so lässt sich danach mit Wasser das Cumarylurethan oder Urethylcumaron, $C_8H_5O \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$ ausfällen, das aus Alkohol in grossen, glänzenden, weissen Schuppen vom Schmp. 141° auskrystallisirt. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, nicht in Wasser und Petroläther.

$C_{11}H_{11}O_3N$. Ber. N 6.8. Gef. N 7.2.

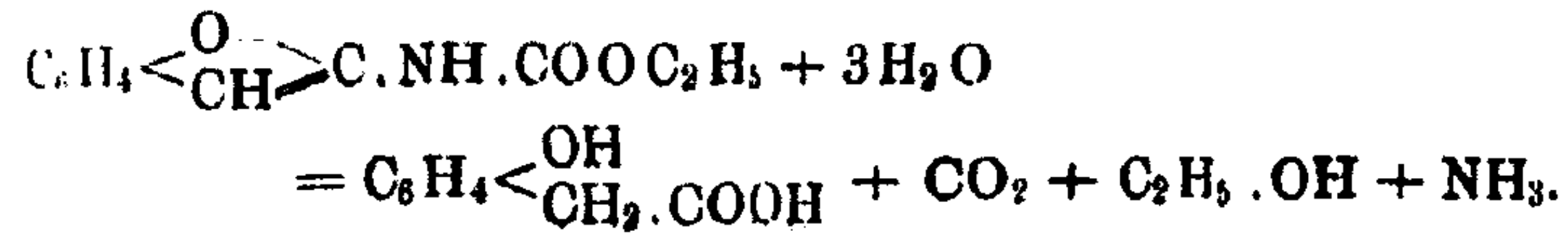
Aufspaltung der 1-Amidocumaronderivate zur Oxyphenylessigsäure.

Versucht man, das Cumarylurethan, das erste bekannte Derivat des 1-Amidocumarons, nach der bekannten Methode durch Kochen mit concentrirter Salzsäure zu spalten, so hinterlässt der Aetherauszug der alkalisch gemachten Lösung keine Spur eines basischen Rückstandes. Säuert man dann wieder an, so erhält man nach dem Ausäthern einen weissen, warzig krystallinischen Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren bei 144° schmilzt, und eine Säure darstellt. Wir fanden, dass diese Substanz durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt wird, beim Destilliren bei $238-241^{\circ}$ übergeht und dann nach dem Erstarren schon bei 29° schmilzt. Damit war bewiesen, dass das Lacton der *o*-Oxyphenylessigsäure vorlag, dessen labile Modification nach den Untersuchungen von Stoermer und Gräler¹⁾ diesen Schmelzpunkt aufweist. Durch Berührung mit einem Krystalle der stabilen Modification ging die vorhandene Substanz sofort in die trübe, undurchsichtige, trikline Form vom Schmp. 49° über.

Wir versuchten auch, das Cumarylurethan durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge zu spalten, doch auch hier verlief die Zersetzung in der gleichen Weise, nur nicht so glatt. Es wurde neben unverändertem Urethan wieder reine *o*-Oxyphenylessigsäure gewonnen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 313, 84.

Die Umsetzung verläuft also folgendermassen:



Die für die Beckmann'sche Umlagerung notwendigen Oxime des 1-Acetylcumarons¹⁾ und des Dicumarylketons wurden in der Weise erhalten, dass 1 Mol.-Gew. des betreffenden Ketons mit 3 Mol.-Gew. Hydroxylamin und 9 Mol.-Gew. Aetzkali in verdünnt alkoholischer Lösung 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Aus der mit Wasser versetzten und filtrirten Lösung wurden die Oxime dann durch verdünnte Essigsäure abgeschieden. Das Acetylcumaronoxim bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, haarfeine, seidenglänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 150°, das Oxim des Dicumarylketons gelblich weisse, verfilzte Nadelchen, die bei 222–223° unter Zersetzung schmelzen.

Ersteres ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer löslich in Ligroin; Letzteres ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Petroläther, Chloroform.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.1.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 5.1. Gef. N 5.5.

Beide Oxime gaben, mit Phosphorpentachlorid unter den verschiedensten Bedingungen behandelt, unter denen sich das Oxim des Acetophenons oder Benzophenons glatt umlagert, entweder das unveränderte Oxim zurück oder gingen in missfarbige, braune Harze über. Einmal wurde bei dem ersten Oxim in Spuren *o*-Oxyphenylessigsäure isolirt, sodass also das Umlagerungsproduct derselben Zersetzung anheimgefallen war wie das Cumarylurethan.

Rostock, März 1901.

121. Julius Sprinz: Ueber Isocalantolacton, ein bei der Darstellung des Alantolactons erhaltenes Nebenproduct.

[Aus dem landwirthschaftl. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 11. März 1901.)

Mit der Chemie der in *Inula Helenium* vorkommenden Körper beschäftigten sich Dumas²⁾, Gerhard³⁾, Kallen⁴⁾, Bredt⁵⁾ und Posth⁶⁾. Der von Dumas zuerst abgeschiedene und von ihm zuerst *Helenin* benannte Körper ist bis jetzt, seiner chemischen

¹⁾ Ann. d. Chem. 312, 332. ²⁾ Archive de Pharmacie 15, 1835 (158).

³⁾ Annales de Chemie et Physique (2), 72, 163.

⁴⁾ Diese Berichte 6, 1506 [1873]. ⁵⁾ Diese Berichte 9, 54 [1876].

⁶⁾ Ann. d. Chem. 285, 349.

Natur nach, vollkommen unbekannt gewesen. Kallen hatte seine empirische Formel zu $(C_6H_8O)_x$ festgestellt und den Schmelzpunkt bei 115° liegend gefunden. Durch die Liebenswürdigkeit der Firma E. Merck-Darmstadt gelangten wir in den Besitz von ca. 50 g Helenin, mit dessen Untersuchung ich von Hrn. Prof. Dr. Felix B. Ahrens betraut wurde. Der Schmelzpunkt der weissen, beständigen Krystallprismen lag bei 115° und änderte sich weder beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, noch beim Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser. Sie waren leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und absolutem Alkohol, schwerer in 90-proc. Alkohol und Ligroin, unlöslich hingegen in Wasser. Essigsäure, Salzsäure, Ammoniak waren bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung. Concentrirte Schwefelsäure löste sie mit tiefdunkelrother, Salpetersäure mit brauner Farbe. Natriumcarbonat wirkt in der Kälte nicht ein. Beim kürzeren Erwärmen mit Natronlauge lösten die Krystalle sich auf, schieden sich jedoch beim Erwärmen wieder aus; wurde die Erwärmung längere Zeit (etwa 5–6 Stunden) fortgesetzt, so trat Lösung ein, und erst ein Zusatz von Salpetersäure schied weisse, nadelförmige Krystalle ab, die sich in Alkohol vollkommen lösten, beim Zusatz von Wasser jedoch wieder ausfielen und bei 114° schmolzen. Sie lösten sich leicht in kaltem Ammoniak und wurden von kochendem Wasser fast ganz aufgenommen.

Die Elementaranalyse der mir übergebenen, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Substanz ergab Zahlen, welche auf die von Kallen aufgestellte Formel $(C_6H_8O)_x$ nicht passten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

C_6H_8O . Ber. C 75.0, H 8.3.
Gef. » 77.3, 77.5, 77.4, » 8.7, 8.6, 8.6.

Aus meiner Analyse berechnete sich vielmehr die Formel, $C_{15}H_{20}O_2$, welche verlangt:

$C_{15}H_{20}O_2$. Ber. C 77.59, H 8.62.

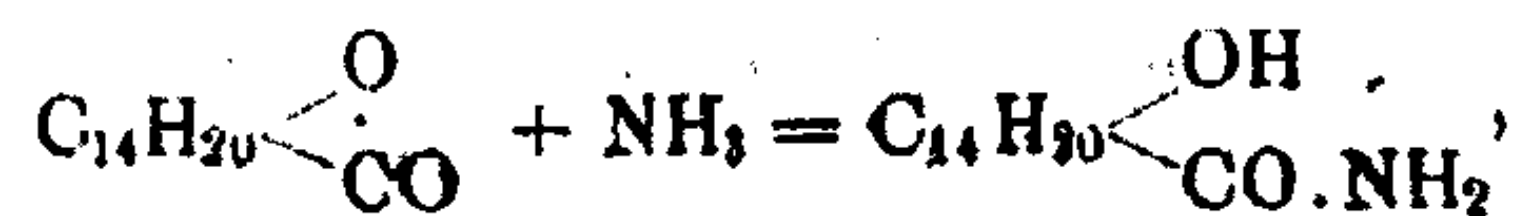
Hiernach trifft die von Kallen für das aus Inula Helenium gewonnene Nebenproduct aufgestellte Formel nicht zu; seine Substanz ist jedenfalls nicht chemisch rein gewesen, wofür auch der von ihm angegebene Schmelzpunkt $109-110^\circ$ spricht. Meine neue Molekularformel weist vielmehr auf eine Isomerie zwischen dem Alantolacton und der Kallen'schen Substanz hin. In der That besteht bei allen scharf ausgeprägten Unterschieden doch eine sehr grosse Uebereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Heleninproducte, die mich veranlasst haben, dem Kallen'schen »Helenin« den Namen Isoalantolacton zu geben.

Die Reaction des Körpers ist neutral. Von Essigsäureanhydrid wird er weder in der Kälte, noch in der Wärme angegriffen. Kali- und Natron-Lauge verwandeln ihn in das Alkalisalz einer Oxysäure,

welche durch Essig- oder Salz-Säure in Freiheit gesetzt, wenn vollkommen trocken, bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig ist, jedoch beim Erhitzen im Schmelzröhrchen in das Anhydrid übergeht.

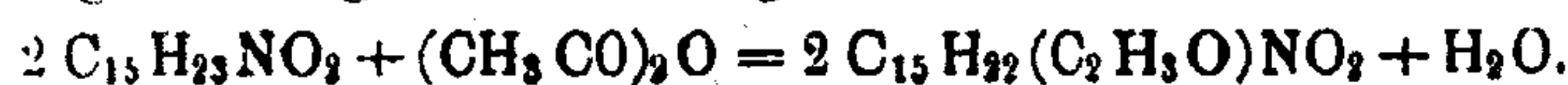
Kocht man die Oxysäure mit Wasser, so geht der grösste Theil in Lösung, fügt man zu der heissen, klaren Lösung einige Tropfen einer sehr verdünnten, heissen Salzsäure- oder Salpetersäure-Lösung, so fällt unlösliches Anhydrid aus,

Alkoholische Ammoniaklösung wirkt bereits in der Kälte auf das Anhydrid ein, und man erhält nach der Formel:



das Amid der Säure. Dieses giebt beim Erhitzen mit Aetzkalkien Ammoniak wieder ab, und bildet das Anhydrid zurück.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Amid eine Acetylverbindung nach folgender Gleichung:



Ebenso wie das Alantolacton, zeigte sich auch das Isoalantolacton als ungesättigte Verbindung; dasselbe nahm Brom auf unter Entwicklung von Brownwasserstoff. Das entstandene Product war jedoch harzig und zur Analyse nicht geeignet. Mit Hülfe von Natriumamalgam lässt sich ein Molekül Wasserstoff addiren. Ebenso Chlorwasserstoff, und zwar je nachdem in alkoholischer oder ätherischer Lösung gearbeitet wurde, wurden zwei resp. ein Molekül Salzsäure addirt. Löst man das aus der ätherischen Lösung erhaltene Isoalantolactonchlorhydrat in Alkohol auf und lässt nochmals Chlorwasserstoffsäure darauf einwirken, so erhält man das Isoalantolactondichlorhydrat. Durch fortgesetztes Kochen geht Letzteres wieder in Isoalantolacton über. — Was die Eigenschaften dieser Additionsproducte anbetrifft, so sind sie denen des Isoalantolactons sehr ähnlich. Durch Erhitzen lösen sie sich in Natronlauge auf, und zwar bildete sowohl das Isoalantolactonmonochlorhydrat, als auch das Dichlorhydrat das Natriumsalz der Isoalantolactonsäure, das Hydroisovalantolactonmonochlorhydrat das Natriumsalz der Hydroisovalantolactonsäure.

Experimenteller Theil.

Isoalantolacton. Ueber dessen Darstellung wurden von Merck keine näheren Angaben gemacht. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolz es constant bei 115°.

0.2579 g Sbst.: 0.7310 g CO₂, 0.2022 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 0.3536 g CO₂, 0.0966 g H₂O. — 0.1413 g Sbst.: 0.4010 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

C₁₅H₂₀O₂. Ber. C 77.59, H 8.62.
Gef. » 77.30, 77.5, 77.4. » 8.70, 8.6, 8.6.

Mit dem Beckmann'schen Apparate ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

0,0670 g Sbst. gaben in 16,674 g Benzol eine Gefrierpunktniedrigung von $0,085^\circ$ (im Mittel).

$C_{15}H_{22}O_2$. Ber. 232. Gef. 226.

Isoalantolsäure, $C_{14}H_{20} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, wurde dargestellt durch achtstündiges Erwärmen von Isoalantolacton mit Natronlauge. Das so erhaltene Natriumsalz wurde unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure zersetzt.

0,1521 g Sbst.: 0,4044 g CO_2 , 0,1235 g H_2O .

$C_{15}H_{22}O_3$. Ber. C 72,00, H 8,80.

Gef. » 71,97, » 9,12.

Salze der Isoalantolsäure.

Isoalantolsaures Silber, $C_{14}H_{20} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COO} \end{matrix} \cdot Ag$, wurde dargestellt durch Fällen einer mit Salpetersäure neutralisirten, ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat. Silberglänzende Schuppen, die unter Aufschäumen bei 158° schmolzen.

0,1692 g Sbst.: 0,0675 g $AgCl$. — 0,1012 g Sbst.: 0,1880 g CO_2 , 0,0540 g H_2O .

$C_{15}H_{21}O_3 \cdot Ag$. Ber. C 50,40, H 5,88, Ag 30,3.

Gef. » 50,10, » 5,93, » 30,1.

Isoalantolsaures Baryum, $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ba + 5H_2O$, wurde aus der Lösung des Ammoniumsalzes mittels Chlorbaryum gefällt. Aus heisser, verdünnter Lösung krystallisirt es in strahlig geordneten Krystallen mit 5 Mol. Krystallwasser. Der Schmelzpunkt liegt zwischen $226 - 228^\circ$.

0,1743 g Sbst.: 0,0640 g $BaSO_4$. — 0,1205 g Sbst.: 0,2492 g CO_2 , 0,0737 g H_2O . — 0,1638 g Sbst. verloren bei 110° 0,021 g H_2O .

$(C_{15}H_{21}O_3)_2Ba$. Ber. Ba 21,57, C 56,6, H 6,6, H_2O 12,4.

Gef. » 21,60, » 56,4, » 6,8, » 12,8.

Isoalantolsaures Calcium, $(C_{15}H_{21}O_3)_2Ca$, wurde erhalten durch Fällen der Ammoniumsalzlösung mit Chlorcalciumlösung.

0,1740 g Sbst.: 0,0334 g CaO . — 0,1211 g Sbst.: 0,2759 g CO_2 , 0,0809 g H_2O .

$(C_{15}H_{21}O_3)_2Ca$. Ber. Ca 13,8, C 62,2, H 7,3.

Gef. » 13,7, » 62,1, » 7,42.

Die Darstellung des Kupfersalzes und des Ammoniumsalzes bot einige Schwierigkeiten. Das Kupfersalz schmolz bei 161° , zersetzte sich jedoch beim Liegen und nahm basische Eigenschaften an. Das Ammoniumsalz giebt an der Luft Ammoniak ab.

Isoalantolsäure-Aethylester, $C_{14}H_{20} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, wurde aus dem in wasserfreiem Aether suspendirten isoalantolsauren Silber herge-

stellt, indem zu letzterem Jodäthyl zugefügt, und das Ganze 2 Stunden mit Rückfluss erhitzt wurde. Aus kochendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt, bildet der so erhaltene Aethylester farblose Rhomben.

0.1279 g Sbst.: 0.3406 g CO₂, 0.107 g H₂O.

C₁₇H₂₆O₃. Ber. C 78.38, H 9.35.

Gef. » 73.03, » 9.35.

Isoalantolsäureamid, C₁₄H₂₀ $\begin{matrix} \text{CO. NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$. Isoalantolacton

wurde in absolutem Alkohol gelöst und bis zur Sättigung Ammoniak hindurch geleitet. Nach einigen Stunden schieden sich Bündel von weissen Krystallnadeln aus, die aus kochendem, absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden und zwischen 237–239° schmolzen. Das Amid ist in kaltem Aether und Alkohol fast unlöslich und lässt sich aus ihnen gut umkrystallisiren. Beim starken Erhitzen des Amids mit Natronlauge entweicht Ammoniak.

0.1461 g Sbst.: 0.3873 g CO₂, 0.1236 g H₂O. — 0.1558 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 750 mm).

C₁₃H₂₃O₂N. Ber. C 72.3, H 9.3, N 5.62.

Gef. » 72.4, » 9.4, » 5.84.

Acetylisoalantolsäureamid, C₁₇H₂₅O₃N. Isoalantolsäureamid wurde mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr 6 Stdn. lang auf 100° erhitzt; die Lösung wurde in Wasser gegossen. Es schieden sich warzenförmige Krystallmassen aus, die sich aus Essigsäure umkrystallisiren liessen. Schmp. 212°.

0.1327 g Sbst.: 0.3399 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

C₁₇H₂₅O₃N. Ber. C 70.1, H 8.58.

Gef. » 69.8, » 8.60.

Additionsproducte des Isoalantolactons.

Hydroisoalantolacton, C₁₄H₂₂ $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{CO} \end{matrix}$. Mit Hilfe von Natrium-

amalgam wurde 1 Mol. Wasserstoff anaddirt. Schmp. 166°.

0.1318 g Sbst.: 0.3720 g CO₂, 0.1091 g H₂O. — 0.0882 g Sbst.: 0.2480 g CO₂, 0.0764 g H₂O.

C₁₅H₂₂O₂. Ber. C 76.92, H 9.4.

Gef. » 76.90, 76.69, » 9.3, 9.6.

Hydroisoalantolsäure, C₁₄H₂₂ $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Hydroisoalantolacton

wurde in Natronlauge gelöst und das so gebildete Natriumsalz unter Kühlung mit Salzsäure zersetzt. Schmelzpunkt zwischen 122–123°.

0.1410 g Sbst.: 0.3681 g CO₂, 0.1208 g H₂O.

C₁₅H₂₁O₃. Ber. C 71.43, H 9.5.

Gef. » 71.20, » 9.5.

Von Salzen wurden noch dargestellt: Hydroisoalantolsaures Silber und Baryum.

Hydroisoalantolsäureamid, $C_{14}H_{22} < \begin{matrix} OH \\ CO.NH_2 \end{matrix}$. Die Einwirkung von Ammoniak vollzog sich unter denselben Verhältnissen wie beim Isoalantolacton. Prismatische Nadeln, die bei 176° schmelzen.
 0.1220 g Sbst.: 0.320 g CO_2 , 0.1001 g H_2O . — 0.1377 g Sbst.: 6.75 ccm N (20° , 762 mm).

$C_{15}H_{25}O_2N$. Ber. C 71.71, H 9.9, N 5.58.
 Gef. » 71.53, » 9.7, » 6.60.

Chlorwasserstoffadditionsproducte.

Isoalantolacton-monochlorhydrat, $C_{15}H_{20}O_2.HCl$: in ätherischer Lösung wurde 1 Mol.-Gew. Salzsäure additionell aufgenommen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirte, farblose Krystallnadeln, die bei 153° schmolzen.

0.1632 g Sbst.: 0.088 g $AgCl$.

$C_{15}H_{21}O_2Cl$. Ber. Cl 13.22. Gef. Cl 13.30.

Isoalantolacton-dichlorhydrat, $C_{15}H_{20}O_2(HCl)_2$. Isoalantolacton wurde in absolutem Alkohol gelöst und in die gekühlte Lösung bis zur Sättigung trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Ein Theil des Alkohols wurde im Vacuum bei sehr niedriger Temperatur abdestillirt, der Rest sich selbst überlassen. Es schied sich eine ölige Flüssigkeit ab, die sich in viel Alkohol vollkommen löste, beim theilweisen Verdunsten des Alkohols sich jedoch wieder ausschied. Durch Auflösen in Aether wurde sie gereinigt und hinterließ als hellgelbe, syrupartige Flüssigkeit.

0.4266 g Sbst.: 0.3945 g $AgCl$.

$C_{15}H_{20}O_2(HCl)_2$. Ber. Cl 22.3. Gef. 23.1.

Beim Behandeln des Isoalantolactons mit Salpetersäure erhielt ich folgende Resultate: Ein Gemisch von 3 Theilen Salpetersäure und 1 Theil Schwefelsäure löst unter Kühlung den Körper in 2—3 Stdn. Beim Eingiessen in Wasser scheiden sich gelbe Flocken aus, die bis zur neutralen Reaction ausgewaschen wurden. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da der Körper sich beim Erhitzen zersetzte.

0.1534 g Sbst.: 0.3183 g CO_2 , 0.1150 g H_2O . — 0.0998 g Sbst.: 8.8 ccm N (27° , 762 mm). — 0.0962 g Sbst.: 7.4 ccm (25° , 767 mm).

Nach diesen Analysen würde der Körper folgende Zusammensetzung haben:

N 8.67 (8.64), C 56.5, H 6.02 pCt.

Gerhard hatte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf sein Helenin fast dieselben Zahlen erhalten; er stellte die Formel $C_{15}H_{18}(N_2O_2)O_2$ auf. Ich glaube jedoch, dass es sich dabei um ein Gemisch von Mononitro- und Dinitro-Isoalantolacton handelte. Bestärkt wurde ich in dieser Annahme durch weitere Versuche. Ich reducirte die erhaltene Substanz, diazotirte die so gewonnene Base und stellte

mittels β -Naphthol einen gelben Farbstoff her. Die Bildung des Farbstoffes zeigt jedenfalls die Anwesenheit der Amidogruppe am aromatischen Kern.

Destillation des Isoalantolactons mit Zinkstaub. In der Vorlage war der Geruch nach Naphthalin deutlich zu erkennen. Die Menge der erhaltenen Kohlenwasserstoffe war jedoch so gering, dass ich über deren Zusammensetzung noch keine bestimmten Mittheilungen machen kann. Es gelang nicht, das Isoalantolacton in das Alantolacton überzuführen.

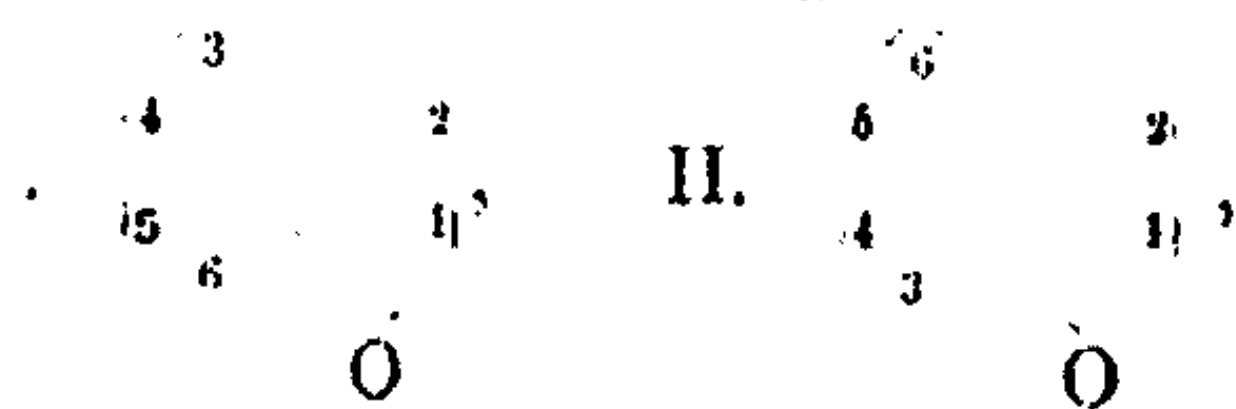
Durch die vorliegende Untersuchung ist das Isoalantolacton unserer Erkenntniss in derselben Weise nahe gerückt, wie das Alantolacton durch die Arbeit von Bredt und Posth. Beide Körper sind offenbar nahe Verwandte, und zwar sind sie, da verschiedene Versuche zur Umwandlung des Isoalantolactons in das Alantolacton fehlgegangen sind, als echte Isomere zu bezeichnen.

122. H. Simonis: Notiz über die Bromderivate des Cumarons.

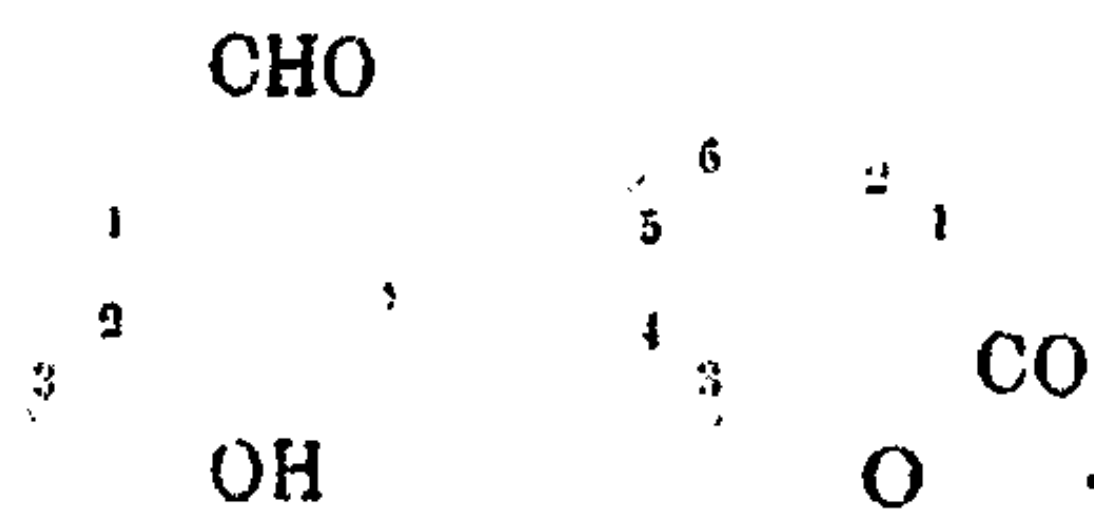
(Eingegangen am 12. März 1901.)

Gleichzeitig mit unserer Schlussmittheilung über die Untersuchung der gebromten Cumarine, Cumarilsäuren und Cumarone in diesen »Berichten«¹⁾ haben Stoermer und seine Mitarbeiter in den »Annalen der Chemie«²⁾ ihre sehr eingehenden und umfangreichen Arbeiten über Cumarone veröffentlicht.

Stoermer weist hierbei ebenfalls auf die Nothwendigkeit hin, die Stellung der Substituenten im Cumarone durch Ziffern (an Stelle der alten Bezeichnungen $\alpha\beta\gamma\delta$) festzulegen und zwar im Sinne des Schema I. Ich habe das Schema II angenommen:



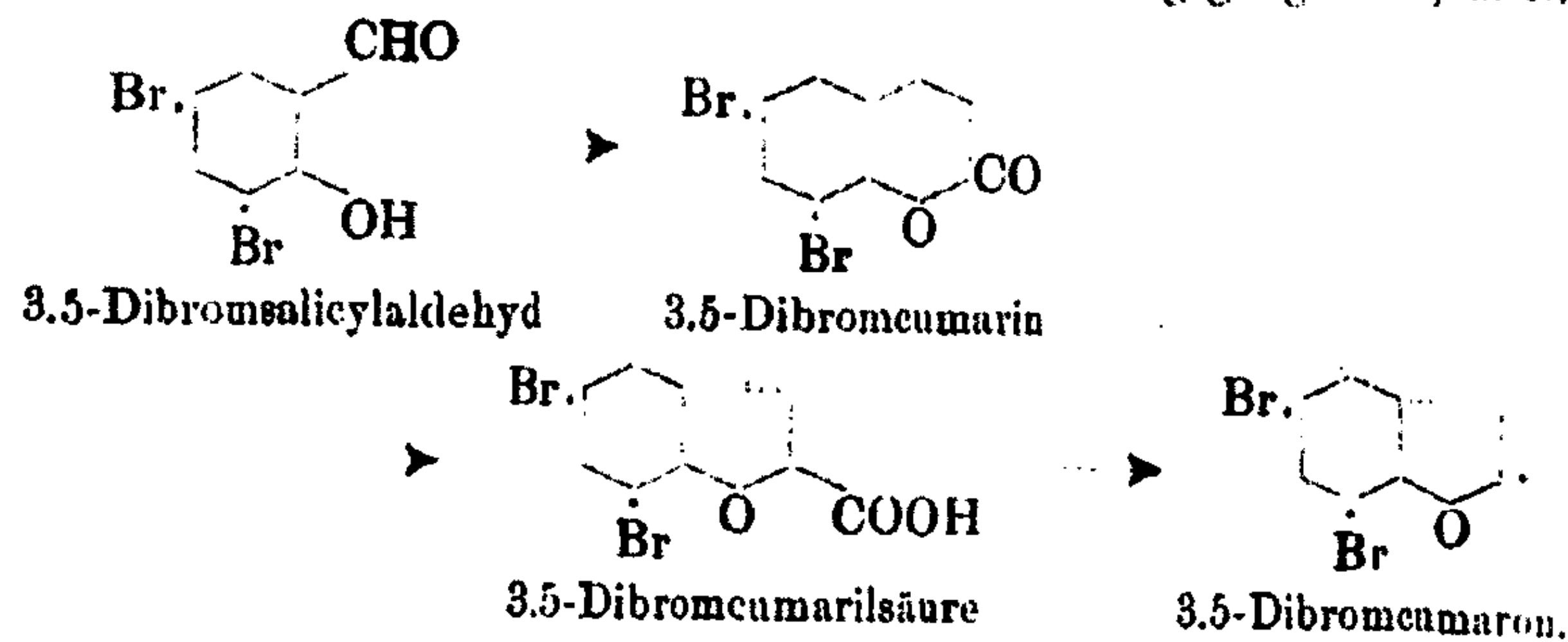
wegen des unmittelbaren Zusammenhanges der Cumarone mit dem Cumarin, für welches, ausgehend vom Salicylaldehyd die Nomenclatur



¹⁾ Simonis und Wenzel, diese Berichte 33, 2326 [1900].

²⁾ Ann. d. Chem. 312, 237 [1900].

festgelegt und in die Lehr- und Hand-Bücher übergegangen ist, z. B.¹⁾

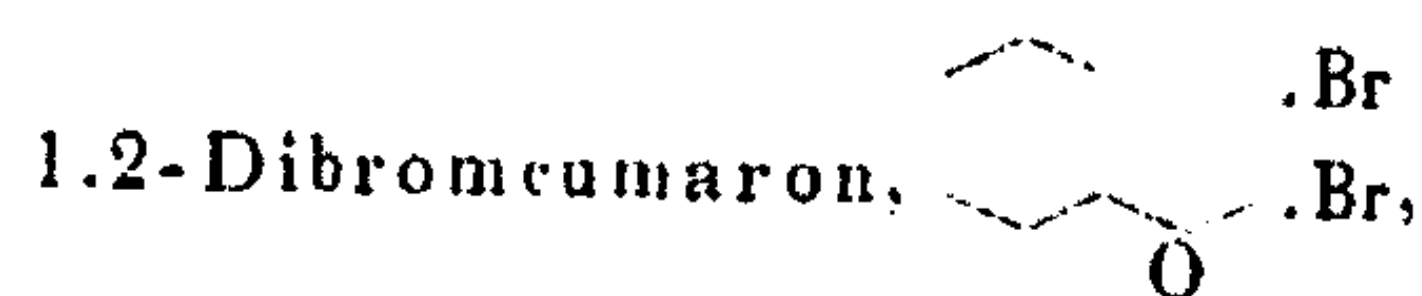


Nach Stoermer müsste die letzte Verbindung 4,6-Dibromocumaron benannt werden.

Das von Stoermer und Helbig synthetisch erhaltene 4-Bromcumaron²⁾ ist also auch identisch mit dem von mir und Wenzel beschriebenen³⁾ 5-Bromcumaron, ebenso wie die zugehörigen Cumarilsäuren.

Gleichzeitig benutze ich die Gelegenheit, noch einige Resultate über die gebromten Cumarone mitzuteilen, da ich die Untersuchung derselben hiermit abschliesse.

Ich habe schon vor einiger Zeit gefunden, dass die Bromderivate des Cumaron, welche aus den Dibromiden durch Kochen mit Natriumalkoholatlösung erhalten werden, mit Leichtigkeit noch ein weiteres Bromatom aufnehmen, indem unter Bildung des intermediären 1,2-Dibromids und Bromwasserstoffabspaltung 1,2-Bromverbindungen gebildet werden.



ist mittlerweile schon von Stoermer⁴⁾ beschrieben worden. Ich erhielt es s. Z. ebenfalls aus dem Monobromcumaron Ebert's⁵⁾ durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstofflösung. Das beim Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Oel wurde fractionirt und die um 250° übergehende Menge im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und abgepresst. Die Substanz zeigte dann den Schmp. 25—26°.

¹⁾ Siehe Note 1 auf S. 781.

²⁾ Ann. d. Chem. 312, 323 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 1966 [1900].

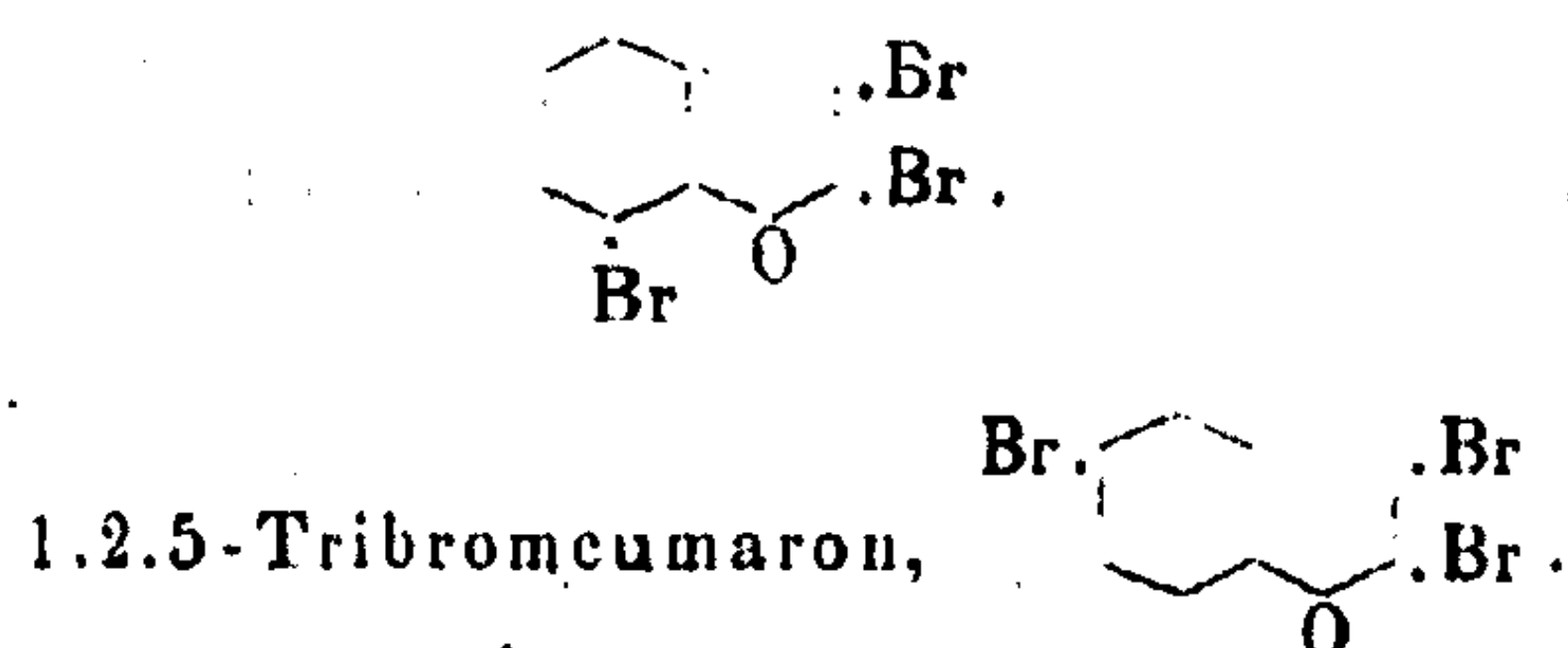
⁴⁾ Ann. d. Chem. 312, 314 [1900].

⁵⁾ Ann. d. Chem. 226, 354. — Ist nach Stoermer ein Gemisch von 1- und 2-Bromcumaron. Das ähnlich erhaltene 1,5-Di- und 1,3,5-Tri-Bromcumaron ist jedenfalls einheitlich. Allerdings liegen für die 1-Stellung hier positive Beweise noch nicht vor.

0.1704 g Sbst.: 0.2318 g AgBr,
 $C_9H_7OBr_2$. Ber. Br 57.95. Gef. Br 57.89.

Während die Monobromverbindung mit kalter concentrirter Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung liefert, erhält man hier erst beim Erwärmen eine schwache Violetfärbung.

Das durch weitere Einwirkung von Brom entstehende Tribromcumaron, für welches ich s. Z. den Schmp. 83–85° fand, besitzt nicht, wie Stoermer vermuthet, die Formel 1.2.4 (nach meinem Schema 1.2.5), da es mit dieser unten beschriebenen Verbindung nicht identisch ist. Wahrscheinlich ist es also die 1.2.3-Verbindung:



Molekulare Mengen 1.5-Dibromcumaron vom Schmp. 78°¹⁾ und Brom wurden in Schwefelkohlenstofflösung 14 Tage stehen gelassen, bis die Lösung entfärbt war. Beim Oeffnen des Gefässes entwickelten sich grosse Mengen Bromwasserstoff. Nach dem Abdunsten im Exsiccator hinterblieben strahlenförmige Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den Schmp. 115° zeigten.

0.1624 g Sbst.: 0.2580 g AgBr.
 $C_9H_5OBr_2$. Ber. Br 67.59. Gef. Br 67.60.

Dieses in quantitativer Ausbeute entstehende Tribromcumaron ist im Gegensatz zu dem 1.3.5-Isomeren²⁾ in absolutem Alkohol schwer löslich. Es giebt wie dieses mit Schwefelsäure keine Farbreaction.



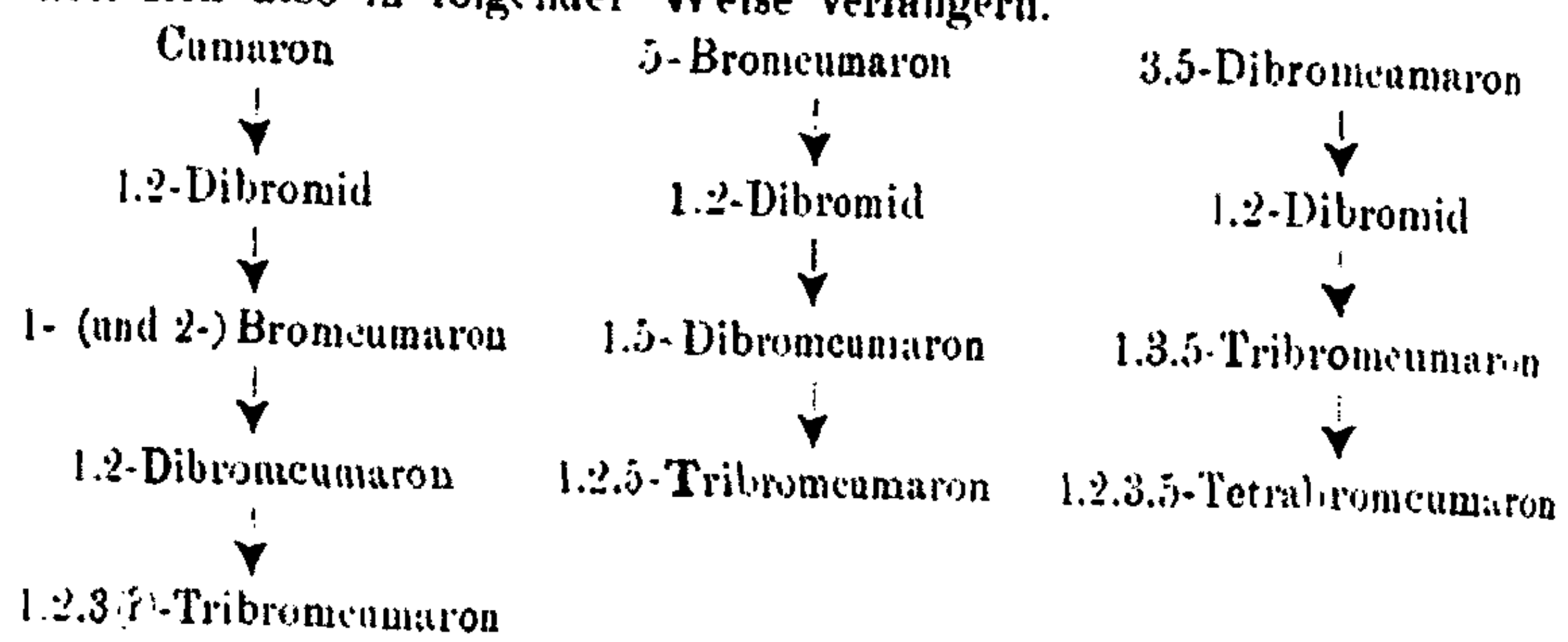
Das 1.3.5-Tribromcumaron³⁾ reagirt nur äusserst träge mit Brom. Eine Entfärbung der Lösung der molekularen Mengen trat erst nach mehreren Monaten ein. Der nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibende Rückstand krystallisirte in weissen Nadeln vom Schmp. 134°.

0.2172 g Sbst.: 0.3787 g AgBr.
 $C_8H_7OBr_4$. Ber. Br 73.73. Gef. Br 74.19.

Auch dieses Tetrabromcumaron ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln noch leicht löslich. Eine charakteristische Färbung mit Schwefelsäure tritt nicht ein.

¹⁾ Simonis und Wenzel, diese Berichte 33, 1965 und 1967 (1900).

Die in den Berichten (33, 2328 [1900]) angeführte Tabelle 2 lässt sich also in folgender Weise verlängern.



Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

123. W. Marckwald: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. März 1901.)

In meiner soeben erschienenen Abhandlung: »Ueber die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles. I.« ist auf S. 481 d. Jahrganges dieser Berichte, Z. 15 v. u. der Satz: »Die Le Bel'sche Annahme würde durch die Formel:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{c \cdot b - y}{c \cdot a - x}$$
 ausgedrückt werden«, als unrichtig zu streichen. Der übrige Inhalt der Abhandlung wird dadurch in keiner Weise berührt.

Sitzung vom 25. März 1901.

Vorsitzender: Hr. J. H. van 't Hoff, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende setzt die Gesellschaft von dem Hinscheiden ihres Mitgliedes

DR. P. ANTONIO LONGI.

Director des städtischen chemischen Laboratoriums in Rom, in Kenntniss.

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

Der Vorsitzende begrüsst alsdann die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder, Hrn. Prof. Dr. L. Berend aus Kiel und Hrn. Dr. H. Trommsdorff aus Heidelberg.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

de Sanctis, Dr. G., Rom;	Fresenius, F., Marburg;
Blume, E., Erlangen;	Bruncke, H., »
Walter, A., »	Grüters, M., »
Huidmarsh, L., Leipzig;	Unverzagt, W., »
Riess, G., Tübingen;	Guttman, O., Berlin;
Zoeppritz, R., »	Skita, Dr. A., »
Deiglmayr, I., »	Bruck, N., Charlottenburg;
Manz, P., »	Lewin, Dr. N., Odessa;
List, G., »	Kahn, Dr. R., Münster i. W.;
Sauntermeister, C., »	Bode, Dr. K., »
Seeburger, Dr., Landau;	Fritzweiler, Dr. R., Berlin;
Wager, Dr. M., Leipzig;	Porter, J. J., Cincinnati;
Byers, Prof. H. G., Seattle;	Liebermann, M., Berlin;
Brewer, C. E., Wake Forest;	Cohn, A., »
Nuttall, W. H., Bern;	Huldschinsky, E., »
Lloyd, L. L., »	Santer, V., »
Sierp, Prof. H., Feldkirch;	

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

- Lohse, Oscar, Berlin SW., Königgrätzerstr. 43, Lab. v. Dr. Bein (durch S. Bein und R. Wolfenstein);
 Lambotte, E., Köln, Hohenzollernring 73 (durch E. Mohr und R. Stollé);
 Müller, Dr. Max, Altdamm-Stettin, Papierstoffabrik (durch P. Jacobson und F. Sachs);
 Willeke, Dr. H., Luitpoldstr. 3, } München (durch F. Wein-
 Kapeller, Dr. G., Luisenstr. 52, } land und C. Mai);
 Lenter, Prof. Victor, Madison, Wisc., Univ. of Wisconsin (durch H. W. Hillyer und E. Kremers);
 Vermeulen, H., Groningen (durch A. T. Hollemann und J. Eykman);
 Girsewald, Conway Frhr. von, Pasewalk, Gartenstr. 33 (durch O. N. Witt und A. Junghahn);
 Müller, Dr. Fr., Grünau-Berlin, (durch P. J. Meyer und L. Landshoff);
 Euler-Chelpin, Dr. H. von, Priv.-Doc. a. d. Universität Stockholm (durch J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer. Für 1897, Heft 1. Braunschweig 1901.
 773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. B. Ahrens. VI. Band. 5—6. Heft: Alfr. Lottermoser, Ueber anorganische Colloïde. Stuttgart 1901.
 741. N. A. Bunge: Coursus der chemischen Technologic. 4. Lfg. Metallurgie. Kiew 1900. (In russischer Sprache).
 1061. H. W. Vogel's Photographie für Fachmänner und Liebhaber, bearbeitet von Dr. E. Vogel. Braunschweig 1900.
 1062. B. Kröhnke: Methode zur Entsilberung von Erzen. Stuttgart 1900.
 1063. Die deutsche Landwirthschaft auf der Weltausstellung in Paris. Bonn 1900.
 1064. Edv. Hjelt und O. Aschan: Lärobok i organisk kemi. Helsingfors 1900—1901.
 1065. Recueil de planches sur les sciences, les arts liberaux et les arts mécaniques avec leurs explications. Paris 1767. (Geschenkt durch Hrn. Dr. J. F. Holtz).

Der Vorsitzende:
 J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer:
 A. Pinner.

Mittheilungen.

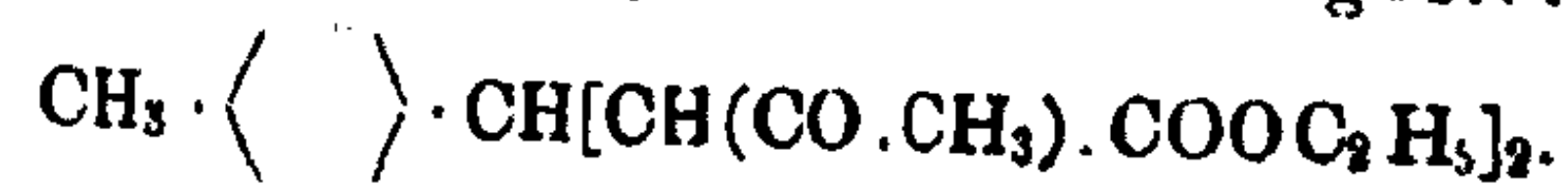
124. B. Flürscheim: Ueber *p*-Methylbenzylidenacetessigester.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 4. März 1901; mitgetheilt i. d. Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Hrn. Prof. Dr. Knoevenagel, und im Anschluss an dessen Arbeiten über die Einwirkung von Aldehyden auf β -Diketone und β -Ketonsäuren¹⁾ untersuchte ich die Einwirkungsproducte von Acetessigester auf *p*-Toluylaldehyd, sowie einige Derivate dieser Einwirkungsproducte.

Der Toluylaldehyd wurde nach Gattermann²⁾ durch Einleiten von Kohlenoxyd in Toluol und Aluminiumchlorid dargestellt; die Ausbeute an reinem, fractionirtem Aldehyd schwankte zwischen 32 und 42 pCt. der Theorie.

I. *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester,

Zur Darstellung dieses Körpers erwies sich nach verschiedenen Versuchen folgendes Verfahren als das beste: 36 g im Kohlensäurestrom fractionirter *p*-Toluylaldehyd werden in einem kleinen Kolben mit 78 g Acetessigester gemischt; dann giebt man 3 g Diäthylamin zu und erwärmt gleichzeitig auf dem Wasserbade, bis ein eingetauchtes Thermometer 40° zeigt. Alsdann verkorkt man den Kolben gut und überlässt die Mischung einige Wochen sich selbst.

Schon nach wenigen Stunden bemerkt man eine Wasserabscheidung, während die Masse gewöhnlich nach 1–2 Tagen zu erstarren beginnt. Die Ausbeute an rohem, gelb gefärbtem *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester vom Schmp. 125–128° beträgt 107 g = 98.6 pCt. der Theorie.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol oder Ligroin in farblosen Nadeln; nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigen dieselben den constanten Schmp. 132.5°.

0.1838 g Sbst.: 0.4495 g CO₂, 0.1163 g H₂O. — 0.1712 g Sbst.: 0.4174 g CO₂, 0.1128 g H₂O.

¹⁾ Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 25 [1894]; 288, 321 [1895]; 297, 133 [1897]; 303, 223 [1898]; diese Berichte 29, 172 [1896]; 31, 730; 31, 738 [1898]; Knoevenagel und W. Faber, diese Berichte 31, 2773 [1898]; Knoevenagel und Goldsmith, diese Berichte 31, 2465 [1898].

²⁾ Gattermann und Koch, diese Berichte 30, 1622 [1897].

$C_{20}H_{26}O_6$. Ber. C 66.30, H 7.18.
Gef. » 66.70, 66.47, » 7.02, 7.80.

Die vermuthlich auch hier entstehenden Stereoisomeren versuchte ich nicht zu isoliren¹⁾.

II. *p*-Methylbenzylidenacetessigester,



Bei einem der Versuche, welche *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester ergeben sollten, waren 37.5 g Toluylaldehyd mit 81.4 g Acetessigester und 0.5 g Diäthylamin bei Zimmertemperatur angesetzt worden. Da keine Krystallisation eintrat, wurden im Verlaufe dreier Tage noch 30 Tropfen Diäthylamin zugegeben. Schliesslich schieden sich 24 g, dann nach weiterem Zusatz von 5 Tropfen Diäthylamin noch 6 g eines sehr krystallisirten, grünlich-gelben Körpers vom Schmp. 72–75° aus, der sich als *p*-Methylbenzylidenacetessigester erwies. Das Filtrat wurde unter gelindem Erwärmen mit ziemlich viel Diäthylamin versetzt und ergab nun nach dreiwöchentlichem Stehen 32 g *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester.

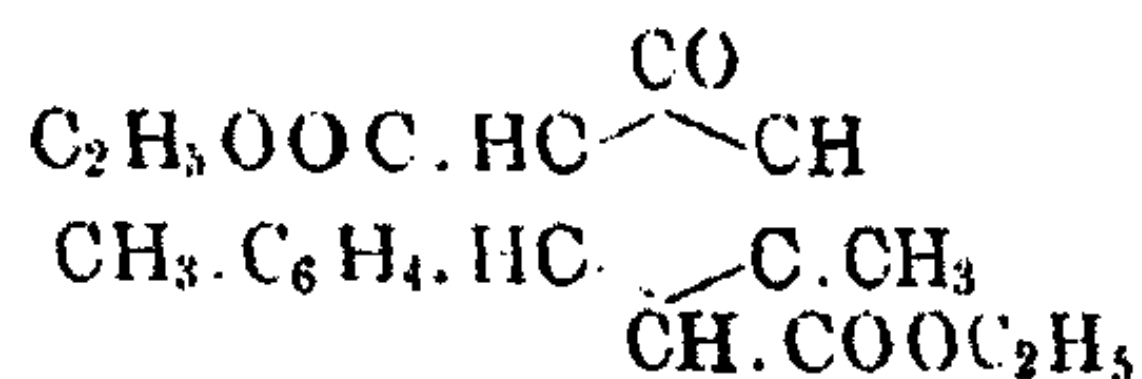
Es hatte sich mithin aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Acetessigester bei Zimmertemperatur gegen alles Erwarten zuerst eine bedeutende Menge des Monoesters gebildet²⁾, eine Erscheinung, die nur durch den relativ geringen Zusatz von Diäthylamin bedingt sein konnte.

Der *p*-Methylbenzylidenacetessigester schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin oder nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol constant bei 74°.

0.1923 g Subst.: 0.1111 g H₂O. — 0.1652 g Subst.: 0.4382 g CO₂. —
0.1636 g Subst.: 0.4330 g CO₂. 0.1064 g H₂O.

$C_{14}H_{16}O_3$. Ber. C 72.41, H 6.89.
Gef. » 72.34, 72.19 » 6.42, 7.21.

III. 3-Methyl-4.6-Dicarboxäthyl-5-*p*-Tolyl-Cyclohexanon.



7 g des rohen *p*-Methylbenzylidenbisacetessigesters werden mit absolutem Alkohol übergossen und ein mässiger Strom trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, wobei alles in Lösung geht. Die alkoholische Salzsäure wird dann auf dem Wasserbade verjagt; den öligen Rückstand zerreibt man in einer Kältemischung mit einigen Tropfen Alkohol und etwas mehr Aether und lässt einige

¹⁾ Rabe, Ann. d. Chem. 313, 129 [1900].

²⁾ Vergl. Knoevenagel, diese Berichte 31, 730, Ann. 4 [1898].

Stunden stehen. Die Ausbeute an auf dem Thonteller getrocknetem Rohproduct vom Schmp. 79–81° beträgt 3.3 g.

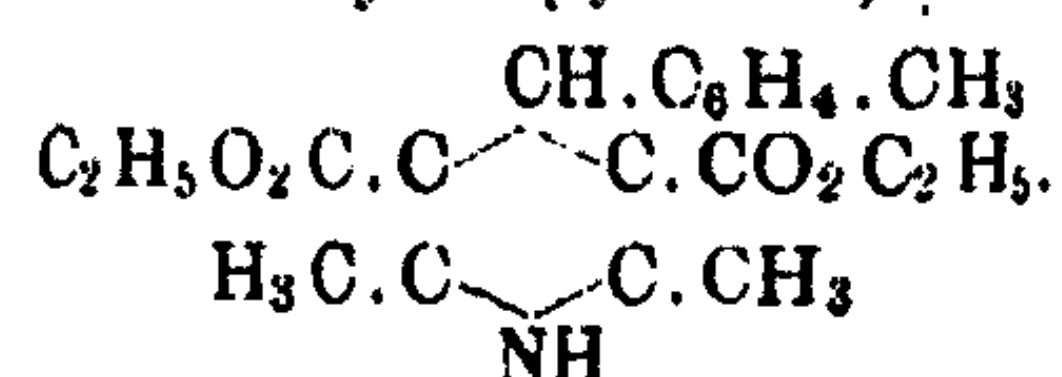
Zum Umkrystallisiren des Rohproducts eignet sich nur Ligroin in grossem Ueberschuss, indem man dasselbe der freiwilligen Verdunstung überlässt. Bei andersartigem Verfahren erhält man stets ein Oel.

Nach dreimaligem Umkrystallisiren verflüssigt sich das nunmehr farblose Product unverändert bei 84–85°.

0.1389 g Sbst.: 0.3556 g CO₂. — 0.1161 g Sbst.: 0.2994 g CO₂. — 0.2550 g Sbst.: 0.1594 g H₂O.

C₂₀H₂₄O₅. Ber. C 69.77, H 6.98.
Gef. » 69.82, 70.33, » 6.95.

IV. 2.6-Dimethyl-3.5-Dicarboxäthyl-4-*p*-Tolyl-Dihydropyridin,



Behufs Gewinnung dieses Körpers aus *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester wurde in eine absolut-alkoholische Suspension des Letzteren trocknes Ammoniak mit und ohne äussere Wärmezufuhr eingeleitet. Nach dem Erkalten wurde jedoch stets unveränderter *p*-Methylbenzylidenbisacetessigester zurückerhalten, was übrigens dem Verhalten des homologen Benzylidenbisacetessigesters völlig entspricht.

Dagegen gelangt man in guter Ausbeute zum substituirten Dihydropyridin, wenn man von *p*-Methylbenzylidenacetessigester und *β*-Aminocrotonsäureester ausgeht.

4.3 g (entspr. 1 Mol.) *β*-Aminocrotonsäureester werden mit einer Lösung von 7.7 g (entspr. 1 Mol.) *p*-Methylbenzylidenacetessigester in wenig absolutem Alkohol versetzt und 1–1½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es entsteht ein Oel, aus welchem man durch Reiben mit einem Glasstabe eine hellgelbe Masse vom Trockengewichte 10.6 g und vom Schmp. 100–120° erhält.

Dieses Rohproduct zerreibt man im Mörsel mit Ligroin, wobei nur Unreinheiten in Lösung gehen; der abgesogene und getrocknete Rückstand wird nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos und zeigt den constanten Schmp. 138°.

0.1656 g Sbst.: 6.3 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1542 g Sbst.: 0.3939 g CO₂. 0.1047 g H₂O.

C₂₀H₂₅O₄N. Ber. C 69.97, H 7.29, N 4.08.
Gef. » 69.67, » 7.54, » 4.32.

V. 3-Methyl-5-*p*-Tolyl-Cyclohexenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \text{CO} \end{array}$

und

VI. β -*p*-Tolylglutarsäure, $\text{CH}_3 \cdot \left(\text{C}_6\text{H}_4 \right) \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$.

5 g des rohen *p*-Methylbenzylidenbisacetessigesters wurden in eine im Wasserbade erhitze Lösung von 5 g Kalilauge in 6 ccm Wasser eingetragen und dann noch auf dem Wasserbade weiter erwärmt, bis kein Alkohol mehr entwich. Es war eine dunkelrothe Flüssigkeit entstanden; dieselbe wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung (A) von der alkalischen (B) getrennt.

A hinterliess nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdunsten des Aethers ein braunrothes Oel (rohes Methyl-*p*-Tolyl-Cyclohexenon) vom Gewichte 0.8 g = 29 pCt. der Theorie.

B ergab nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen hellgelben Niederschlag (β -*p*-Tolylglutarsäure) vom Schmp. 158°, in einer Ausbeute von 1.82 g = 59.2 pCt. der Theorie. Bei einem anderen Versuche, unter Anwendung heisser concentrirter Kalilauge (ca. 80-proc.), wurden unreinere Producte erhalten. Die Ausbeute an roher β -*p*-Tolylglutarsäure betrug 60.4 pCt., an diesmal gelbgrün gefärbtem Cyclohexenon 36 pCt. der Theorie.

Wenn man dagegen 20 g des rohen *p*-Methylbenzylidenbisacetessigesters während 1½ Stdn. mit einer Lösung von 20 g Aetzkali in 180 g Wasser unter Rückflusskühlung zum Sieden erhitzt, so beträgt die Ausbeute an Cyclohexenon nach einmaligem Fractioniren desselben 8.35 g = 75.6 pCt. der Theorie, während sich 0.6 g = 5 pCt. *p*-Tolylglutarsäure ergeben.

Das rohe *p*-Tolyl-Methyl-Cyclohexenon reinigt man durch zweimalige Vacuumdestillation. Zuletzt geht das Oel unter 16 mm Druck von 198—202° über und ist nur noch schwach citronengelb gefärbt. Das Destillat erstarrt in der Winterkälte nach wenigen Stunden vollständig und zeigt dann den Schmp. 42—43°. Aus viel heissem Ligroin durch freiwillige Verdunstung krystallisirt, schmilzt es bei 46°.

0.1942 g Sbst.: 0.5974 g CO₂. — 0.2146 g Sbst.: 0.1555 g H₂O. —
0.1869 g Sbst.: 0.5733 g CO₂, 0.1344 g H₂O.

C₁₁H₁₈O. Ber. C 84.00, H 8.00.
Gef. > 83.88, 83.68, > 8.05, 7.97.

Die rohe *p*-Tolylglutarsäure wird folgendermaassen gereinigt: Man löst sie in heisser, verdünnter Natronlauge, filtrirt, fällt durch Salzsäure und wiederholt dies mehrmals. Schliesslich krystallisirt die Substanz aus heissem Wasser in breiten, weissen Nadeln vom Schmp. 164—165°.

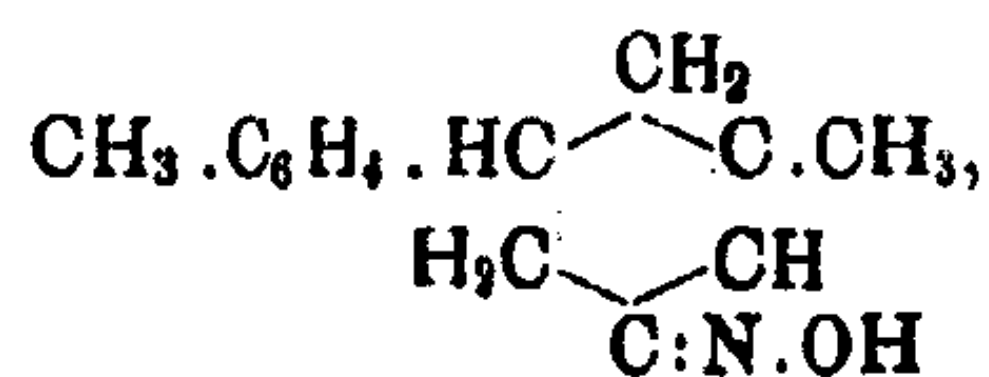
0.1181 g Sbst.: 0.2628 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.0817 g H₂O.

C₁₃H₁₁O₄. Ber. C 64.86, H 6.31.
Gef. » 65.28, 65.11, » 6.16, 6.53.

Aus der Mutterlauge der rohen *p*-Tolylglutarsäure liess sich stets durch Ausäthern eine zwischen 70° und 80° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit gewinnen.

Dieselbe zeigt einen sehr eigenthümlichen Geruch, der durch Alkalien in einen deutlichen Seifengeruch übergeht, während Säure das ursprüngliche Aroma regenerirt. Vielleicht liegt hier eine ungesättigte Fettsäure vor.

VII. Oxim des 3-Methyl-5-*p*-Tolyl-Cyclohexenons,



2 g festes Cyclohexenon (entspr. 1 Mol.) in 15 ccm Alkohol wurden mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin (entspr. ca. 1½ Mol.) in wenig Wasser versetzt, durch concentrirte Sodalösung neutralisirt und unter weiterem Alkoholzusatz mehrere Stunden bei Rückflusskühlung gekocht. Im Reaktionsgemische fand sich, neben Kochsalz, unzersetztem salzsaurem Hydroxylamin und Harzen, nur wenig Oxim vor. Dasselbe ist schwer löslich in Ligroin, leicht dagegen in Alkohol, aus welchem es nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein und farblos erhalten werden kann. Es zeigt schliesslich den Schmp. 125—126°, der sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr ändert.

0.0955 g Sbst.: 5.3 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₄H₁₇NO. Ber. N 6.51. Gef. N 6.39.

In folgender Tabelle ist die Löslichkeit der Körper I bis VII in den gebräuchlichen Solventien wiedergegeben:

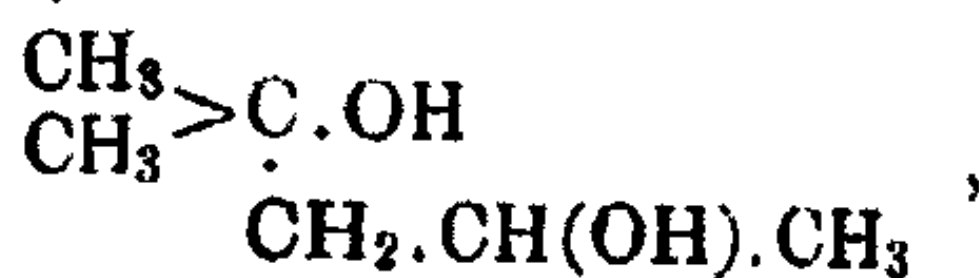
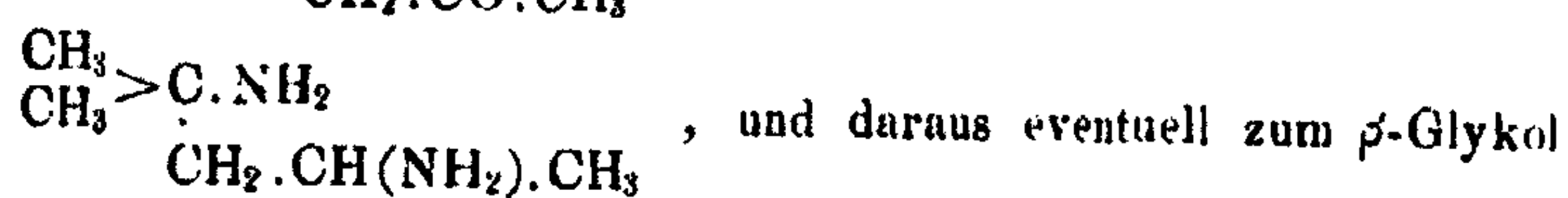
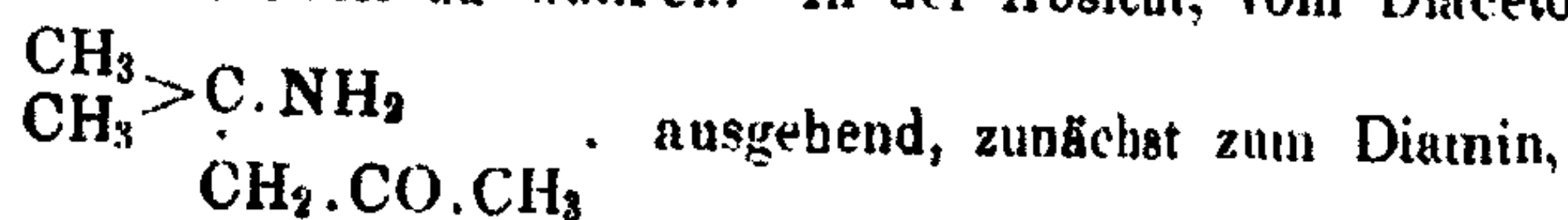
(K = Kälte, W = Wärme, nl = nicht löslich, swl = sehr wenig löslich, wl = wenig löslich, l = löslich, ll = leicht löslich, sll = sehr leicht löslich.)

	I		II		III		IV		V		VI		VII	
	K	W	K	W	K	W	K	W	K	W	K	W	K	W
Alkohol	l	sll	l	sll	sll	ll	sll	sll	ll	sll	l	sll	l	sll
Benzol	ll	sll	sll	sll	ll	sll	sll	nl	nl	ll	sll	nl	nl	ll
Ligroin	swl	l	wl	ll	l	sll	nl	l	sll	nl	swl	wl	swl	wl
Aceton		sll		sll		sll		sll		sll		sll		sll
Chloroform		sll		sll		sll		sll		sll		nl		sll
Aether	l	l	sll	sll	l	ll	sll	ll	sll	ll	ll	ll	ll	ll
Wasser	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	wl	ll	--	--

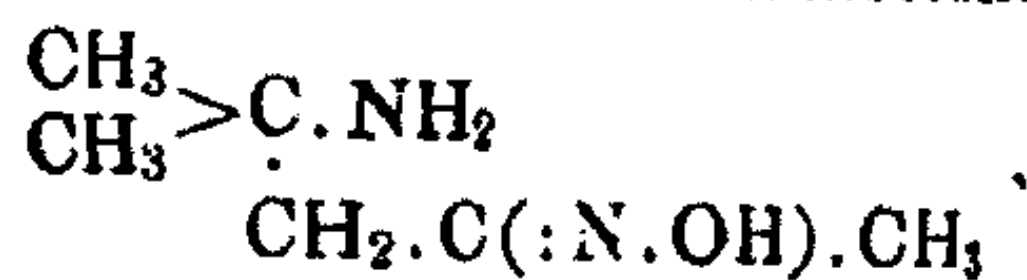
125. M. Kohn: Ueber das Oxim des Diacetonamins.

(Eingegangen am 8. März 1901.)

Die erst jüngst in diesen Blättern erschienene vorläufige Mittheilung von C. Harries¹⁾ »Ueber eine neue Darstellungsweise zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe«, in der des Oxims des Diacetonamins Erwähnung gethan ist, veranlasst mich, da ich schon seit einiger Zeit mit dem Studium dieses Körpers beschäftigt bin, über die bisherigen Ergebnisse meiner, allerdings erst im Gange befindlichen Untersuchungen zu berichten, um mir dadurch das Recht der ungestörten Weiterarbeit zu wahren. In der Absicht, vom Diacetonamin,



zu gelangen. ist zunächst das Oxim des Diacetonamins,



dargestellt worden, das durch Reduction in das genannte Diamin übergeführt werden sollte.

Für die Darstellung des Oxims erwies sich die Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen als zweckmässig:

50 g Diacetonaminoxalat werden in 80 g Wasser durch Erwärmen im Wasserbade gelöst, alsdann wird abgekühlt, wobei ein Theil des Salzes wieder ausfällt und eine völlig erkaltete Lösung von 46 g Aetzkali in der gleichen Gewichtsmenge Wasser allmählich hinzugegeben, wobei das freie Diacetonamin zur Abscheidung kommt. In das gesammte Gemisch lässt man nun 20 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, unter häufigem Umschütteln einfließen, wobei das ölige Diacetonamin verschwindet. Dann wird zwölf Stunden stehen gelassen und mit Aether ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden, nachdem sie mit Kaliumcarbonat getrocknet sind, vom Aether befreit und das zurückbleibende, dickflüssige Product im Vacuum destillirt. Unter einem Druck von 12 mm destillirt die gesammte Flüssigkeitsmenge von 120—122° (bei 17 mm von 133—135°) über und erstarrt fast momentan in der Vorlage und zum Theile auch im Kühlrohr zu einem compacten Krystallkuchen.

¹⁾ Diese Berichte 34, 300 [1901].

Durch Umkrystallisiren aus reinem Ligroin erhält man die Substanz in gut ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen, die zu rosetten- und ährenförmigen Gebilden sich vereinigen. Die aus Ligroin umkrystallisirte Substanz beginnt um 50°, etwas zu sintern, und ist bei 58° geschmolzen. Die Analysen des vacuumtrocknen Körpers ergaben:

0.1679 g Sbst.: 0.1635 g H₂O, 0.8485 g CO₂. — 0.1219 g Sbst.: 23.20 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1913 g Sbst.: 36.75 ccm N (18°, 754 mm).

C₈H₁₄N₂O. Ber. C 55.38, H 10.77, N 21.54.

Gef. » 55.79, » 10.82, » 21.79, 22.01.

Die Molekulargewichtsbestimmungen, nach der Methode von Bleier-Kohn¹⁾ im Anilindampfe ausgeführt, ergaben:

0.0118 g Sbst. bewirkten eine Druckerhöhung von 139 mm Parafinöl. (Constante für Anilin = 1490). — 0.0240 g Sbst. bewirkten eine Druckerhöhung von 277 mm Paraffinöl. (Constante für Anilin = 1490.)

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

C₈H₁₄N₂O. Ber. 130. Gef. 126.5, 129.09.

Die in Wasser ziemlich lösliche Base zeigt schwachen Oximgeruch und liefert charakteristische Reactionen mit gewissen Metallsalzlösungen. Sie besitzt bei Siedehitze nur geringes Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung. Setzt man ihrer wässrigen Lösung Kupfersulfat zu, so resultirt eine tiefblaue Lösung. Beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung mit Silbernitratlösung erhält man einen Silber Spiegel. Setzt man zur überschüssigen wässrigen Lösung der Base Quecksilberchloridlösung, so erhält man eine weisse, käsige Fällung, die beim Umschütteln sich wieder löst. Setzt man hingegen zu überschüssiger Quecksilberchloridlösung eine wässrige Lösung der Base, so löst sich der ursprünglich entstandene Niederschlag in der Kälte nicht, wohl aber verschwindet er beim Erwärmen und fällt beim Erkalten wieder aus; doch lösen auch sehr geringe Mengen von verdünnter Salzsäure den Niederschlag in der Kälte.

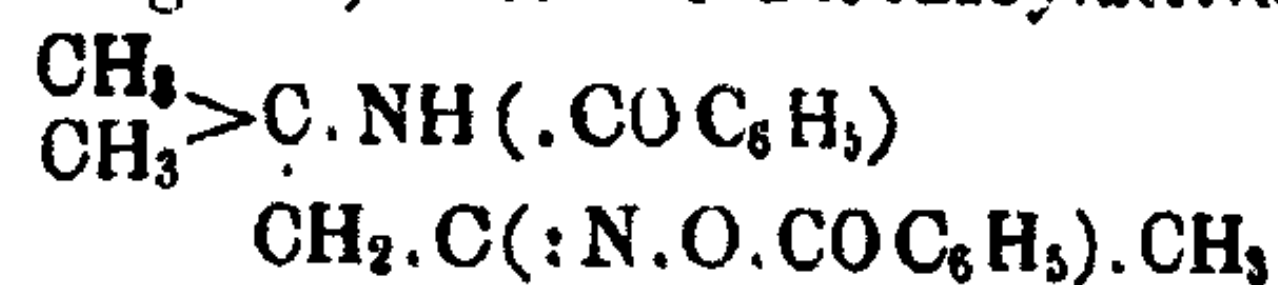
Das Pikrat des Aminoxims erhält man, wenn man eine heiss gesättigte Pikrinsäurelösung zu einer wässrigen Lösung von überschüssiger Base setzt, in citronengelben Täfelchen, die durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt werden können. Das Oxalat bildet sich, wenn man die trockne, ätherische Lösung der Base mit einer gleichfalls trocknen ätherischen Lösung von wasserfreier Oxalsäure versetzt. Das mit Aether ausgewaschene Salz stellt, in dieser Weise bereitet, ein weisses Pulver dar, das an der Luft nicht zerfließt.

Schliesslich sei noch das Verhalten des Diacetonaminoxims bei der Benzoylirung erwähnt, die nach der Methode von Schotten-Bau-

¹⁾ Monatshefte für Chemie, November 1899, zweite Mittheilung.

mann ausgeführt wurde. Zu diesem Zwecke wurde das Oxim in 10-procentiger Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt, wobei unter Erwärmung ein Krystallkuchen zur Abscheidung kam, der durch Auswaschen mit kaltem Wasser vom anhaftenden Alkali befreit, schliesslich aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so feine Nadeln, die bei 121—123° schmelzen. Dieses Benzoylproduct eignet sich auch zum Nachweis geringer Mengen des Aminoxims, da selbst in verdünnten, wässrigen Lösungen der Base Natronlauge und Benzoylchlorid beim Schütteln eine krystallinische Fällung des Benzoylderivates liefern die nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol durch die Schmelzpunktsbestimmung identificirt werden kann.

Die Analysen ergaben, dass das Dibenzoylderivat



vorliegt.

0.1843 g Sbst.: 0.1101 g H₂O, 0.4810 g CO₂. — 0.1811 g Sbst.: 13.25 cem N (17°, 762 mm).

C₂₀H₂₂O₃N₂. Ber. C 71.00, H 6.51, N 8.29.

Gef. » 71.17, » 6.68, » 8.51.

Gegenwärtig bin ich noch mit der genaueren Untersuchung des Diacetonaminoxims beschäftigt. Namentlich gedenke ich, sein Verhalten gegenüber salpetriger Säure, ferner die Einwirkung von Aldehyden, die Heintz¹⁾, E. Fischer²⁾ und Antrick³⁾ beim Diacetonamin selbst erforscht haben, zu studiren. Ich möchte weiterhin die oben erwähnte Umsetzung des von Harries durch Reduction des Aminoxims dargestellten Diamins mit salpetriger Säure durchführen, da auch die Synthese dieses Diamins von mir beabsichtigt war.

Die vorstehende Mittheilung soll insbesondere bezwecken, dass Hr. C. Harries, in dessen eigentlichem Arbeitsplan die Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe liegt, die weitere Fortführung meiner Versuche mit dem von mir unabhängig von ihm bereits vor längerer Zeit und in einer anderen Absicht dargestellten Diacetonaminoxim nicht als einen unbefugten Eingriff in sein Arbeitsgebiet betrachten möge.

Wien, den 9. März 1901.

II. chemisches Universitätslaboratorium des Hofrathes Professor A. Lieben.

¹⁾ Ann. d. Chem. 178, 326; 189, 214; 191, 122; 193, 62.

²⁾ Diese Berichte 16, 2237 (1883); 17, 1793 (1884).

³⁾ Ann. d. Chem. 227, 367.

126. Emil Fischer und Otto Seuffert: Ueber das Indazol.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

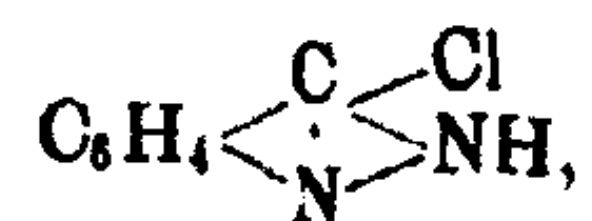
(Eingegangen am 15. März 1901.)

Die Beziehungen zwischen dem Indazol¹⁾ und dem Anhydrid der *o*-Hydrazinbenzoësäure²⁾, welche aus den Structurformeln



abgeleitet werden können, sind bisher experimentell nicht geprüft worden. Diese Lücke wird durch nachfolgende Versuche ausgefüllt, welche zugleich eine bequeme Darstellung des bisher schwer zugänglichen Indazols aus der jetzt sehr billigen Anthranilsäure ergeben haben.

Das Anhydrid, oder auch die *o*-Hydrazinbenzoësäure selbst, werden nämlich durch Phosphoroxychlorid in das von Bamberger³⁾ auf ganz anderem Wege erhaltene Chlorindazol,



verwandelt, und dieses lässt sich durch Zinkstaub und Salzsäure reduciren. Man gewinnt so das Indazol in recht guter Ausbeute aus der Anthranilsäure durch wenige, leicht ausführbare Reactionen.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf *o*-Hydrazinbenzoësäure.

Das Oxychlorid verändert bei 100—120° sowohl die freie Hydrazinbenzoësäure, wie ihr Hydrochlorat schnell, liefert aber verschiedene Producte, je nachdem die Reaction im offenen oder geschlossenen Gefässe vor sich geht. Im ersten Falle entsteht vorzugsweise *o*-Hydrazinbenzoësäureanhydrid, im letzteren wird dieses allmählich weiter in Chlorindazol umgewandelt. Der Unterschied ist wohl auf die Mitwirkung der comprimirten Salzsäure beim Arbeiten im Einschlussrohr zurückzuführen.

Die Bildung des *o*-Hydrazinbenzoësäureanhydrids erfolgt unter diesen Umständen glatter als beim Erhitzen der Säure und ist deshalb für die Darstellung vorzuziehen. Zu dem Zwecke wird das Hydrochlorat der Hydrazinbenzoësäure mit der 6—7-fachen Menge Phosphoroxychlorid unter Rückfluss gekocht, wobei es ziemlich rasch unter starker Entwicklung von Salzsäure in Lösung geht. Nach dem Abdestilliren des Oxychlorids unter vermindertem Druck hinterbleibt ein dunkelgefärbter Rückstand, der sich in Wasser löst,

¹⁾ Ann. d. Chem. 221, 280 [1883]; 227, 309 [1885].

²⁾ Diese Berichte 13, 681 [1880]. Ann. d. Chem. 212, 333 [1882].

³⁾ Ann. d. Chem. 305, 356 [1899].

und aus dem durch Neutralisation mit Natronlauge und Ansäuern mit Essigsäure das Anhydrid der *o*-Hydrazinbenzoësäure als gelbbraune, krystallinische Masse gefällt wird. Zur Reinigung wird abfiltrirt und gewaschen, in wenig stark verdünnter Natronlauge gelöst und mit Thierkohle gekocht, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist. Durch Ansäuern mit Essigsäure erhält man dann das Anhydrid fast vollständig rein. Zur Analyse wurde es nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt: rein weisse Nadeln, die bei 242–244° unter Zersetzung unscharf schmelzen.

0.2148 g Sbst.: 40.5 ccm N (18°, 737 mm). — 0.1193 g Sbst.: 22.2 ccm N (20.5°, 745 mm).

$C_7H_5ON_2$. Ber. N 20.93. Gef. N 21.45, 21.21.

Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

Darstellung von Chlorindazol.

Wie schon erwähnt, geht die Wirkung des Phosphoroxychlorids im geschlossenen Rohre unter dem Einfluss der comprimirtten Salzsäure weiter. Wir haben uns überzeugt, dass beim Erhitzen von reinem *o*-Hydrazinbenzoësäureanhydrid im geschlossenen Rohre schon bei 100° nach 10 Stunden und bei 120° bereits nach 4 Stunden eine recht erhebliche Menge von Chlorindazol entsteht. Besser aber wird die Ausbeute, wenn man von vornherein salzsaure *o*-Hydrazinbenzoësäure für die Operation anwendet, wahrscheinlich, weil dann eine viel grössere Menge von Salzsäure entsteht. Dem entspricht folgende Vorschrift für die Darstellung des Chlorindazols:

Salzsaure *o*-Hydrazinbenzoësäure wird mit der 7-fachen Menge Phosphoroxychlorid 4 Stunden im Einschlussrohr auf 120° erhitzt, dann das überschüssige Phosphoroxychlorid unter stark vermindertem Druck vollständig abdestillirt und das zurückbleibende Chlorindazol mit Wasserdampf überdestillirt. Da es in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, fällt es aus dem Destillat beim Erkalten fast vollständig aus. Die Ausbeute beträgt ungefähr 75 pCt. der Theorie und das Product ist sehr rein. Weniger Phosphoroxychlorid oder Feuchtigkeit des Ausgangsmaterials verschlechtern die Ausbeute erheblich, während die geringen Beimengungen des *o*-Hydrazinbenzoësäurehydrochlorates, wie es nach der Vorschrift von E. Fischer¹⁾ durch Ausfällen mit Salzsäuregas und Waschen mit wenig Wasser erhalten wird, für den Gang der Reaction gleichgültig sind.

Das Chlorindazol zeigte den Schmp. 148° (corr. 150°) und die anderen, von Bamberger angegebenen Eigenschaften.

¹⁾ Diese Berichte 13, 681 [1880]. Die Ausbeute des so dargestellten *o*-Hydrazinbenzoësäurehydrochlorats betrug, auf Anthranilsäure berechnet, 80 pCt. der Theorie.

0.1858 g Sbst.: 29.3 ccm N (18°, 741 mm).

$C_7H_5N_3Cl$. Ber. N 18.36. Gef. N 18.03.

Es enthält das Halogen in auffallend fester Bindung. So kann es in alkalischer Lösung längere Zeit gekocht werden; selbst beim Schmelzen mit Aetzkali und wenig Wasser bis 250° war nach 10 Minuten nur wenig Chlor abgeschieden. Dagegen wird die Verbindung bei gelindem Glühen mit Natronkalk zerstört und liefert dabei reichliche Mengen von Anilin. Das durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhaltene Acetylproduct zeigte den Schmp. 67° (corr.)

Zur Darstellung der Nitrosoverbindung löst man das Chlorindazol in viel Eisessig und giebt unter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung zu. Die Nitrosoverbindung wird durch Wasser vollständig ausgefällt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Feine, verfilzte Nadeln vom Schmp. 89—90° (corr.).

0.1331 g Sbst.: 26.5 ccm N (20°, 756 mm).

$C_7H_4N_3OCl$. Ber. N 23.14. Gef. N 23.08.

Die Verbindung zeigt die Liebermann'sche Reaction und wird durch Kochen mit Säuren in Chlorindazol zurückverwandelt. Sie entspricht zweifellos dem Nitrosoindazol selbst und gehört wohl wie dieses in die Klasse der Nitrosamine.

Reduction des Chlorindazols.

Die Ablösung des Halogens findet durch Natrium und Alkohol oder Amylalkohol in der Hitze nur langsam und unvollkommen statt. Leicht lässt sie sich aber mit Salzsäure und Zinkstaub erreichen. Man löst zu diesem Zwecke 5 g Chlorindazol in 50 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und trägt allmählich ca. 4 g Zinkstaub ein, sodass die Flüssigkeit sich erwärmt. Zum Schluss wird unter Rückfluss gekocht und dann nochmals 4 g Zinkstaub zugegeben, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser kein Chlorindazol mehr ausscheidet, sondern klar bleibt. Aus der vom Zinkschlamm abfiltrirten Lösung lässt sich das Indazol durch Natronlauge schlecht abscheiden, weil es mit dem Zinkhydroxyd eine Verbindung eingeht, die weder beim Kochen mit Wasser, noch beim Ausäthern das Indazol abgiebt. Dagegen kommt man mit Ammoniak zum Ziele. Man versetzt die salzsaure Lösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak und äthert aus. Bleibt ein Rückstand, der nicht in den Aether geht, so filtrirt man ihn ab, löst in Salzsäure, fällt wieder mit überschüssigem Ammoniak und extrahirt mit Aether.

Die Ausbeute betrug 3 g Indazol (Theorie 3.8 g.) Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser alle Eigenschaften des Indazols. Schmp. 146° (148° corr.).

0.1896 g Subst.: 39.5 ccm N (19°, 744 mm).

$C_7H_6N_2$. Ber. N 23.73. Gef. N 23.84.

Methylchlorindazol.

5 g Chlorindazol wurden mit 25 g Methylalkohol, 3 g Kaliumhydroxyd und 9 g Jodmethyl am Rückflusskühler 4 Stunden gekocht, hierauf das überschüssige Jodmethyl, sowie der Holzgeist auf dem Wasserbade abdestillirt, das ausgeschiedene Jodkalium in Wasser gelöst, dann das Oel mit Aether extrahirt, getrocknet und destillirt. Es siedete unzersetzt unter 754 mm Druck bei 268.5°. Ausbeute 3.5 g.

0.2260 g Subst.: 0.4804 g CO_2 , 0.0922 g H_2O . — 0.2858 g Subst.: 42.8 ccm N (17°, 740 mm).

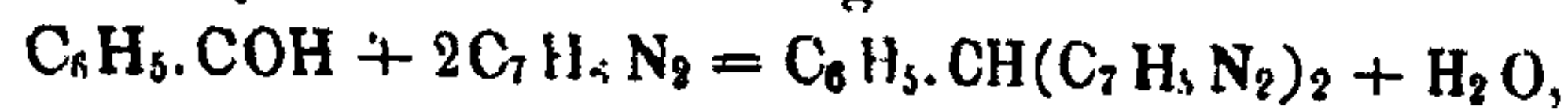
$C_8H_7N_2Cl$. Ber. C 57.66, H 4.20, N 16.82.

Gef. 57.97, » 4.56, » 17.16.

Das Oel verhält sich gegen Säuren wie das Chlorindazol selbst, d. h. es hat nur sehr schwache basische Eigenschaften. Beim gelinden Glühen mit Natronkalk giebt es ziemlich viel Monomethylanilin. Es scheint demnach, als hätte das Methyl an dem mit dem Benzolreste verbundenen Stickstoff. Nimmt man für Indazol und Chlorindazol die bisher üblichen Formeln an, so würde die Methylierung dann allerdings als ein complexer Vorgang zu betrachten sein.

Benzylidendiindazol.

Analog wie die Methylindole¹⁾, vereinigt sich auch das Indazol mit Benzaldehyd nach der Gleichung:



nur erfolgt die Reaction hier schwerer.

Lässt man 2 g Indazol und 1 g Benzaldehyd unter Zugabe von etwas Chlorzink 12 Stunden bei 100° auf einander einwirken, so erhält man beim Auswaschen der rothgefärbten Masse mit verdünnter Salzsäure 1.4 g eines krystallinischen Productes. Aus der Salzsäure wurden 0.5 g unverändertes Indazol zurückgewonnen, sodass die Ausbeute ungefähr 70 pCt. der Theorie entspricht. Das Condensationsproduct wurde mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallisirt und in kleinen, scharf ausgebildeten, scheinbar prismatischen, farblosen Krystallen vom Schmp. 138—139° (140—141° corr.) erhalten.

0.1508 g Subst.: 0.4307 g CO_2 , 0.0683 g H_2O . — 0.0984 g Subst.: 14.9 ccm N (19°, 733 mm). — 0.1088 g Subst.: 16.8 ccm N (18.5°, 739 mm).

$C_{21}H_{16}N_4$. Ber. C 77.8, H 4.9, N 17.8.

Gef. » 77.9, » 5.0, » 17.5, 17.6.

Die Verbindung ist in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich. In heissem Alkohol ist sie ziemlich leicht, in kaltem aber recht schwer löslich.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 19, 2988 [1886]. Ann. d. Chem. 242, 372 [1887]; 239, 241 [1887].

127. **W. N. Hartley und Hugh Ramage:**
Spectroskopische Untersuchung der Flammen, welche beim
Herdfrischen und dem »basischen« Bessemer-Process
auftreten¹⁾.

(Eingegangen am 4. März 1901.)

In den »Philosophical Transactions« wurden 1894 drei Abhandlungen des Einen von uns über Flammenspectren publicirt. Die beiden ersten Abhandlungen behandelten »Flammenspectren bei hohen Temperaturen«, die dritte dagegen »die spectroskopischen Phänomene und die Thermochemie des Bessemer-Processes« (vgl. Chem. Centralblatt 1895, I, 451). Die Resultate der letzteren Abhandlung bezogen sich auf Erscheinungen, welche an den Flammen des »sauren« Bessemer-Processes beobachtet wurden; die vorliegende Mittheilung beschäftigt sich im Wesentlichen mit einer Untersuchung des Thomas-Gilchrist- oder »basischen« Processes.

Der Cleveland-District von Yorkshire wurde als das eigentliche Centrum der hier in Betracht kommenden Industrie für unsere Studien gewählt; mit Rücksicht auf das Interesse, welches der frühere Präsident des Iron and Steel Institute, Hr. Arthur Cooper, unseren Arbeiten entgegenbrachte, und in Folge der uns erwiesenen Aufmerksamkeit und Zuvorkommenheit wurden unsere Versuche bei den North Eastern Steel Company-Werken zu Middlesbrough vorgenommen.

Bei der Ausführung unserer Beobachtungen erfreuten wir uns, da es sich als nothwendig erwies, dass stets drei Beobachter gleichzeitig thätig waren, der freiwilligen und geschickten Unterstützung des Hrn. E. V. Clark. Photographien des Schmelzflusses und der Flammen wurden in verschiedenen Stadien des »Blasens« mit Hilfe einer Anschütz-Camera mit Goertz-Linsen aufgenommen; die persönlichen Beobachtungen wurden mittels eines kleinen, gradsichtigen Spectroskops angestellt; die Photographien der Spectren wurden mit dem Spectrographen aufgenommen, der in den Philosophical Transactions, A. 185, 1047, beschrieben ist; die Expositionszeiten u. s. w. wurden festgestellt und notirt. Die Arbeit war nicht ohne einige Schwierigkeiten durchführbar, welche verursacht wurden durch die grossen Mengen während des Processes in die Luft verstäubten Kalkes.

Die spectroskopischen Resultate waren von den früher gewonnenen ganz verschieden, da hier das continuirliche Spectrum viel schärfer hervortrat. Viele Linien und Banden wurden aufgefunden, welche man in dem Spectrum der Bessemer-Flamme noch nicht kannte; dazu kamen die Spectren der gewöhnlichen Alkalimetalle, sowie des Eisens und Mangans. Auch Rubidium, Caesium, Calcium, Kupfer, Silber und Gallium sind identificirt worden. Das Roh-Eisen, die

¹⁾ Der Royal Society vorgelegt am 21. Februar.

Erze, der Kalkstein, der Kalk, die Schlacken, der Flugstaub, sowie der fertige Stahl wurden analysirt. Die Elemente, welche diese Körper zusammensetzen, liessen sich sämtlich durch den ganzen Process der Stahlbereitung hindurch verfolgen.

Während für einen etwa vorhandenen Phosphor-Gehalt des Metalles während des »Blasens« keine Anzeichen aufgefunden werden konnten, liessen sich bezüglich des Chemismus des Processes selbst einige Aufklärungen gewinnen. Das Hauptinteresse dürfte indessen mit den Erfahrungen verknüpft sein, welche wir über Flammenspectren bei wechselnder Temperatur, sowie über die weite Verbreitung kleiner Mengen der seltneren Elemente in Erzen und Mineralien gesammelt haben¹⁾.

Vergleich der Spectren bei Frischheerden und Schachtöfen.

Schon 1895 haben wir, mit gütiger Erlaubniss des Hrn. F. W. Webb, die Flamme über einem Siemens'schen Frischheerd des Stahlwerkes in Crewe spectroscopisch untersucht, jedoch keine Linien von Metallen, ausser Natrium, aufgefunden.

Das continuirliche Spectrum des von den Heerdwänden ausgesandten Lichtes war sehr stark und dehnte sich bis zu einer Wellenlänge von 3470 aus. Zu jener Zeit wurden auch Beobachtungen über das Spectrum der Flamme oberhalb der in einem Schachtofen befindlichen Charge ausgeführt. Solange das Gebläse angestellt war, erschien die Flamme bläulich und liessen sich in deren Spectrum die Linien des Natriums, Lithiums und Kaliums beobachten. Wurde das Gebläse abgestellt, so wurde die Flamme kleiner und weisser, während die Linien der genannten Elemente deutlicher hervortraten; auch die Enden der beiden stärksten Mangan-Banden wurden gesehen.

Beschreibung des Blasens und Garfrischens beim basischen Bessemer-Process.

Der Converter wird zunächst mit 2 Tonnen Kalk in Stücken und dann mit 12 Tonnen flüssigem »mixer metal«, einer Mischung von Metall, welches direct aus dem Gebläseofen kommt, und geschmolzenem Roheisen aus dem Schachtofen, beschickt. Das Gebläse wird angestellt und das Gefäss in eine nahezu senkrechte Stellung gedreht.

Das »Blasens« kann in drei Abschnitte getheilt werden. Der erste Abschnitt endet mit dem Fallen der Flamme, welches ein Zeichen dafür ist, dass die Kohle verbrannt ist. Der zweite Abschnitt ist vorüber, sobald das Gefäss behufs Entnahme einer Probe des Metalles

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 60, 35. 393; Chem. Soc. Transact. 1897, 538, 547.

niedergelassen und die Schlacke abgegossen wird. Hierauf wird neuer Kalk hinzugegeben und das Gebläse nochmals für einige Secunden angestellt, damit die Entfernung des Phosphors vervollständigt wird. Aus diesen Maassnahmen setzt sich der dritte Abschnitt zusammen. Die durchschnittliche Dauer des ersten Abschnittes ist 12 Min. 20 Secund., während der zweite Abschnitt $5\frac{1}{2}$ Min. beansprucht.

Als das Blasen begann, wirbelte eine grosse Menge Kalkstaub aus der Birne hervor, die für 1 oder 2 Minuten jegliche Beobachtung unmöglich machte und die Instrumente und Beobachter einhüllte. An der Mündung des Converters war eine Flamme sichtbar, sobald sich die Staubwolke etwas verzogen hatte. Die Flamme hatte eine gelbe oder gelblich-rothe Farbe; sie nahm schnell an Länge zu und blieb hell wie bei dem »sauren« Bessemer-Process, bis sie zusammenfiel und der zweite Abschnitt begann. Während des Letzteren war die Flamme sehr kurz, und es entwich eine grosse Menge Rauch aus dem Gefäss. Die Flamme wurde länger und die Rauchmenge grösser in dem Maasse, wie das »Blasen« vorwärtsging.

Sechszwanzig Platten wurden exponirt, jede derselben nahm mehrere Spectren auf; einige von diesen waren sehr scharf und gaben ein vollständiges spectralanalytisches Verzeichniss der Substanzen, welche in der Flamme während des Blasens in Zeitabschnitten von je einer Minute vorhanden waren. Sorgfältige Messungen der besten Spectren wurden ausgeführt und die Wellenlängen der Linien und Banden bestimmt. Die anderen Spectren wurden mit diesen verglichen, doch liessen sich in ihnen keine Banden oder Linien auffinden, welche in den bestgelungenen Platten nicht ebenfalls vorhanden gewesen wären. Gewöhnlich wurden die Spectren-Tafeln so hergestellt, dass jedes Spectrum der Serie die gleiche Zeit exponirt wurde, bis die Flamme fiel. Zwei weitere Aufnahmen wurden dann während des Garfrischens von der Flamme gemacht. Die Spectren nehmen an Helligkeit in dem Maasse zu, wie der Process des Blasens während des ersten Abschnittes fortschreitet; dies kann nur von einem entsprechenden Ansteigen der Temperatur des Schmelzflusses und der Flamme abhängen.

Manche Einzelheit ging in den Spectren verloren durch Interferenz des von der grossen Menge weissen Staubes und Rauches in der Umgebung des Converters reflectirten Lichtes. Der den Beobachtern nächst stehende Converter war der einzige von den vier vorhandenen, welcher genauere Einzelheiten gab; auch diese liessen sich nur erzielen, wenn die Aufnahmen des Abends stattfanden, während die Sonne schon sehr tief stand oder bereits untergegangen war.

Auf beträchtliche Schwierigkeiten stiessen wir bei der Identificirung einiger Linien und Banden. Diese rührten hauptsächlich von

der verhältnissmässig geringen Dispersion der weniger brechbaren Theile der grünen und rothen Strahlen her, durch welche gewisse Linien und die scharfen Enden der Banden bei den stark continuirlichen Spectren kaum erkennbar wurden. In anderen Fällen traten Linien auf, welche, als von seltneren Elementen herrührend, in Flammenspectren bisher noch nicht beobachtet worden waren; andere Linien wiederum waren relativ viel stärker als das Studium der Knallgasflamme oder anderer Spectren desselben Metalles hatte erwarten lassen.

Schlussfolgerungen.

1. Linienspectren werden im Frischheerd-Ofen nicht beobachtet. Dies ist im Wesentlichen der Thatsache zuzuschreiben, dass die Atmosphäre des Ofens oxydirend wirkt und unter diesen Bedingungen, wie Gouy¹⁾ gezeigt hat, nur das Natrium ein Spectrum liefert, welches sich in seiner Helligkeit dem in einer reducirenden Flamme erhältlichen nähert. Die *D*-Linie wurde bei der Beobachtung des Spectrums mit dem Auge wahrgenommen, war dagegen in den Photographien nicht erkennbar.

2. Die Phänomene, welche bei dem »basischen« Bessemer-Process auftreten, sind wesentlich andere als die bei dem »sauren« Bessemer-Process wahrzunehmenden.

a) Die Flamme ist vom Beginn des Blasens an sichtbar,²⁾ bzw. sobald sich die Kalkstaub-Wolke verzogen hat. Wir schliessen hieraus, dass die unmittelbare Ursache dieser Flamme das Verbrennen kohlenstoffhaltiger, der Ausfütterung des Kessels entstammender Substanz ist, und dass das Leuchten dieser Flamme theilweise einer Verflüchtigung der Alkalien, sowie der Incandescenz des während des Blasens aufgewirbelten Kalkstaubes zuzuschreiben ist.

b) Die Verflüchtigung von Metall tritt in weitem Umfange schon bei einer ziemlich frühen Periode des Blasens ein und ist zurückzuführen auf die Differenz in der Zusammensetzung des verblasenen Metalles, hauptsächlich auf die geringere Menge Silicium. In praxi ist eine Unterscheidung des Zeitpunktes, in welchem bei dem basischen Process siliciumhaltige Schlacken gebildet und in der reducirenden, kohlenoxydreichen Atmosphäre erhebliche Metallmengen verflüchtigt werden, nicht möglich.

c) Eine bedeutende Menge Rauch wird gegen das Ende des zweiten Abschnittes erzeugt. Dieser Rauch rührt von der Oxydation des Metalles und des Phosphors im Eisenphosphid her, wobei eine hohe Temperatur entsteht, aber wenig oder gar keine Kohle zurück-

¹⁾ Phil. Mag. 2. 156 [1877].

bleibt. Die Flamme ist verhältnissmässig kurz und die aufgewirbelten Metalldämpfe werden durch die Gebläseluft verbrannt.

d) Das »Garfrischen« ist charakterisirt durch eine intensive Lichterscheinung, welche durch eine glänzend gelbe Flamme hervorgerufen wird; zu dieser Zeit entwickelt sich ein dichter Rauch, welcher aus oxydirten Dämpfen von Metallen, hauptsächlich Eisen, besteht. Die einzelnen Partikelchen dieses Rauches besitzen unzweifelhaft nur äusserst geringe Grösse; dies geht aus der Thatsache hervor, dass sie das auf sie fallende Licht zerstreuen, und die Wolke einen braunen Schatten wirft; an einem stillen Tage steigt der Rauch bis zu bedeutender Höhe auf. Das Spectrum ist continuirlich, dehnt sich aber nicht über eine Wellenlänge von 4000 aus. Dies deutet darauf hin, dass die Lichtquelle nur eine verhältnissmässig niedrige Temperatur, etwa gelbliche Weissgluth, besitzt. Wir kommen deshalb zu dem Schluss, dass dieses Licht von lebhaft bewegten, sehr kleinen, flüssigen oder festen Partikelchen ausgestrahlt wird, die etwa die Temperatur der gelblichen Weissgluth besitzen. Die »Flamme« kann in diesem Stadium nur geringe Reduktionskraft besitzen; dieser Umstand ist, in Gemeinschaft mit der niedrigen Temperatur, die Ursache, dass sich die Linien des Lithiums, Natriums, Kaliums und Mangans bei der Aufnahme des Spectrums auf photographischem Wege oder mittels des Auges nur sehr schwach zeigen.

e) Die Flammenspectren des ersten Abschnittes unterscheiden sich bei dem »basischen« Process von den bei dem »sauren« Process zu beobachtenden durch mehrere Besonderheiten. Die Mangan-Banden sind relativ schwach, und es treten Linien auf, welche den gewöhnlich im Bessemer-Metall vorkommenden Elementen nicht eigen sind. In dieser Richtung machen sowohl die Metallecharge, wie auch das »basische« Material ihren Einfluss geltend. Spuren von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium entstammen vorwiegend dem Kalk. Mangan, Kupfer, Silber und Gallium dagegen dem Metall. Andere Metalle, z. B. Vanadin und Titan, liessen sich, da sie keine Flammenspectren liefern, nicht mit Sicherheit nachweisen; diese gehen, ebenso wie das Chrom, in oxydirtem Zustande in die Schlacke über.

f) Unterschiede in der Intensität der Metall-Linien. Die Intensität der Linien gewisser Metalle ändert sich mit der Menge dieser Metalle in der Charge; aber in einigen Fällen treten auch Schwankungen in der Intensität unter den Linien desselben Metalles auf. Diese Erscheinung, welche sich hauptsächlich bei einigen Linien im sichtbaren Theil des Eisenspectrums zeigt, wurde bereits in den 1893 in Crewe photographirten Spectren bemerkt.

Die Schwankungen sind auf Veränderungen der Temperatur zurückzuführen; in dem Maasse, wie sich die Temperatur der Flamme

steigert, verschwinden einzelne Linien, während andere stärker werden. Diese Veränderungen treten deutlicher im Bogenspectrum und besonders gut wahrnehmbar im Funkenspectrum des Eisens auf.

Die Kalium-Linien und die Enden der Mangan-Banden wurden in einigen Fällen durch die Nachbarschaft von Eisen-Linien intensiver, aber dies ist zweifellos nur ein Resultat geringer Dispersion. Die beiden violetten Rubidium-Linien fallen nahezu mit 2 Eisen-Linien zusammen¹⁾

Eine neue Kalium-Linie mit veränderlicher Intensität. Die Linie, deren Wellenlänge angenähert 4642 ist, schwankt bezüglich ihrer Intensität in ziemlich weiten Grenzen. Der Glanz dieser Linie vermehrt sich, wenn in der beobachteten Flamme die Menge des Metaldampfes vermindert wird. Dies scheint nicht mit dem Schwächerwerden des continuirlichen Spectrums in Zusammenhang zu stehen, sondern theilweise wenigstens mit der vermehrten Bewegungsfreiheit, welche unter diesen Umständen den Molekülen des Metalls in der Flamme ermöglicht ist.

128. Hugo Schiff: Anilin- und Chinolin-Derivate von Metalltrichloriden.

(Eingegangen am 13. März 1901.)

Verbindungen von Metallsalzen mit Anilin und Chinolin sind bereits vor mehr als fünfzig Jahren von A. W. Hofmann, Ch. Gerhardt und Grev. Williams beobachtet und einzelne derselben auch analysirt worden. Eine grössere Anzahl solcher Derivate des Anilins²⁾ und des Chinolins³⁾ habe ich vor etwa 40 Jahren eingehender und systematisch studirt. Später wurden von Anderen noch viele solcher Verbindungen dargestellt und zum Theil die bereits früher bekannten wiederholt beschrieben. Aus den letzten zwanzig Jahren sind mir etwa 30 Abhandlungen bekannt, welche sich mit Metallsalzderivaten von Anilin, Toluidin, Benzylamin, Phenylhydrazin, Pyridinbasen u. A. m. beschäftigen, abgesehen von dergleichen Verbindungen, welche gelegentlich beschrieben wurden.

Unter diesen zahlreichen Verbindungen befinden sich auch solche von Anilin, Chinolin, Pyridin oder deren Chlorhydraten mit Wisnuth-

¹⁾ Vergl. Roy. Dublin Soc. Proceed., Vol. 8 (N. S.), Part VI, S. 705.

²⁾ Compt. rend. 56, 268, 491, 1095 [1863]. Ausführlicher: Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate u. s. w. Berlin, J. Springer 1864.

³⁾ Ann. d. Chem. 131, 112 [1864].

chlorid und mit Bismuthylchlorid. Es ist also nicht vollkommen zutreffend, wenn die HHrn. Vanino und Hauser¹⁾ angeben: »Derartige Verbindungen sind bisher nicht dargestellt worden.«

Speziell bezüglich des Anilinwismuthchlorids führen sie an, ich hätte es »nach meinen Angaben aus einer Lösung von Wismuthoxyd in Salzsäure« erhalten. Nun ist mir völlig unbekannt, dass ich je eine solche Angabe gemacht hätte.

Krystallisiertes Wismuthchlorid wird in der Kälte von Anilin auch nach mehreren Stunden nicht wesentlich verändert. Die Verbindung $\text{BiCl}_3, 3\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ wurde s. Z. durch Vereinigung der beiden Componenten in der Wärme als krystallinische, weisse Masse erhalten. Durch Lösen in Salzsäure geht sie in das Doppelsalz



über, welches aus verdünnter Salzsäure in langen, dünnen, stark doppelbrechenden Nadeln krystallisiert. Sie verlieren das Wasser schon gegen 100° , und dieses wasserfreie Doppelsalz ist neuerdings von Vanino und Hauser beschrieben worden.

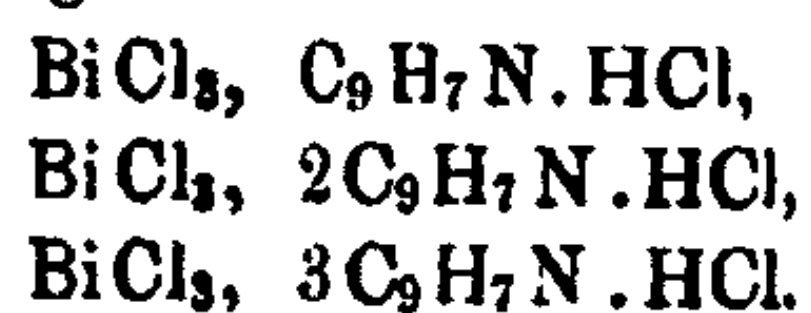
Antimon-Trichlorid und -Trijodid verhalten sich gegen Anilin dem Wismuthtrichlorid analog; es wurden hier auch die Lösungen in wasserfreiem Benzol angewandt:

$\text{SbCl}_3, 3\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ krystallisiert in sternförmig gruppierten, farblosen Nadeln, welche gegen 80° schmelzen. Bei langsamem Erkalten der geschmolzenen Masse wurde es in 10–15 mm langen Nadeln erhalten.

$\text{SbJ}_3, 3\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ bildet sich aus den Componenten erst oberhalb 100° und krystallisiert in kleinen, gelben Nadeln.

Das Doppelsalz $\text{SbCl}_3, 3\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}, 3\text{H}_2\text{O}$ ist dem entsprechenden Wismuthsalz sehr ähnlich und kann aus der Lösung in salzsäurehaltigem Weingeist in 20–30 mm langen Nadeln erhalten werden. Es krystallisiert auch wasserfrei in dünnen, anscheinend rhombischen Blättern.

Das Chinolin vereinigt sich ebenfalls mit Wismuthchlorid erst bei höherer Temperatur, und die betreffende Verbindung wird durch Salzsäure in der Wärme in das Doppelsalz $\text{BiCl}_3, 3\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ übergeführt. Mit den beiden vor kurzem von Vanino und Hauser beschriebenen Verbindungen hat man die Reihe:



Letztere Verbindung wurde auch direct durch Vereinigung der Componenten erhalten; aus heisser, verdünnter Salzsäure krystallisiert sie in anscheinend rhombischen Prismen.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2271 [1900] und 34, 416 [1901].

129. Francis R. Japp und W. B. Davidson: Ueber das Phenanthroxazin.

(Eingegangen am 16. März 1901.)

Wir möchten darauf aufmerksam machen, dass die Verbindung von der Formel $C_{28}H_{17}ON$, welche Bamberger und Grob im Heft 3 der diesjährigen Berichte auf S. 535 unter dem Namen Phenanthroxazin beschreiben und welche sie aus Phenanthrenchinon und Phenylhydrazin erhielten, mit einer von uns vor einigen Jahren aus Phenanthrenchinon und Benzylamin dargestellten Verbindung¹⁾ identisch ist. Bei unserer Reaction wurden noch Diphenyl- μ -phenyloxazol und Tetraphenylazin (Phenanthrazin) gebildet. Die Formel $C_{28}H_{17}ON$ gaben wir damals mit Vorbehalt. Unsere Beschreibung der Verbindung stimmt mit der von Bamberger und Grob gegebenen fast genau überein, nur gelang es uns damals nicht, die Substanz zu sublimiren; sie ist jedoch, wie diese Forscher angeben, sublimirbar. Auch die neuen, von ihnen aufgefundenen Farbenreactionen haben wir jetzt an unserer Verbindung beobachten können. Nur im Schmelzpunkt ist ein unbedeutender Unterschied zu bemerken: nach Bamberger und Grob schmilzt die Substanz bei 350–355°; unsere Probe (zweimal aus Anilin umkrystallisirt) dagegen — wie wir jetzt finden — erst oberhalb der Grenze des Quecksilberthermometers. In unserer ersten Abhandlung hatten wir nur angegeben, dass die Verbindung bis 330° nicht schmolz.

Die braune, in Alkohol unlösliche Substanz, welche neben *N*-Methyldiphenylimidazol bei der Einwirkung von Methylamin auf Phenanthrenchinon erhalten wird²⁾, ist ebenfalls — wie wir uns jetzt überzeugen haben — ein Gemisch von Phenanthroxazin und Phenanthrazin.

An der Bildung des Diphenyl- μ -phenyloxazols resp. des *N*-Methyldiphenylimidazols nimmt die Kohlenstoffkette des angewandten Amins Theil; bei der Bildung von Phenanthroxazin und Phenanthrazin dagegen nicht. Ammoniak tritt bei diesen Reactionen reichlich auf.

Den HHrn. Bamberger und Grob gebührt das Verdienst, das Phenanthroxazin zuerst eingehend untersucht und seine Beziehung zum Phenanthrazin festgestellt zu haben. Wir hätten auch kaum unsere flüchtige Behandlung des Themas für erwähnenswerth gehalten, wäre nicht die Substanz in M. M. Richter's »Tabellen« als $C_{28}H_{17}ON$, Verbindung (aus Phenanthrenchinon und Benzylamin) schon aufgenommen worden. Wir glauben durch diese Notiz der Möglichkeit vorzubeugen, dass eine Substanz unter zwei verschiedenen Bezeichnungen in die Literatur übergeht.

University of Aberdeen, 13. März 1901.

¹⁾ Chem. Soc. 67, 47 [1895].

²⁾ Japp und Davidson, loc. cit. 45.

180. Otto Mohr: Eine Synthese der $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren.

[Mittheilung aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium Leipzig.]

(Eingegangen am 26. März 1901.)

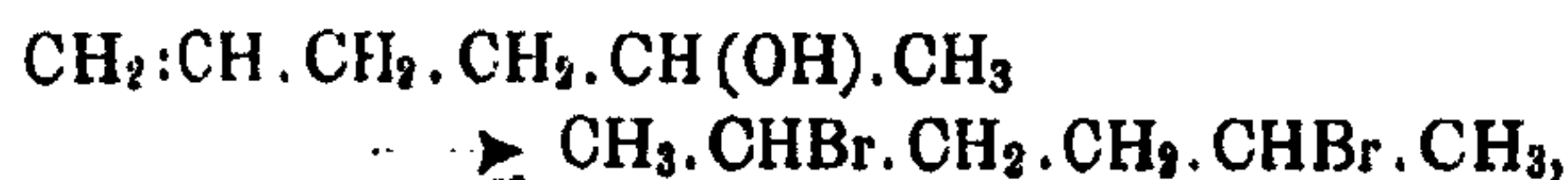
In Folge einer Veröffentlichung J. Hamonet's¹⁾: »Ueber das 1.4-Dibrom- und Dijod-Butan: eine neue Synthese der Adipinsäure«, sehe ich mich veranlasst, schon jetzt kurz über eine Synthese der von Zelinsky²⁾ durch Einwirkung von Aethylendibromid auf die Natriumverbindung des α -Cyanpropionsäureesters und Verseifung des Reactionsproductes unter gleichzeitiger Kohlendioxydabspaltung erhaltenen $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren zu berichten, obgleich die Arbeit in einzelnen Punkten noch der Vervollständigung bedarf.

(Gelegentlich einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit, die ich im Auftrage von J. Wislicenus ausgeführt habe, war es gelungen, aus 2.5-Dibromhexan, erhalten

a) durch Bromwasserstoffanlagerung an Diallyl:

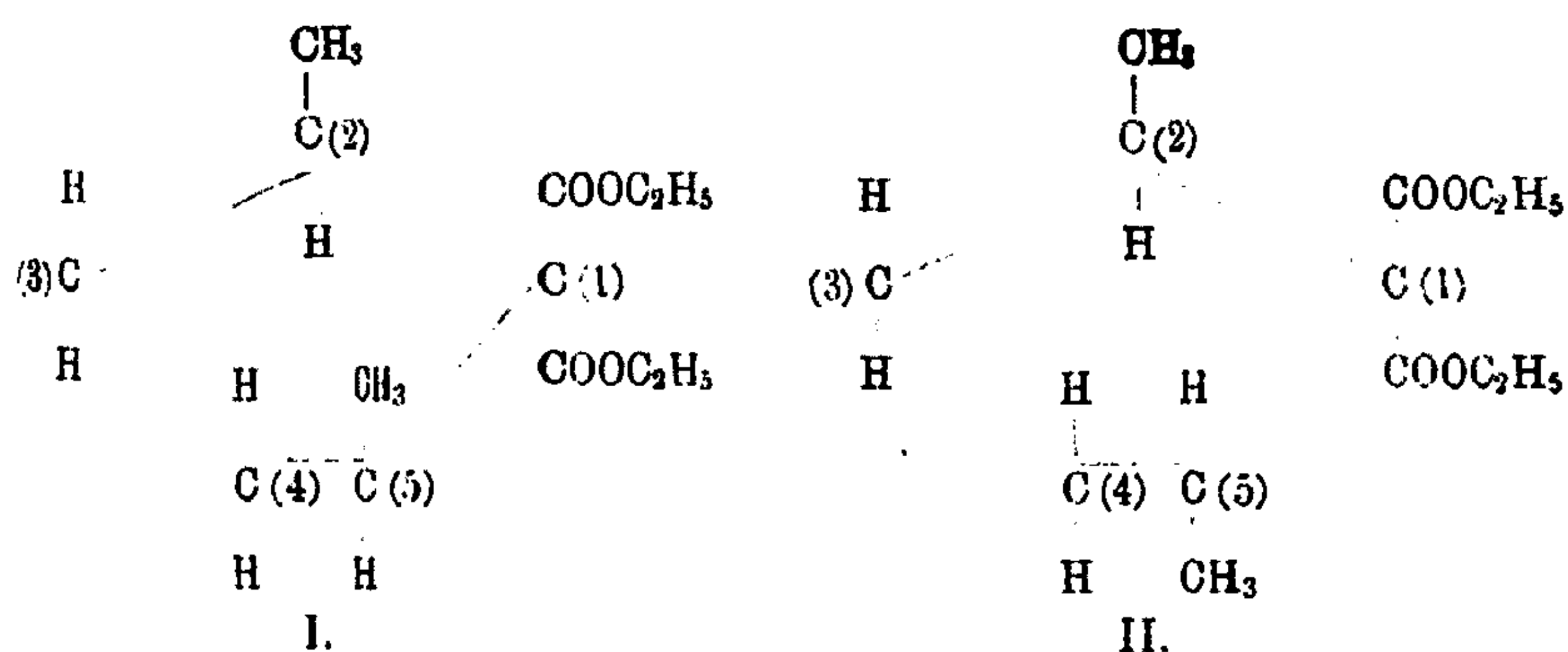


b) durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Methylbutallylcarbinol:



neben dem von Demjanoff³⁾ dargestellten 2.5-Dibromhexan (Schmp. 38.2°) noch eine flüssige Modification (Sdp. 94° unter 13—14 mm Druck) dieser Verbindung zu isoliren, die auch in einem Kältegemisch von Aether und festem Kohlensäureanhydrid nicht erstarrte.

Bei der Condensation mit Dinatriummalonsäureester lieferte nun das 2.5-Dibromhexan vom Schmp. 38.2° fast ausschliesslich *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-Dicarbonsäureester (I.), während aus der flüssigen Modification in weit überwiegender Menge (über 90 pCt.) *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-Dicarbonsäureester (II.) entsteht.



¹⁾ Compt. rend. 132, 345 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 24, 3997 u. ff. [1891].

³⁾ Chem.-Zeitg. 1890, 145; Centr.-Blatt 1890, I, 521.

Unter der Voraussetzung, dass für das nach seiner Constitution der Weinsäure analog zusammengesetzte 2.5-Dibromhexan die Weinsäureisomerieverhältnisse gelten, lässt sich leicht zeigen, dass ein der *meso*-Weinsäure analog constituirtes 2.5-Dibromhexan bei der Condensation mit Dinatriummalonsäureester ein Derivat des *cis-cis*-Dimethylcyclopentans liefern muss, während das racemische Gemisch der optisch-activen Dibromide ein Derivat des *cis-trans*-Dimethylcyclopentans ergeben wird.

Es wurde nun beabsichtigt, von den beiden 2.5-Dibromhexanen über die Nitrile getrennt zu den beiden $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren vom Schmp. 140–141° und Schmp. 74–76° zu gelangen, die Zelinisky¹⁾ als Gemisch beim Verseifen des Condensationsproductes aus Aethylen-dibromid und α -Cyanpropionsäureester erhalten hatte, und so einen Beitrag zur Constitutionsaufklärung dieser Säuren zu liefern. Auf dem eingeschlagenen Wege ist das erwünschte Ziel nicht erreicht worden; aus beiden Dibromhexanen erhielt ich dasselbe Gemisch beider Dimethyladipinsäuren.

Experimenteller Theil.

Nach einigen orientirenden Vorversuchen wurde zunächst

A. die Condensation von flüssigem Dibromhexan mit Cyankalium

in folgender Weise vorgenommen:

60 g reinstes Cyankalium einerseits wurden in möglichst wenig Wasser, 100 g flüssiges Dibromhexan andererseits in absolutem Alkohol gelöst, beide Lösungen vermischt und durch Zugabe von Wasser resp. Alkohol etwa ausgeschiedenes Cyankalium resp. Dibromid wieder in Lösung gebracht. Nach vierstündigem Erhitzen in Druckflaschen bei Wasserbadtemperatur hatten sich reichliche Mengen Bromkalium abgeschieden. Nach dem Abfiltriren vom Bromkalium wurde die Hauptmenge des Alkohols im Vacuum abdestillirt.

Durch sorgfältiges Fractioniren des abdestillirten, intensiv riechenden Alkohols gelingt es, den riechenden Bestandtheil in den letzten Antheilen der Destillation derart anzureichern, dass sich durch Wasser daraus eine geringe Menge intensiv, nicht unangenehm riechenden Oels abscheiden lässt, das, mit Natrium erhitzt, starke Stickstoffreaction giebt und sich durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Ammoniakentwicklung in das Kaliumsalz einer oder mehrerer, mit Wasserdampf flüchtiger Säuren überführen lässt, die in alkalischer Lösung Permanganat sofort entfärben.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3997 [1891].

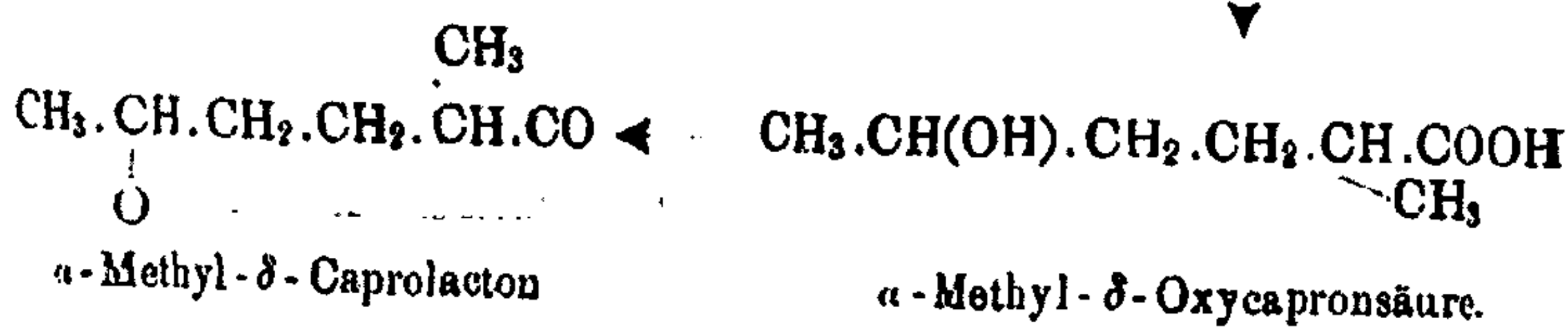
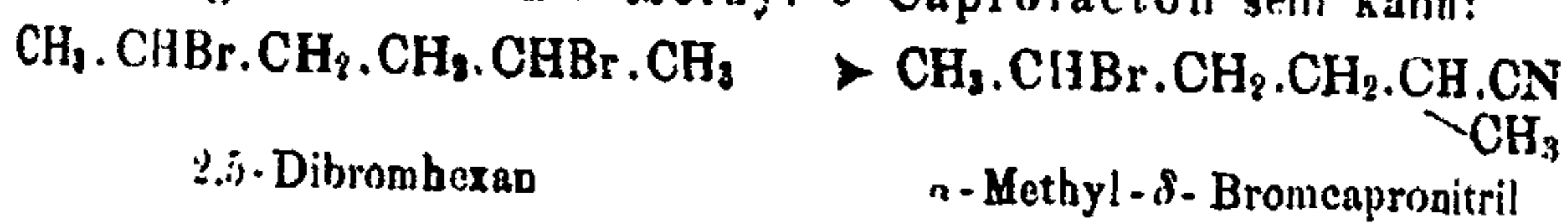
Zu welcher oder welchen später zu beschreibenden Säuren das oder die unzweifelhaft vorliegenden Nitrile gehören, war bei der höchst geringen Substanzmenge nicht möglich festzustellen.

Die bei weitem grösste Menge der Nitrile blieb im Destillationsrückstand und wurde ohne weitere Reinigung durch mehrstündiges Kochen mit 20-proc. alkoholischer Kalilauge verseift.

Nach beendeter Ammoniakentwicklung wurde der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibenden Kaliumsalze in Wasser aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Durch Extrahiren mit Aether im Hagemann'schen Apparat, Trocknen und Verjagen des Aethers liessen sich die Säuren als krystalline Krusten isoliren, die mit stechend riechendem Oel durchtränkt waren. Dieses Säuregemisch wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

1. Mit Wasserdampf flüchtige Säuren.

Mit den Wasserdämpfen war ein saures Oel flüchtig, das beim starken Abkühlen einen krystallinen Körper fallen liess. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus leicht siedendem Petroläther schmolz der Körper bei 58—59°. Die schwach aromatisch riechende Substanz war in Wasser zwar langsam, aber ziemlich reichlich löslich und ertheilte diesem saure Reaction. In organischen Lösungsmitteln war sie leicht löslich. Diese Lösungen entfärbten Brom nicht. Auch die mit Natriumcarbonat übersättigte wässrige Lösung entfärbte Permanganat nicht sofort. Durch Erwärmen von 0.8 g Substanz mit überschüssigem Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlendioxyd wurde beim Eindampfen des klaren Filtrates ein strahlig krystallines Baryumsalz erhalten, das in Alkohol und in Wasser sehr leicht löslich war. Die Analyse der Substanz, Schmp. 58—59°, und ihres Baryumsalzes ergab, dass in dem Körper ein Lacton vorlag, das seiner Entstehung nach nur ein α -Methyl- δ -Caprolacton sein kann:



0.1530 g Sbst.: 0.3665 g CO₂, 0.1316 g H₂O. — 0.1040 g Sbst.: 0.2496 g CO₂, 0.0875 g H₂O.

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.58, H 9.44.
Gef. » 65.33, 65.45, » 9.62, 9.41.

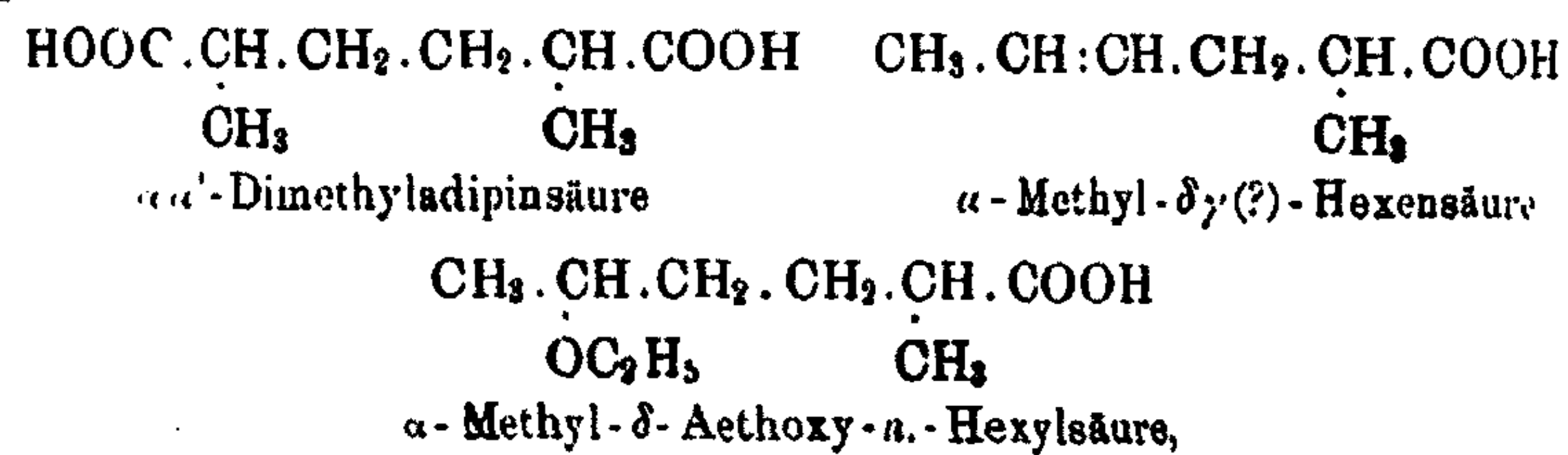
Der Baryumgehalt des oben erwähnten Baryumsalzes stimmte für α -methyl- δ -oxycaprönsaures Baryum:

0.1925 g Sbst.: 0.1051 g BaSO₄. — 0.1570 g Sbst.: 0.0858 g BaSO₄.
(C₇H₁₃O₃)₂Ba. Ber. Ba 32.14. Gef. Ba 32.14, 32.17.

Es hat demnach bei der Bildung dieses Lactons nur ein Molekül Cyankalium auf ein Molekül Dibromid eingewirkt.

Die vom auskrystallisirten Lacton abgesaugten Oele wurden, damit sie von etwa noch in Lösung befindlichem Lacton befreit würden, mit kalter Natriumcarbonatlösung geschüttelt, ausgeäthert und die erhaltene, lactonfreie Natriumsalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die in Freiheit gesetzten Säuren wieder in Aether aufgenommen.

Nach dem Verdunsten des Aethers verblieb ein stechend riechendes Oel, das zwischen 220–250° siedete und in Chloroformlösung Brom, sowie in alkalisch-wässriger Lösung Permanganat sofort entfärbte. Die nächstliegende Annahme, dass in dem sauren Oel eine α -Methylhexensäure vorläge, erwies sich nach der Analyse als unhaltbar. Nun hat Butlerow¹⁾ gezeigt, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Cyankaliumlösung auf tertiäres Butyljodid neben geringen Mengen des Nitrils der Trimethyllessigsäure in der Hauptsache Isobutylen und tertiärer Butyl-Aethyl-Aether entstehen. Geht die Reaction des alkoholischen Cyankaliums mit 2.5-Dibromhexan in analoger Weise vor sich, so müssten sich Nitrile bilden, die bei der Verseifung folgende Säuren liefern würden:



wobei die Frage nach der Lage der Doppelbindung in der α -Methylhexensäure offen bleiben muss.

Die $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäure kommt als nicht mit Wasserdämpfen flüchtig nicht in Betracht, die procentuale Zusammensetzung der beiden anderen ist:

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.58, H 9.44.
C₉H₁₈O₂. „ „ 62.02, „ 10.42.
Gef. „ 63.11, „ 10.22.

0.1526 g Sbst.: 0.3581 g CO₂, 0.1394 g H₂O.

0.1530 g Sbst. erforderten zur Neutralisation 10.00 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.

C₇H₁₂O₂. Ber. 11.94 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH. } Gef. 10.00 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH.
C₉H₁₈O₂. „ 8.79 „ „ }

¹⁾ Ann. d. Chem. 165, 222 [1873].

Diese Zahlen sprechen also für ein Gemisch beider Säuren; leider gestattete die geringe Menge Material keinen Trennungsversuch. War das Vorhandensein einer ungesättigten Säure durch das Verhalten des sauren Oels gegen Brom und Permanganat erwiesen, so liess sich das Vorhandensein einer Aethoxygruppe auf folgendem Wege nachweisen: ca. 0.2 g des Oels wurde mit 5 ccm Wasser und 1.5 ccm verdünnter Schwefelsäure 5 Stunden lang im Rohr auf 170–180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Uebersättigen mit Natriumcarbonat der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; in den ersten Antheilen des Destillates liess sich alsbald das Vorhandensein von Aethylalkohol durch den Eintritt der Jodoformreaction sehr deutlich nachweisen.

2. Mit Wasserdampf nicht flüchtige Säuren.

Das Hauptproduct der Verseifung der Nitrile aus flüssigem Dibromhexan und Cyankalium waren mit Wasserdampf nicht flüchtige Säuren. Wider Erwarten wurde kein einheitliches Product erhalten, sondern ein Gemisch zweier Säuren, das sich durch Combination folgender Methoden:

1. fractionirtes Umkrystallisiren aus Wasser,
2. Ausziehen des Säuregemisches mit ungenügenden Mengen kalten Wassers oder Aethers, wobei in der Hauptsache niedrig schmelzende Säure in Lösung ging, und
3. fractionirtes Ausfällen der ätherischen Säurelösung mit hochsiedendem Petroläther

in seine Componenten zerlegen liess:

in eine Säure vom Schmp. 143.5° und in eine solche vom Schmp. 75–77°.

Beide waren zu ungefähr gleichen Theilen in der Rohsäure vorhanden und erwiesen sich als identisch mit den von Zelinsky¹⁾ dargestellten und beschriebenen $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren:

Säure vom Schmp. 143.5°. 0.2252 g Sbst.: 0.4565 g CO₂, 0.1662 g H₂O. —
Säure vom Schmp. 75–77°. 0.1662 g Sbst.: 0.3357 g CO₂, 0.1219 g H₂O.

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.14, H 8.10.
Gef. » 55.27, 55.09, » 8.26, 8.20.

B. Condensation von 2.5-Dibromhexan (Schmp. 38.2°) mit Cyankalium.

Ganz in derselben Weise wie die Condensation des flüssigen Dibromhexans wurde die der festen Modification mit Cyankalium vorgenommen. Auch hier wurden durch Verseifung der Reactionsproducte Säuren erhalten, die mit Wasserdampf flüchtig waren, und solche, die es nicht waren.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3997 [1891].

1. Mit Wasserdampf flüchtige Säuren.

Auch hier liess sich aus den sauren Oelen, die bei 90–100 mm Quecksilberdruck bei 150–180° siedeten, durch Abkühlen ein bei 58–59° schmelzender Körper isoliren, der nach Krystallform (langgestreckte Prismen des rhombischen Systems), Schmelzpunkt, Verhalten zu Lösungsmitteln identisch war mit dem α -Methyl- δ -Caprolacton, das unter den Verseifungsproducten der Nitrile aus flüssigem Dibromhexan und Cyankalium aufgefunden worden war.

Die lactonfreien, öligen Säuren entfärbten ebenfalls Brom und Permanganat und spalteten beim Erhitzen mit Schwefelsäure im Rohr Aethylalkohol ab; sie scheinen demnach, wie auch nach den Analysenzahlen, ein Gemisch von α -Methylhexensäure und α -Methyl- δ -Aethoxy- n -Hexylsäure zu sein, gerade so wie die Säuren aus flüssigem Dibromhexan.

0.1876 g Sbst.: 0.3164 g CO₂, 0.1235 g H₂O. — 0.1821 g Sbst.: 0.4185 g CO₂, 0.1624 g H₂O.

C ₇ H ₁₂ O ₂ .	Ber. C 65.58,	H 9.44.
C ₉ H ₁₈ O ₃ .	» » 62.02,	» 10.42.
Gef. »	62.71, 62.68.	» 10.04, 9.98.

2. Mit Wasserdampf nicht flüchtige Säuren.

Die Hauptmenge der erhaltenen Säuren war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und erwies sich als dasselbe Isomergemisch von hoch schmelzender Säure, Schmp. 143.5°, und niedrig schmelzender Säure, Schmp. 75–77°, wie es aus flüssigem Dibromhexan erhalten worden war. Die wie vorher getrennten Isomeren ergaben bei der Analyse die für Dimethyladipinsäure theoretisch geforderten Werthe:

Säure vom Schmp. 143.5°. 0.1945 g Sbst.: 0.3918 g CO₂, 0.1425 g H₂O. — Säure vom Schmp. 75–77°. 0.1973 g Sbst.: 0.3983 g CO₂, 0.1421 g H₂O.

C ₈ H ₁₄ O ₄ .	Ber. C 55.14,	H 8.10.
Gef. »	54.94, 55.06,	» 8.19, 8.06.

Silbersalz der Säure vom Schmp. 143.5°. 0.2553 g Sbst.: 0.2349 g CO₂, 0.0750 g H₂O, 0.1408 g Ag. — Silbersalz der Säure vom Schmp. 75–77°. 0.1716 g Sbst.: 0.1554 g CO₂, 0.0508 g H₂O, 0.0951 g Ag.

C ₈ H ₁₂ O ₄ Ag ₂ .	Ber. C 24.74,	H 3.12,	Ag 55.64.
Gef. »	25.09, 24.70,	» 3.29, 3.28,	» 55.15, 55.42.

Die Silbersalze beider Säuren wurden durch Fällung einer Ammoniumsalzlösung mit Silbernitrat gewonnen. Die Ammoniumsalse liessen sich als krystalline, in Wasser enorm leicht lösliche Massen durch Fällung der ätherischen Säurelösung mit alkoholischem Ammoniak darstellen.

C. Umlagerung der beiden $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren
in einander.

Zelinsky¹⁾ hat in seiner mehrfach erwähnten Abhandlung gezeigt, dass die niedrig schmelzende Dimethyladipinsäure durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure in die hochschmelzende Modification umzulagern ist.

Es hat sich nun gezeigt, dass sich derselbe Effect erzielen lässt, wenn man die Dimethyladipinsäure vom Schmp. 75—77° mit etwas Ammoniak und Wasser oder auch mit Wasser allein längere Zeit im Rohr erhitzt. In allen Fällen war die niedrig schmelzende Säure zum grossen Theil in die hoch schmelzende umgelagert, nie jedoch war die Umlagerung eine vollständige.

Auf der anderen Seite gelang auch eine partielle Umlagerung der hoch schmelzenden Säure in die niedrig schmelzende. Nach Erhitzen der Säure vom Schmp. 143.5° mit Wasser und geringen Mengen Basen, wie Ammoniak, Piperidin, Anilin, aber auch mit Wasser allein, war dieselbe zum Theil in niedrig schmelzende Säure umgelagert, wenn auch der umgelagerte Antheil bedeutend geringer war, als bei den Umlagerungsversuchen mit niedrig schmelzender Säure.

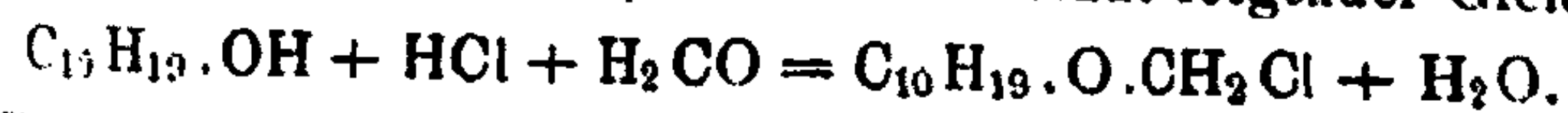
131. Edgar Wedekind: Ueber die Einwirkung von Form-
aldehyd auf Menthol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. März 1901.)

Das Menthol reagirt unter dem Einfluss von Mineralsäuren ausserordentlich leicht mit Formaldehyd unter Austritt von Wasser: der secundäre Alkohol wird in ätherartige Verbindungen übergeführt, welche sich sowohl ihrer Zusammensetzung nach, als auch auf Grund ihrer verschiedenen Beständigkeit wesentlich von einander unterscheiden.

Lässt man nämlich die Einwirkung bei Gegenwart von Salzsäuregas vor sich gehen, so addiren sich — nach erfolgter Sättigung des vorhandenen Wassers mit gasförmiger Salzsäure — zunächst je eine Molekel Chlorwasserstoff und Formaldehyd an eine Molekel Menthol unter Abspaltung von Wasser, und zwar im Sinne folgender Gleichung:



Das erhaltene Product — ein gechlorter Methylmenthyläther — ist ein an der Luft rauchendes Oel, welches durch Wasser in seine drei Componenten rückwärts zerlegt wird. Die Empfindlichkeit dieses durch seine physikalischen Eigenschaften wohlcharakterisirten Körpers

¹⁾ Diese Berichte 24, 4004 [1891].

gegen Wasser und hydroxylhaltige Lösungsmittel erinnert an die Unbeständigkeit der einfachen Monochloräther der Fettreihe, welche durch Chlorirung von Aethern entstehen¹⁾ und hydrolytisch in Alkohole, Aldehyde und Salzsäure zerfallen:



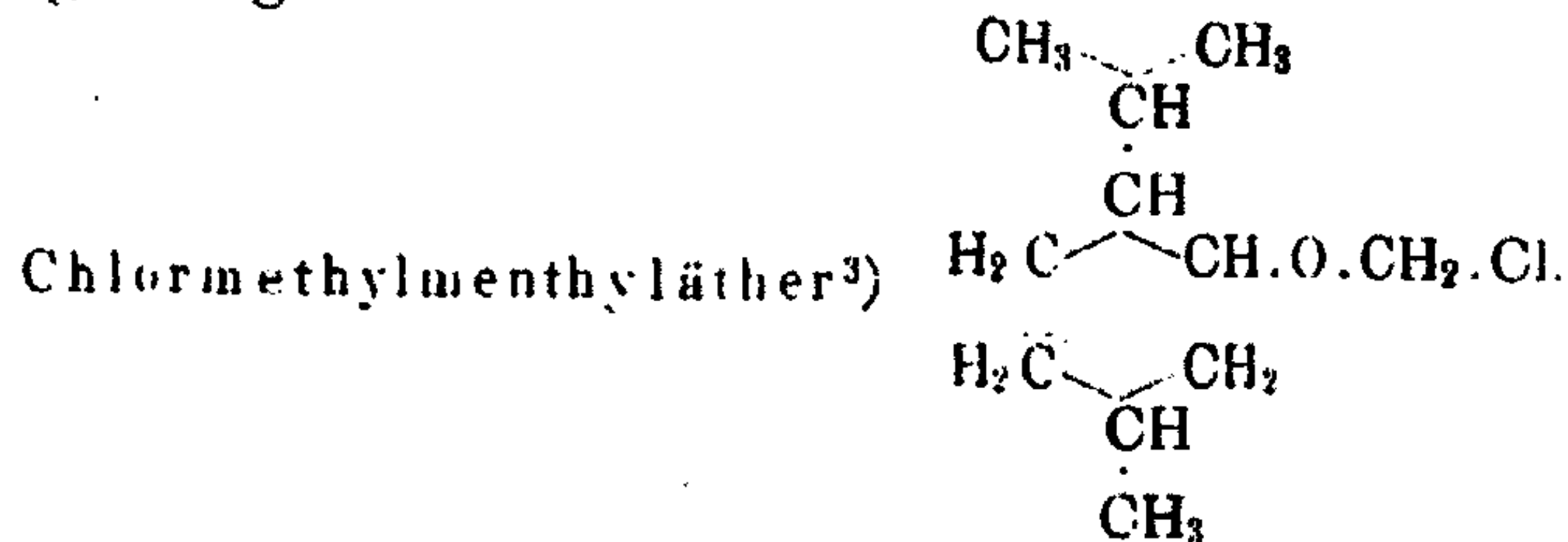
Während aber bei diesen fetten Aethern die Zersetzung durch Wasser meistens ausserordentlich schnell erfolgt und zwar zuweilen unter Bildung von Paraformaldehyd, wird der oben erwähnte Chlor-methylmenthyläther verhältnissmässig langsam zerlegt unter gleichmässiger Entwicklung von Formaldehyd und Menthol; Gegenwart von Alkalilauge beschleunigt diesen Process natürlich ausserordentlich.

Auch in hydroxylfreien Lösungsmitteln zeigt das Chloratom eine bemerkenswerthe Beweglichkeit: durch Einwirkung von Natriumphenylaten entstehen z. B. die entsprechenden gemischten Aether des Methylens, wie: $C_{10}H_{19}.O.CH_2.O.C_{10}H_{17}$. Noch deutlicher tritt diese Eigenschaft des gechlorten Methylmenthyläthers durch die Leichtigkeit hervor, mit welcher durch Destillation bei Gegenwart von freiem Menthol das äusserst beständige Dimethylmenthylal (Methylen-dimethyläther) gebildet wird:



Dieser Körper wurde schon von A. Brochet²⁾ direct durch Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure erhalten und unter dem Namen Dimentholfomal beschrieben; derselbe wird durch Wasser und Alkalien nicht in seine Componenten gespalten.

Sowohl der Menthylchloromethyläther als das Dimethylmenthylal sind optisch activ; namentlich der Erstere ist durch sein hohes Drehungsvermögen ausgezeichnet:



¹⁾ Die unsymmetrisch gebauten Monochloräther, wie z. B. $C_2H_5.O.CH_2.Cl$, entstehen auch nach einer der geschilderten analogen Reaction, nämlich aus Alkoholen, Formaldehyd und Salzsäuregas; vergl. L. Henry, Bull. Acad. Roy. de Belgique [3] 25, 439 ff; 26, 629; C. Favre, Compt. rend. 119, 284 ff.; Bull. soc. chim. [3] 11, 881; 17, 914 und A. de Gaspari, Gazz. chim. 27, II, 297.

²⁾ Compt. rend. 128, 612; Bull. soc. chim. [3] 21, 370; Chem. Centralblatt 1899. I, 846, 1195.

³⁾ Deutsches Reichspatent No. 119008.

100 g Menthol werden auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht und mit 50 g einer 40-procentigen Formalinlösung vermischt; unter zeitweiligem Umschütteln wird ein lebhafter Salzsäurestrom eingeleitet, zunächst ohne zu kühlen; sobald aber die Reaktionsmasse anfängt, sich zu erwärmen, wird das Gefäss in Eiswasser gestellt. Wenn der Inhalt des Letzteren kein Salzsäuregas mehr absorbiert und durchaus klar ist, so ist die Reaction beendet: es haben sich zwei Schichten gebildet, von welchen die obere abgehoben und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet wird; von Letzterem wird das wasserklare Rohöl durch Absaugen getrennt. Ausbeute 120–130 g. Die untere Schicht besteht aus rauchender Salzsäure und kann abermals zur Entwicklung von Chlorwasserstoffgas benutzt werden. Zur Reinigung¹⁾ wird das erhaltene Oel bei vermindertem Druck fractionirt destillirt, wobei zunächst etwas unverändertes Menthol, sowie Salzsäure übergehen, während sich die Gefässwände zuweilen mit einer feinen Haut von Trioxymethylen überziehen. Der Chlormethylmenthyläther siedet unter 16 mm Druck constant bei 160–162°, bei gewöhnlichem Druck hingegen bei ca. 230° unter theilweiser Zersetzung. Der nicht unerhebliche Destillationsrückstand erstarrt beim Erkalten und enthält das weiter unten beschriebene Dimethylmenthylal. Bei der Empfindlichkeit des Chloräthers gegen Feuchtigkeit konnten scharfe Analysenwerthe auch nach mehrmaliger Rectification nicht erzielt werden, wie beispielsweise folgende Zahlen zeigen:

0.1066 g Sbst.: 0.2572 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₁₁H₂₁OCl. Ber. C 64.54, H 10.29.

Gef. » 65.80, » 10.34.

Chlormethylmenthyläther hat das specifische Gewicht 0.9821 und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links; untersucht man das Oel als solches im Polarisationsinstrument, so machen sich eigenthümliche optische Erscheinungen bemerkbar, die eine genaue Bestimmung der specifischen Drehungsgrösse erschweren. Es wurde daher als Verdünnungsmittel Chloroform gewählt; es ergab sich $[\alpha]_D^{21} = -172.57^\circ$

($\alpha = -11.72^\circ, l = 1, c = 6.78$).

Die Bestimmung der Brechungsexponenten (bei 19°) verdanke ich der Liebesswürdigkeit des Herrn Dr. Stöckl, welcher folgende Daten ermittelte:

Für die therapeutische Verwendung des Chloräthers (vergl. O. Seifart, Deutsche Aerztezeitung 1901, No. VIII) genügt die Entfernung des überschüssigen Salzsäuregases durch Einleiten eines trocknen Luftstromes bei vermindertem Druck; diese Operation kann durch gelindes Erwärmen (50–60°) sehr beschleunigt werden. Etwa vorhandener Paraformaldehyd wird durch Ausfrieren und Filtriren leicht beseitigt.

B	C	D	E	b	F	G
1.461	1.462	1.465	1.468	1.469	1.471	1.475

Der Chlormethylmenthyläther hat also etwa das Volumengewicht des Leinöls, das Rotationsvermögen des Santonins und den Brechungs-exponenten des Olivenöls.

Die Verbindung spaltet¹⁾ schon bei kurzem Stehen an der Luft oder beim Eingiessen in Wasser Salzsäure ab unter Entbindung von Formalin und Menthol; Letzteres schwimmt nach einiger Zeit in Krystallen auf der Oberfläche des Wassers; schneller und vollständiger verläuft diese Zersetzung beim Erwärmen mit Natronlauge; bei einem quantitativen Versuche wurden z. B. nach dem Ansäuern mit Salpetersäure 15.03 pCt. Chlor auf titrimetrischem Wege gefunden, während der völligen Zerlegung eines Körpers von der Formel $C_{11}H_{21}OCl$ ein theoretischer Chlorgehalt von 17.32 pCt. entspricht.

Erwärmt man den Chloräther in Xylollösung eine Zeit lang mit der berechneten Menge β -Naphtholnatrium, so erhält man nach Entfernung des gebildeten Kochsalzes und Abdestilliren des Lösungsmittels einen farblosen Körper, der durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wird und gegen 120° schmilzt. Derselbe zeigt keine Neigung zum Krystallisiren; der gefundene Kohlenstoffgehalt (80.4 pCt.) weist auf den gesuchten Methylenmenthyl- β -naphthyläther, $C_{10}H_{19}.O.CH_2.O.C_{10}H_7$, hin, welcher 80.7 pCt. Kohlenstoff verlangt.

Aetherische Lösungen von Anilin und Phenylhydrazin werden durch den Chlormethylmenthyläther gefällt.

Dimethylmethyral, $C_{10}H_{19}.O.CH_2.O.C_{10}H_{19}$, findet sich, wie oben erwähnt, im Destillationsrückstand des rohen Chlormethylmenthyläthers, bzw. in den bei 13 mm Druck oberhalb 220° siedenden Fractionen; es entsteht wohl erst während der Destillation durch Einwirkung des Chloräthers auf unverändertes oder durch Rückwärtsspaltung entstandenes Menthol. Das Dimethylmethyral wird gereinigt durch längeres Kochen mit Blutkohle in alkoholischer Lösung; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, farblosen, verfilzten Nadeln, welche im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet werden und bei 57° schmelzen (Brochet findet den Schmelzpunkt des Dimentholformalis bei 56.5° und den Siedepunkt bei 337°).

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.101 g Sbst: 0.29 g CO_2 , 0.113 g H_2O .

$C_{21}H_{40}O_2$. Ber. C 77.92, H 12.37.

Gef. » 78.31, » 12.42.

¹⁾ Auch alkoholische Lösungen zersetzen sich nach einiger Zeit unter Braunfärbung.

Das spezifische Drehungsvermögen wurde in alkoholischer Lösung bestimmt: $[\alpha]_D^{24} = -77.94^\circ$.

$$(\alpha = -1.247^\circ, l = 2, c = 0.8.)$$

Das von mir erhaltene Dimethylmethylal ist ein schwach riechender, indifferenten Körper, der durch seine Beständigkeit ausgezeichnet ist und daher erst bei höherer Temperatur durch concentrirte Mineralsäuren angegriffen wird.

Hr. Prof. R. Kobert in Rostock hatte auf meine Bitte hin die Freundlichkeit, die Substanz einer pharmakologischen Prüfung zu unterziehen: sie erwies sich insofern als ungiftig, als ein Mittelhund von etwa 10 kg. an den Dosen von 1 g und mehr auf einmal verfüttert wurden, gesund blieb. Der Harn nahm keine auffallenden Eigenschaften an; bei Verfütterung von Menthol in gleichen Dosen würde der Harn reichlich Mentholglykuronsäure enthalten haben. Das Dimethylmethylal hatte also offenbar den Organismus unverändert passirt.

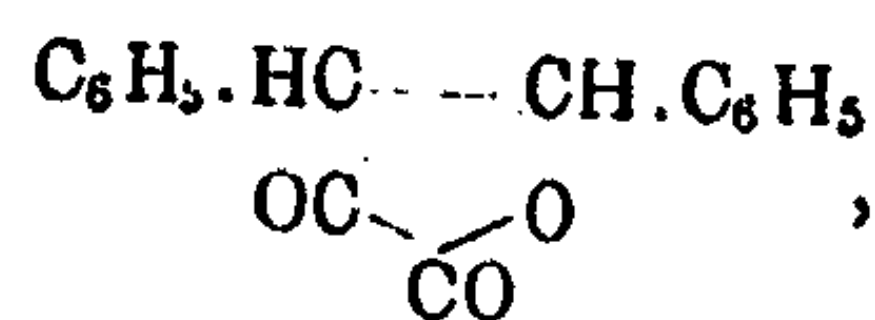
Hrn. Leo Kerkovius, der mich bei einigen Versuchen eifrig unterstützt hat, danke ich hiermit verbindlichst.

182. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Condensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd.

(Eingegangen am 26. März 1901.)

Vor Jahren haben Claisen und Claparède¹⁾ Brenztraubensäure mit Benzaldehyd durch gasförmige Salzsäure condensirt, um so zu der bereits früher auf anderem Wege von Claisen und Antweiler²⁾ synthetisch dargestellten Cinnamylameisensäure zu gelangen. Neben der Cinnamylameisensäure beobachteten die genannten Forscher bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Soda einen gelben, gelatinösen, in Aether und Alkalicarbonaten unlöslichen Körper, der jedoch einer näheren Untersuchung nicht unterworfen wurde.

Bei der Condensation der phenylirten Brenztraubensäure hatte ich in Gemeinschaft mit Knight³⁾ keine ungesättigte Säure erhalten, vielmehr ein Oxolacton der Formel:



dessen weitere Untersuchung in Gemeinschaft mit Lux⁴⁾ ausgeführt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 14, 2472 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 13, 2123 [1880].

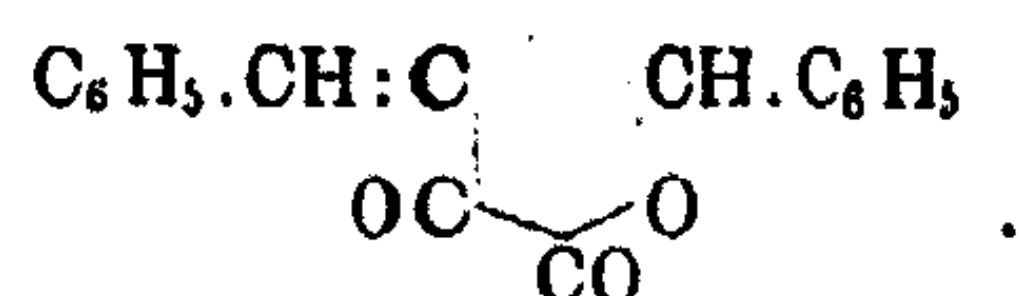
³⁾ Diese Berichte 27, 2222 [1894]. ⁴⁾ Diese Berichte 31, 2218 [1898].

Die Brenztraubensäure und die Phenylbrenztraubensäure unterscheiden sich danach hinsichtlich ihres Condensationsvermögens mit Benzaldehyd wesentlich von einander.

Die Beobachtung des gelatinösen Körpers durch Claisen und Claparède zeigt, dass die Condensation der Brenztraubensäure nicht einheitlich verläuft, und es war nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper zu den Oxolactonen gehörte.

Bei der ersten Wiederholung der Condensation von Brenztraubensäure und Benzaldehyd beobachtete ich, wie bereits mitgeteilt¹⁾, ausser der öligen Cinnamylameisensäure und dem gelatinösen Product in geringer Menge einen prachtvollen gelben Körper. Derselbe wurde in reichlicher Menge erhalten bei der Condensation von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure.

Die Untersuchung hat ergeben, dass der Körper ein α -Oxo- β -Benzyliden- γ -Phenylbutyrolacton vorstellt:



Bei der Reduction mit Zink und Essigsäure entstehen daraus zunächst zwei offenbar stereoisomere Oxolactone der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ und bei weiterer Reduction eine Oxysäure der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$.

Diese letzteren Verbindungen sollen an anderem Orte beschrieben werden, heute möchte ich nur auf den gelatinösen Körper eingehen.

Nach der Vorschrift von Claisen und Claparède wird die Condensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd durch Einleiten von Salzsäuregas bewerkstelligt. Das Reactionsproduct wird nach den genannten Autoren nach mehrtägigem Stehen in der folgenden Weise verarbeitet:

Man übergiesst das dickflüssige, bräunlich gefärbte Product mit Eiswasser und bringt die gebildete Säure mit Natriumcarbonat in Lösung. »Die anfangs ziemlich klare Lösung trübt sich nach längerem Stehen, indem sich ein gelblicher, gelatinöser, in Aether und Alkalicarbonaten unlöslicher Niederschlag abscheidet, von welchem abfiltrirt wird«.

Soweit die Angaben von Claisen und Claparède über diesen Körper. Auf Grund derselben hielt ich es für wahrscheinlich, dass der gelatinöse Körper ein Natriumsalz, sei es einer Säure, sei es eines Oxolactons, vorstellt. Ich suspendirte deshalb die gelatinöse Ausscheidung in Wasser und gab Salzsäure zu. Hierbei bemerkt man sofort eine Veränderung, indem die gelatinöse Masse verschwindet

¹⁾ Diese Berichte 32, 1450 [1899].

und dafür ein körniger oder auch flockiger Niederschlag sich abscheidet. Derselbe wurde nach dem Absaugen und Trocknen in absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich schöne farblose Krystalle ab, die unter Umstünden ein Gewicht von über 0.5 g erreichten und sich durch vollständig ausgebildete, glänzende Flächen auszeichneten. Sie verbrennen ohne Rückstand. Der Zersetzungspunkt wurde bei 202° gefunden. Daraus durfte man auf ein hohes Molekulargewicht des Körpers schliessen.

Da die Ausbeute an diesem Körper nach der Vorschrift von Claisen und Claparède nicht sehr gross ist, so wurde versucht, bei andern Mengenverhältnissen von Brenztraubensäure und Benzaldehyd mehr davon zu erhalten.

In genügender Menge wird der Körper erhalten bei der Condensation von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure. dem Mischungsverhältniss, welches als das beste bezeichnet wurde zu der Darstellung des α -Oxo- β -Benzyliden- γ -Phenylbutyrolactons.

Die Trennung der beiden Körper wird in der folgenden Weise ausgeführt.

Das α -Oxo- β -Benzyliden- γ -Phenylbutyrolacton ist, wie früher angegeben, in Aether so gut wie unlöslich und wird aus dem Reaktionsgemisch durch Aether fast vollständig zur krystallinischen Abscheidung gebracht. Durch Absaugen des gelben Lactons erhält man eine ätherische Lösung von brauner Farbe, die früher nicht näher untersucht worden war.

Zur weiteren Verarbeitung wurde der Aether freiwillig verdunstet und sodann der syrupöse Rückstand mit sehr concentrirter Sodalösung oder auch mit fester Soda neutralisirt. Sehr bald scheidet sich ein sehr reichlicher Niederschlag ab, anfangs gelatinös, allmählich fest werdend. Ist die Sodalösung weniger concentrirt, so scheidet sich die Substanz zuerst in merkwürdigen Fäden ab. Der gebildete Niederschlag wird scharf abgesaugt und sodann, da er sehr stark von Benzaldehyd durchtränkt ist, auf Thontellern getrocknet. Nach dem Trocknen wird derselbe in Wasser suspendirt und mit Salzsäure zersetzt. Nach längerem Stehen wird der gebildete Niederschlag abgesaugt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Nachdem ich auf diese Weise eine zur Untersuchung genügende Menge reiner Substanz erhalten hatte, wurden zur Aufklärung der Constitution die folgenden Versuche angestellt.

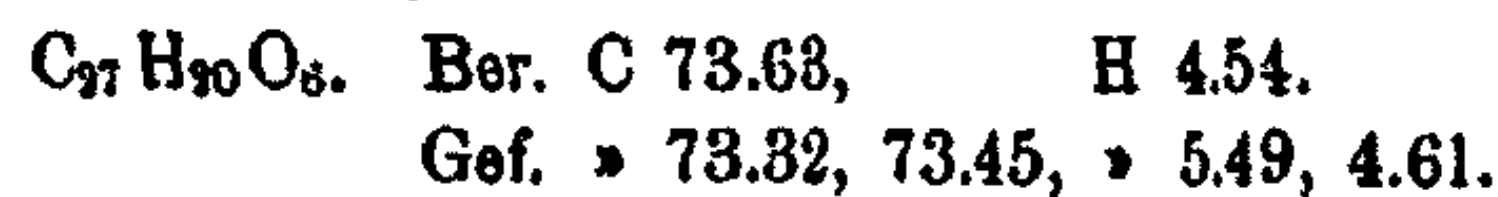
Beim Uebergiessen der Substanz mit Natronlauge in der Kälte, werden die glänzenden Krystalle matt und durchscheinend, allmählich tritt Zerfall ein, und man erhält einen pulverigen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, ohne dass eine vollständige Lösung der Substanz erfolgt.

Die Abspaltung von Benzaldehyd durch Natronlauge zeigt, dass derselbe bei der Bildung des Körpers beteiligt ist; dass andererseits auch die Brenztraubensäure in das Molekül eingetreten ist, ergibt sich daraus, dass der Körper bei der Zersetzung im Reagenrohr Kohlenoxyd abspaltet.

Die Krystalle aus Alkohol enthalten Krystallalkohol, welcher bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, rasch dagegen bei 100—110° unter Verwitterung und geringer Zersetzung weg geht.

Löst man die aus Alkohol erhaltenen Krystalle in Chloroform, worin sie ziemlich gut löslich sind, so erhält man nach dem Erkalten, eventuell auf Zusatz von Ligroin, schöne, farblose Nadelchen, welche kein Krystallisationsmittel enthalten. Setzt man das Ligroin zu rasch zu, so erhält man eine gelatinöse Abscheidung, welche erst allmählich krystallinisch wird.

Die so erhaltenen Krystalle zersetzten sich bei 208° und gaben bei der Analyse die folgenden Zahlen:

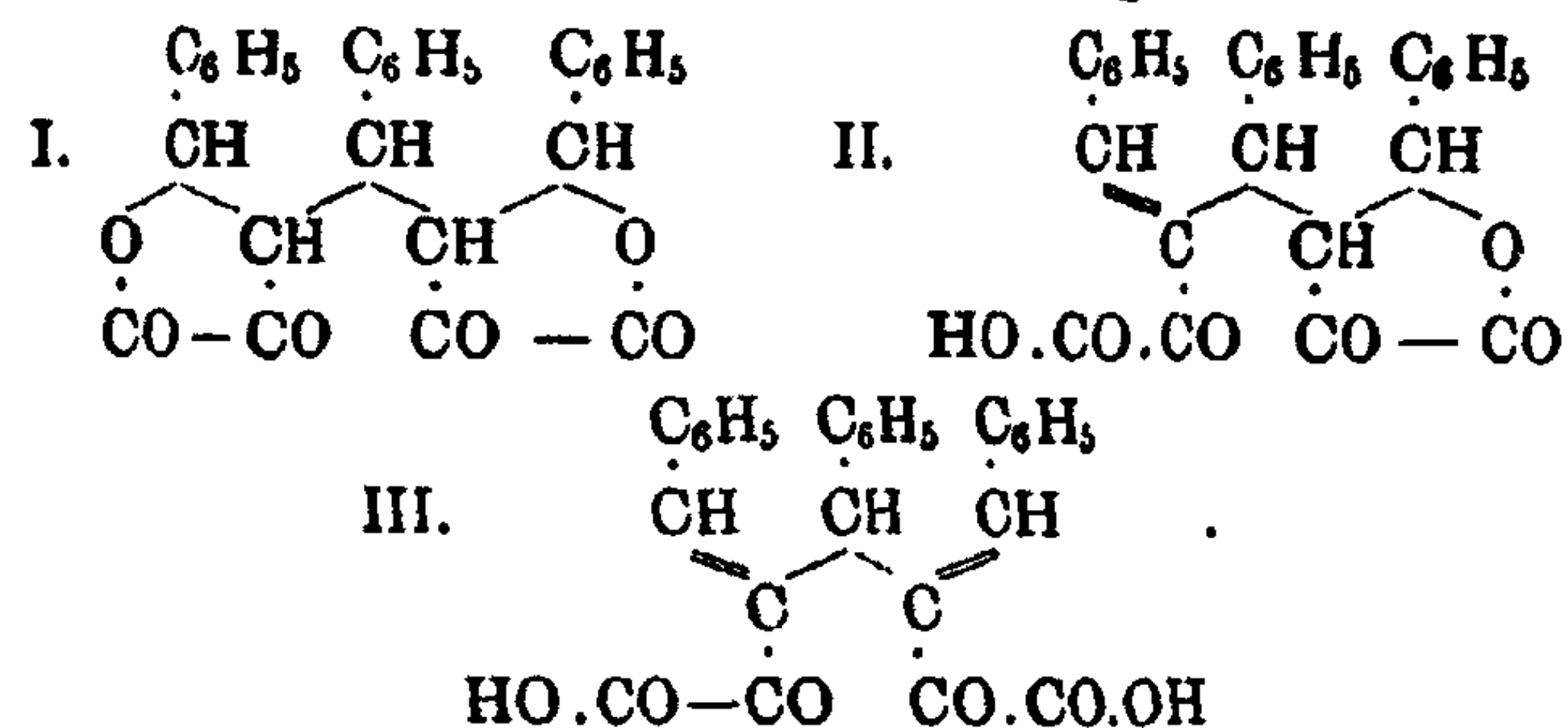


Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle zeigten einen Alkoholgehalt von 12.6 pCt., während sich für $3\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_6 + 4\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 12.23 pCt. berechnet. Wie schon erwähnt, wurde beim Trocknen stets eine geringe Zersetzung der Substanz beobachtet, worauf wohl die grössere Gewichtsabnahme zurückzuführen ist.

Die Bildung eines Körpers der Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_6$ aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure setzt die folgende Gleichung voraus:



Als Constitutionsformeln kommen die folgenden in Betracht:



Unter diesen Formeln musste auf Grund weiterer Versuche eine Auswahl getroffen werden.

Der Körper zeigt ausgesprochene saure Reaction, wodurch Formel I wenig wahrscheinlich wird. Das bei der Darstellung mit Soda abgeschiedene Natriumsalz lässt sich aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln erhalten, welche Krystallalkohol enthalten.

$C_{27}H_{19}Na + C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 9.05. Gef. C_2H_6O 9.05.

Die Natriumbestimmung ergab:

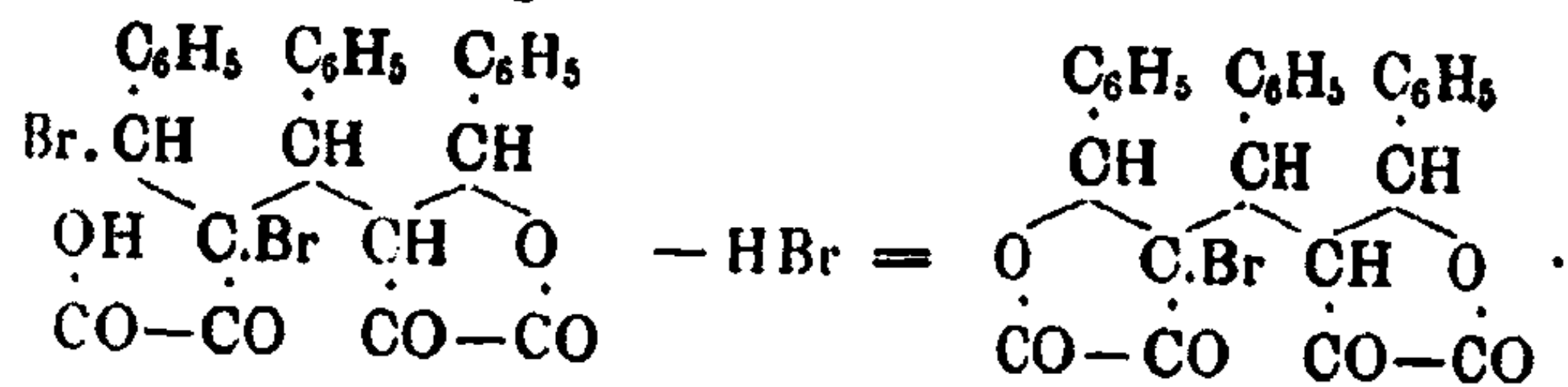
$C_{27}H_{19}NaO_6$. Ber. Na 4.97. Gef. Na 5.16.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entscheidet für die Formel II.

Entsprechend dieser Formel stand zu erwarten, dass die Substanz Brom addirt. Die Bromaddition findet in Chlorformlösung sehr leicht statt. Beim Verdunsten der Chlorformlösung spaltet sich aber reichlich Bromwasserstoff ab, und es gelang bisher nicht, das gebildete Dibromid zu erhalten. Bei der Krystallisation des Verdunstungsrückstandes aus Alkohol wurden lange, farblose Nadelchen erhalten, die sich bei $196-197^\circ$ unter Braunfärbung zersetzten. Dieselben reagiren neutral und gaben bei der Analyse das folgende Resultat:

$C_{27}H_{19}BrO_6$. Ber. C 62.42, H 3.67, Br 15.42.
Gef. » 62.42, » 3.84, » 15.55.

Die alkoholische Mutterlauge zeigte den Geruch nach Bromäthyl. Das primär gebildete Dibromid spaltet danach, theilweise schon beim Verdunsten der Chlorformlösung und weiter bei der Krystallisation aus Alkohol, Bromwasserstoff ab und geht dabei über in einen neutralen Körper, der als ein gebromtes Dilacton aufzufassen ist, entsprechend der Gleichung:

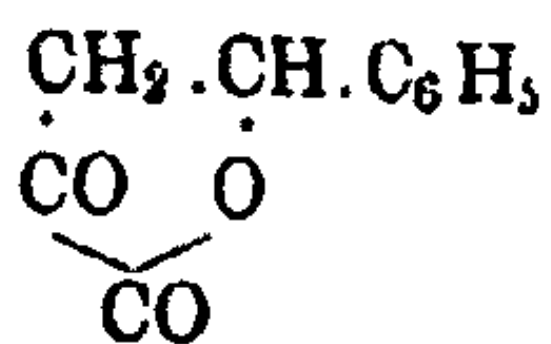


Auch nach dieser Reactionsweise ergibt sich für das ursprüngliche Condensationsproduct die Constitutionsformel II.

Der Zusammentritt von 3 Molekülen Benzaldehyd mit 2 Molekülen Brenztraubensäure ist analog dem Zusammentritt von 3 Molekülen Benzaldehyd mit 2 Molekülen Ammoniak zu dem Hydrobenzamid.

Sehr merkwürdig ist der Unterschied der Condensationsweise von Benzaldehyd und Brenztraubensäure bei Anwendung von Salzsäure einerseits resp. Baryhydrat andererseits. Bei letzterer Reactionsweise entsteht nach Doebner¹⁾ die Phenylisophtalsäure.

Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. Vor Allem möchte ich die Cinnamylameisensäure der Reduction unterwerfen und ferner versuchen, dieselbe in das einfache Oxolacton der Formel



überzuführen.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2377 (1890).

193. A. Hantzsch und Otto Schwab: Zur Kenntniss der
Condensationsproducte aus Aldehyden und Aminen.

(Eingegangen am 22. März 1901.)

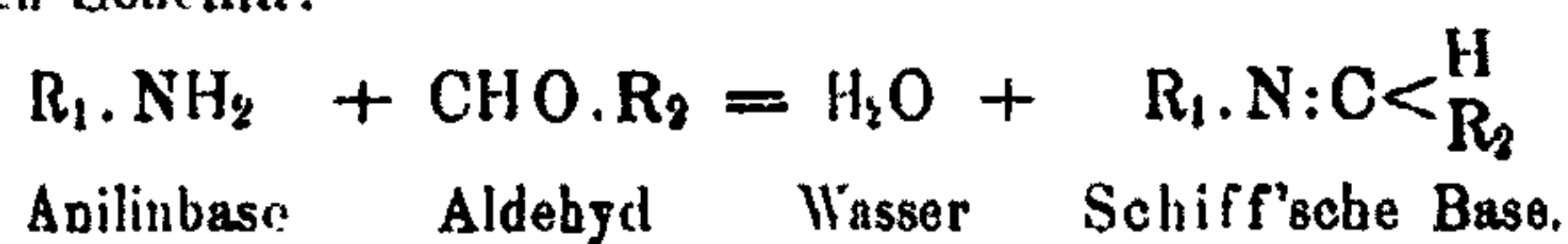
Nach der Theorie der geometrisch isomeren Kohlenstickstoffverbindungen sind bekanntlich nicht nur die Oxime und Hydrazone, sondern auch die Anile (sogen. Schiff'schen Basen) in zwei Stereoisomeren denkbar, gemäss den Configurationsformeln:



Es wurde nun schon verschiedentlich nach Isomeren bei den Anilen geforscht, aber weder Hantzsch¹⁾, noch v. Miller und Plöchl²⁾, noch endlich Simon³⁾ konnten bei verschiedenen monomolekularen Condensationsproducten dieser Art auch nur Andeutungen von Isomerie wahrnehmen, während allerdings dimolekulare, complicirter zusammengesetzte Schiff'sche Basen in zwei Isomeren durch W. v. Miller, Eibner u. A. nachgewiesen worden sind⁴⁾. Trotzdem nahmen wir diese Versuche von neuem auf, nachdem inzwischen auf einem anderen Gebiete der unerwartet grosse Einfluss von Substituenten im Benzolkern auf die Stabilität beziehungsweise die Existenzfähigkeit von Stereoisomeren erkannt worden war: nämlich bei den Diazokörpern, bei denen eine kleine Aenderung der Structur oft schon zur Stabilisirung einer labilen Form und damit zur Existenzfähigkeit der beiden Stereoisomeren



genügt. Es wurden deshalb zahlreiche Condensationen von substituirten Anilinen mit substituirten Aldehyden ausgeführt, also nach dem allgemeinen Schema:



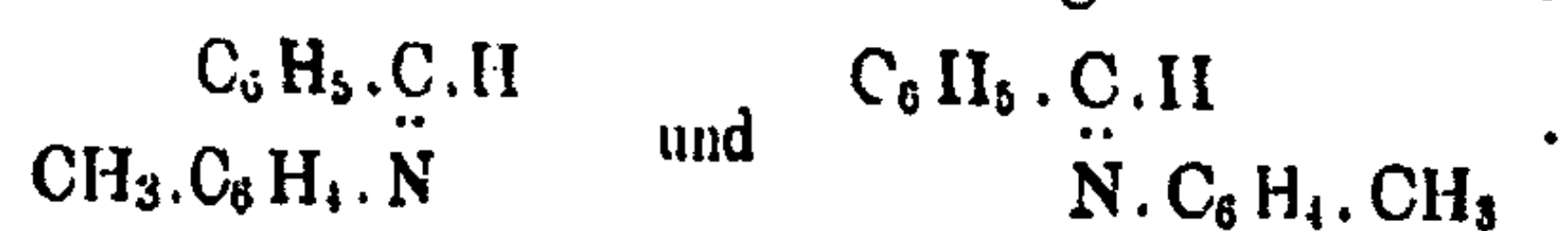
Jedoch erwiesen sich fast alle Bemühungen, bei der Darstellung oder auch durch Umlagerungsversuche dieser Condensationsproducte zwei scharf gesonderte Isomere aufzufinden, als erfolglos. Immerhin liessen sich wenigstens Andeutungen von Isomerie bisweilen nachweisen, so vor allem beim Benzyliden-*p*-Toluidin, welches nach den im experimentellen Theil enthaltenen Beobachtungen in zwei Modificationen besteht, die freilich äusserst leicht in einander übergehen und sich fast nur durch Verschiedenheit der Schmelzpunkte

¹⁾ Diese Berichte 24, 3518 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 25, 2020 [1892].

³⁾ Ann. Chim. Phys. 9, 433—536 [1897].

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1299 [1894]: 33, 3460 [1900] u. a. O.

unterscheiden. Dieselben zeigen grosse Analogie mit den von Dunstan und Dymond¹⁾ aufgefundenen Modificationen zweier Acetaldoxime (von den Schmp. 12° und 46.5°) und zweier Propionaldoxime, aber auch mit dem von Behrend²⁾ und gleichzeitig von Knoevenagel³⁾ entdeckten beiden Formen des β -Aminocrotonsäureesters (von den Schmp. 20.2° und 32.8°). Nach Versuchen, die Hr. Dr. Schaum auf unsere Veranlassung freundlichst angestellt hat, ist es aber sehr wahrscheinlich, dass die zwei Benzyliden-*p*-Toluidine nicht »physikalisch« isomer sind; möglicherweise liegen hier also doch die zwei lange gesuchten Configurationen der Anile in Form der zwei Benzyliden-*p*-Toluidine, wenn auch nicht in scharf gesonderten Formen, vor:



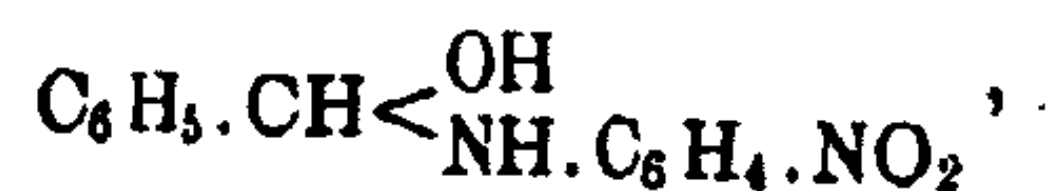
Versuche, Anile durch Vermittelung ihrer chlorwasserstoffsaurer Salze in Isomere zu verwandeln, waren stets erfolglos. Es entstand nie, wie bei den meisten aromatischen Aldoximen, durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Sodalösung ein dem ursprünglichen isomeres Product, sondern fast stets trotz aller Vorsichtsmaassregeln und Arbeitens bei tiefer Temperatur das ursprüngliche Anil. Zwar wurden auf diese Weise aus Benzyliden-*p*-Chloranilin und -*p*-Bromanilin neue Producte erhalten; doch erwiesen sich dieselben nicht als Isomere, sondern enthielten ein Molekül Wasser mehr; sie sind

Benzaldehydaniline, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}(\text{Br})$, also einfache Additionsproducte von Wasser an die Anilverbindung. Dieselben spalten sehr leicht wieder Wasser ab und bilden das ursprüngliche, also kein isomeres Anil zurück.

Auch noch eine zweite Gruppe von Verbindungen wurde auf der Suche nach Stereoisomeren erhalten, nämlich:



Während bei der Reaction von fast allen Anilinbasen auf Aldehyde nur ein einziges Product — das Anil — entsteht, bildet sich bei der Einwirkung von *p*-Nitroanilin auf Benzylaldehyd neben der normalen Anilverbindung noch ein zweites Product, welches sich jedoch auch nicht als isomer erwies. Dasselbe wurde schon von v. Miller und Rohde⁴⁾ in unreinem Zustande beobachtet und für ein Benzaldehydnitrilanilin von folgender Structur angesehen:



¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1892, 470; 1894, 206.

²⁾ Diese Berichte 32, 544 [1899]; Ann. d. Chem. 314, 200.

³⁾ Diese Berichte 32, 853 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 25, 2058 [1892].

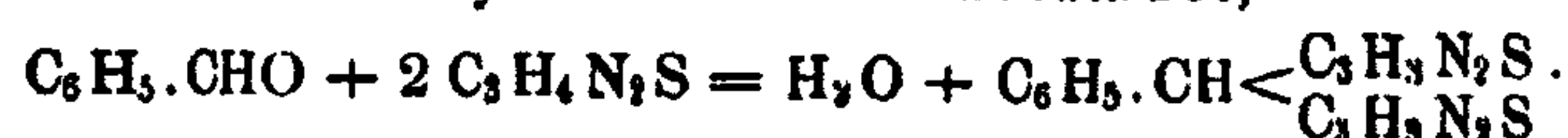
womit es der von Hantzsch und Kraft¹⁾ erhaltenen Additionsverbindung aus Metamidobenzoësäure und Benzaldehyd verwandt wäre. Thatsächlich ist es aber Benzyliden-Bis-Paranitranilin,



und somit verwandt mit den analogen Condensationsproducten, welche z. B. aus Chloral und Anilin²⁾ hervorgehen. Die Bildung derartiger Körper wurde bis jetzt nur bei fetten Aldehyden beobachtet, tritt aber gerade auch beim *p*-Nitroanilin besonders hervor, da Letzteres mit Acetaldehyd Aethyliden-Bis-Paranitroanilin³⁾ giebt, welches dem oben erwähnten Benzyliden-Bis-Paranitroanilin sehr nahe steht.

Ein ähnliches Product wurde endlich auch aus Benzaldehyd und Amidothiazol erhalten. Hier condensirt sich nie ein, sondern stets zwei Moleküle des Amidothiazols mit einem Molekül des Benzaldehyds zu

Benzyliden-Bis-Amidothiazol,



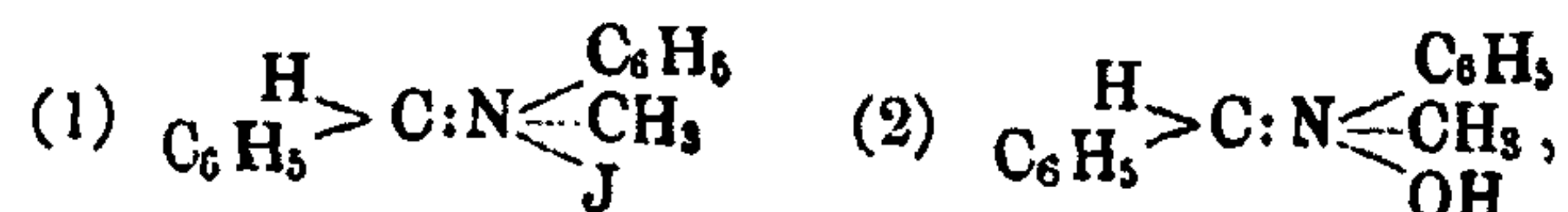
Dieses sehr schwer lösliche Condensationsproduct verwandelt sich beim Erhitzen, ohne Aenderung seiner Zusammensetzung, in ein sehr leicht lösliches Product, das sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in das schwer lösliche zurückverwandelt, und das deshalb lange Zeit von uns für ein Isomeres gehalten wurde. Eingehendere Versuche des Hrn. Witz, die erst in der folgenden Arbeit beschrieben werden sollen, haben jedoch erwiesen, dass dieses angebliche Isomere ein Gemisch von dem (als solchen bisher nicht isolirten) einfachen Benzyliden-Amidothiazol und freiem Amidothiazol ist, dass also folgende Vorgänge stattfinden:



Benzyliden-Bisamidothiazol

Benzyliden-Amidothiazol Amidothiazol

Jodalkylate von Anilverbindungen (Formel 1), die bisher noch unbekannt waren, wurden deshalb darzustellen versucht, um die aus ihnen zu erwartenden Ammoniumhydrate (Formel 2) auf



ihre etwaige Umlagerungsfähigkeit zu untersuchen, da sie voraussichtlich gleich dem Alkyl-Acridinium- und Rosanilinium-Hydraten⁴⁾

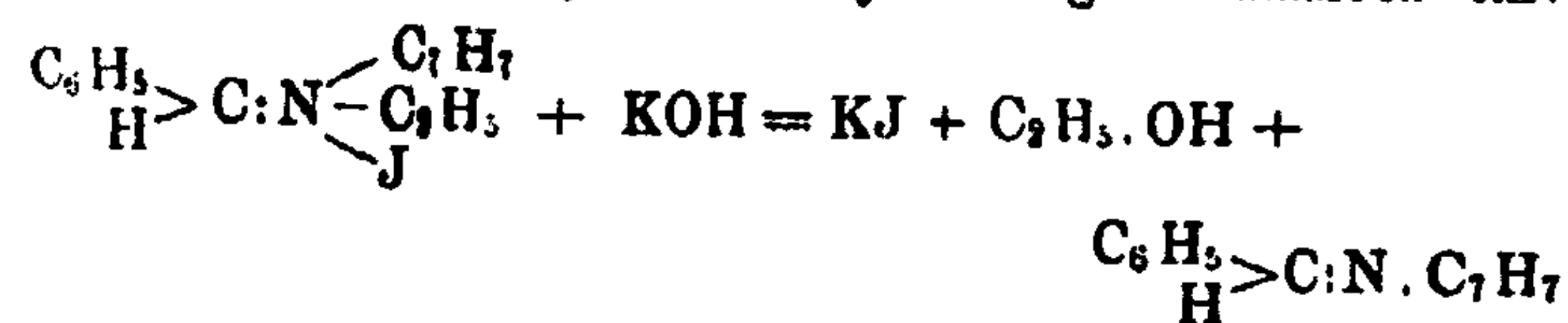
¹⁾ Diese Berichte 24. 3521 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 5. 251 [1872].

³⁾ Heinrich Bamberger, Dissert. Basel 1896, 11.

⁴⁾ Diese Berichte 32. 3109 [1899].

auch zu den im festen Zustande nicht existenzfähigen Ammoniumbasen gehören würden.

Derartige Jodalkylate von Schiff'schen Basen sind im Gegensatz zu den vergeblichen Bemühungen von Borodine¹⁾ und Schiff²⁾ zwar darstellbar, zeichnen sich aber durch so grosse Unbeständigkeit aus, dass sie sich schon durch Wasser, sowie auch durch Kalilauge sehr leicht zersetzen, und zwar auffallender Weise unter Wiederabspaltung des durch Alkyljodid eingeführten Alkyls als Alkohol; Alkali wirkt somit auf Benzyliden-*p*-Toluidin-Aethyljodid oder Benzyliden-Tolyläthylammoniumjodid folgendermassen ein:



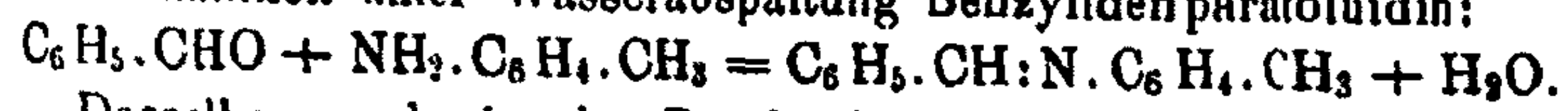
Auch durch Wasser wird die Zersetzung primär analog, aber natürlich unter Bildung von Jodwasserstoffsäure statt Jodkalium, erfolgen; durch die freiwerdende Säure wird aber das Benzylidenparatoluidin secundär in seine Componenten gespalten.

Eine specielle Abweichung zeigte das Benzylidenanilin gegenüber Jodmethyl, indem hier, im Gegensatz zum Benzyliden-Paratoluidin, wohl wegen der unbesetzten Parastellung, Producte von complicirter Zusammensetzung entstehen, welche zwar nicht genau charakterisirt wurden, sich aber ihrem Verhalten nach als Triphenylmethanderivate darstellen.

Experimentelles.

Modificationen des Benzyliden-Paratoluidins, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Aus molekularen Mengen von Benzaldehyd und *p*-Toluidin bildet sich bekanntlich unter Wasserabspaltung Benzylidenparatoluidin:



Dasselbe wurde in der Regel als ein gelbliches Oel erhalten, welches beim Erkalten zu gelblichen Krystallen erstarrte. Die auf dem Thonteller getrockneten Krystalle schmolzen meist zwischen 33° und 35°. Bisweilen, namentlich bei der Reaction mit grösseren Mengen, erstarrte die Base aber nur ganz unvollständig, ergab auch Krystalle von niederem Schmelzpunkt oder blieb sogar manchmal tagelang ganz flüssig. Wir glaubten deshalb zuerst, dass die Ausgangsmaterialien verunreinigt seien und condensirten nunmehr reines *p*-Toluidin mit im Kohlensäurestrom frisch destillirtem Benzaldehyd;

¹⁾ Ann. d. Chem. 111. 254.

²⁾ Ann. d. Chem., Suppl. III, 843.

doch gerade dieses Product erstarrte merkwürdiger Weise gar nicht. Dieses auffallende Verhalten liess die Existenz zweier Modificationen vermuthen. Es konnte jedoch leider keine bestimmte Methode gefunden werden, nach welcher entweder nur die feste oder nur die flüssige Modification mit Sicherheit zu erhalten ist. Weder durch kürzeres noch durch längeres Erwärmen bei der Reaction konnte ein bestimmter Anhaltspunkt zur ausschliesslichen oder auch nur vorwiegenden Bildung einer der beiden Modificationen gewonnen werden. Unsere zahlreichen Versuche lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

Erwärmt man *p*-Toluidin mit äquivalenten Mengen Benzaldehyd auf dem Wasserbade, so erhält man ein gelbliches Oel, welches beim Erkalten folgendes verschiedenes Verhalten zeigen kann:

1. Das Oel erstarrt rasch und vollständig zu einer krystallinischen, gelblichen Masse, von der sich das gleichzeitig entstandene Wasser gut abtrennen lässt. Das ziemlich harte, auf dem Thonteller getrocknete Product schmilzt scharf bei 35°.

2. Das Condensationsproduct erstarrt zum Theil; das Oel wird durch Abgiessen von den Krystallen getrennt.

a) Die Krystalle schmelzen meist unscharf, aber stets mehr oder minder weit unter 35°.

b) Das Oel konnte nicht durch Impfen mit festem Product zum Erstarren gebracht werden; aber nach einigen Tagen war wieder ein Theil desselben krystallisirt. Diese Krystalle wurden wieder vom Oel getrennt; Letzteres erstarrte wieder nach einiger Zeit zum Theil, und der kleine, noch übrig gebliebene Rest des Oeles wurde schliesslich ebenfalls fest. Die Krystalle schmolzen stets in den vorhin angegebenen Grenzen etwa zwischen 28° und 33°.

3. Das Condensationsproduct bleibt bei gewöhnlicher Temperatur vollständig flüssig, selbst beim Impfen mit Substanz vom Schmp. 35°, erstarrt aber völlig im Kältegemisch, um sich bei Zimmertemperatur wieder zu verflüssigen. Ein Theil wurde noch längere Zeit erwärmt, erstarrte aber trotzdem nicht beim Erkalten. Der Erstarrungspunkt dieses Oeles wurde meist bei 11°, sein Schmelzpunkt bei 12.5° gefunden. Nach einigen Tagen stehen bei gewöhnlicher Temperatur war ein Theil desselben in Krystalle übergegangen, welche nun etwa bei 35° schmolzen. Der Rest des Oeles wurde nach einigen Monaten vollständig krystallinisch und war damit in die hochschmelzende Modification vom Schmp. 35° übergegangen.

4. Das bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrte, hellgelbe Oel begann nach Impfen mit dem festen Condensationsproduct vom Schmp. 35° sehr langsam zu erstarren. Ein anderer Theil dieses bis zum nächsten Tage nicht erstarrten Oeles wurde alsdann in kürzerer

Zeit durch Impfen fest. Der Rest desselben war in einigen Tagen von selbst erstarrt.

Aus diesen Angaben, die natürlich nicht immer streng einem dieser vier Schemata entsprachen, geht hervor, dass sich das flüssige, labile Product verschieden leicht in die krystallinische stabile Form verwandelt; jedoch konnten die Ursachen der Beschleunigung dieser Umwandlung nicht genauer ermittelt werden.

Es wurde nun versucht, die krystallisirte, höher schmelzende Modification in die andere durch Erwärmen überzuführen. Zuzufolge einiger Vorversuche sank der Schmelzpunkt dieses Productes hierdurch meist um einige Grade, manchmal stieg er nach erfolgtem Erstarren und abermaligem Schmelzen wieder auf 35°. Zur näheren Feststellung dieser Verhältnisse wurden z. B. 1.3701 g Substanz vom Schmp. 35° eine Stunde im Luftbad auf 40–45° erhitzt, wobei ein nach dem Erkalten flüssig bleibendes Oel entstand, ohne dass Gewichtsverlust eingetreten wäre. Ein Theil dieses Oeles wurde mit Product vom Schmp. 35° geimpft; nach etwa 25 Minuten begann das Oel allmählich an verschiedenen Stellen zu erstarren, und war nach 45 Minuten vollständig fest. Wurde die krystallisirte Base nicht eine, sondern zwei Stunden im Luftbad auf 40–45° erhitzt, so erstarrte sie nach dem Erkalten noch langsamer, so zum Beispiel nach Hinzufügen von Krystallen erst nach etwa 1½ Stunden.

Bei den Schmelzpunktbestimmungen zeigte sich meist das folgende Verhalten:

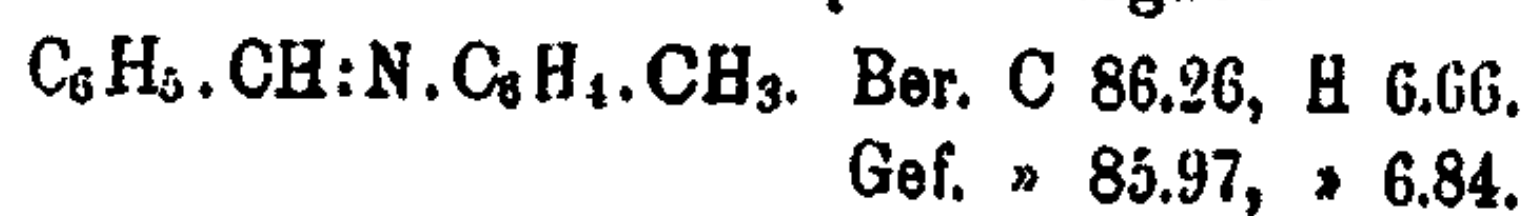
Das ursprüngliche Benzylidenparatoluidin schmolz im Schmelzpunktröhrchen bei 35°, erstarrte nach raschem Abkühlen bei 5°, schmolz dann wieder bei 33°, erstarrte hierauf bei 16° und schmolz wieder bei 29°. Nach einiger Zeit schmolz das wieder erstarrte Product bei 35°.

Eine andere Probe der Substanz wurde im Reagensrohre bei 35° geschmolzen und 8 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Nach Erstarrenlassen bei 5° wurde der Schmelzpunkt bei 25° gefunden. Der Schmelzpunkt konnte auf diese Weise noch etwas erniedrigt werden, jedoch nie bis auf 12°, dem tiefsten bisher beobachteten Schmelzpunkt.

Auch Hr. Dr. K. Schaum, dem wir wegen seiner eingehenden und erfolgreichen Studien über die verschiedenen Arten der Isomerie unser Material zur Untersuchung zugesandt haben, hat Aehnliches beobachtet: der Schmelzpunkt war nach einstündigem Erhitzen auf 100° bis auf 29°, nach 8-stündigem Erhitzen auf 110° bis auf 25° gesunken. Er schreibt auf Grund seiner Versuche, für die wir ihm auch hiermit bestens danken, dass dieselben entschieden für unsere Ansicht sprechen, dass keine physikalische, sondern sterische Iso-

merie vorliegt; es handelt sich wohl um einen Fall von Gleichgewichts- isomerie mit sehr langsamer Umwandlungsgeschwindigkeit, wobei also nur das hochschmelzende, stabile Isomere, nicht aber das tiefer schmelzende, nicht-stabile Stereoisomere isolirbar ist. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich, wie sie von Cameron¹⁾ bei den Schmelzflüssen des Benzaldoxims (von dem bekanntlich die beiden Stereoisomeren existiren) und von Dunstan und Dymond²⁾, sowie später von Carvet h³⁾ beim Acetaldoxim beobachtet und gemäss der Theorie von Duhem behandelt worden sind; im letzteren Falle sind die beiden Isomeren ebenso wenig wie in vorliegendem Falle rein isolirt worden; hier wie dort folgt aber ihre Existenz mit genügender Sicherheit aus dem Verhalten der beiden, als Gemisch reagirenden Substanzen.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten, hochschmelzenden Benzyliden-Paratoluidins vom Schmp. 35° ergab:



Da nach Obigem die niedriger schmelzende Modification ohne Gewichtsänderung aus der hochschmelzenden entsteht, bzw. sich in diese umwandelt, konnte von einer Analyse abgesehen werden.

Ein dem Benzylidenparatoluidin genau entsprechendes Verhalten konnte an keinem der folgenden, noch zu beschreibenden Condensationsproducte beobachtet werden. Nur beim Benzylidenanilin waren Andeutungen dieser Isomerie vorhanden. Das aus reinem, frisch destillirtem Anilin und Benzaldehyd hergestellte Product schmolz zuerst bei 48°, nach dem Erstarren erst bei 54°. Verschiedene Schmelzpunkte dieses Körpers finden sich auch in der Literatur angegeben; derselbe liegt nach Cech⁴⁾ bei 42°, nach Tiemann und Priest⁵⁾ bei 48–49°, nach Beckmann⁶⁾ bei 48° und nach Michaelis⁷⁾ bei 54°. Ebenso finden sich für das Benzylidenparaxylidin zweierlei Angaben; Pflug⁸⁾ fand den Schmelzpunkt der in Blättchen krystallisirenden Base zu 101–102°, während Michaelis⁹⁾ dieselbe in Tafeln vom Schmp. 96° erhalten hat.

Auch die im Folgenden beschriebenen Condensationsproducte, in denen die Natur und Zahl der Substituenten, sowohl im Benzolrest des Aldehydes als auch in dem der Anilbase vielfach variirt wurde, liessen niemals diese Isomerie deutlicher hervortreten; es wurde im Gegentheil stets nur eine einzige Modification beobachtet. Unsere

¹⁾ Journ. of Phys. Chem. 2, 249. ²⁾ Chem. New. 67, 150.

³⁾ Journ. of Phys. Chem. 2 143 und 245.

⁴⁾ Diese Berichte 11, 246 [1878]. ⁵⁾ Diese Berichte 15, 2029 [1882].

⁶⁾ Diese Berichte 23, 3338 [1890]. ⁷⁾ Diese Berichte 24, 750, Anm. 3 [1891].

⁸⁾ Ann. d. Chem. 255, 169. ⁹⁾ Ann. d. Chem. 274, 237.

hierauf bezüglichen Versuche sollen, weil erfolglos, nicht angeführt werden.

Dass Umlagerungsversuche mittels der Chlorwasserstoff-Additionsproducte und deren Zersetzung mit Sodalösung zwar bisweilen zu veränderten Producten, aber nicht zu Isomeren, sondern zu hydratischen Anlagerungsproducten führten, wurde bereits im allgemeinen Theil erwähnt. Derartige Verbindungen von der Formel



bilden sich indess auch nur aus einigen Anilen, vor allem aus Benzyliden-Parachloranilin und Benzyliden-Parabromanilin.

Benzyliden-*p*-Chloranilin, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4Cl$ (*p*).

Benzaldehyd und *p*-Chloranilin reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur miteinander. Erwärmt man molekulare Mengen beider Substanzen kurze Zeit auf dem Wasserbade und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu gelblichen Krystallen vom Schmp. 56–58°, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Anil in schönen weissen Krystallblättchen vom Schmp. 62° liefern. Dasselbe wurde übergeführt in sein Chlorhydrat:



Aus der Lösung des trocknen Anils in wasserfreiem Aether wird durch trocknes Chlorwasserstoffgas das salzsaure Salz als weisser, gallertartiger Niederschlag gefällt, der schwer auszuwaschen ist. Dagegen fällt das salzsaure Salz aus benzolischer Lösung sofort krystallinisch aus. Es wurde rasch filtrirt, mit wenig Ligroin gewaschen und auf dem Thonteller im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd rasch getrocknet. Das Chlorhydrat schmilzt bei 194° unter Zersetzung und spaltet sich an feuchter Luft rasch in Benzaldehyd und salzsaures *p*-Chloranilin. Zum Zwecke der Analyse wurde es anfangs in Wasser gelöst und mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge titirt; dabei trat Emulsion durch Abspaltung von Benzaldehyd, sowie auch von *p*-Chloranilin ein; die erhaltenen Resultate waren infolgedessen ungenau; ebenso wurde durch Titration der wässrigen Lösungen der Chlorhydrate nach Volhard kein genaues Resultat, sondern stets etwa 1 pCt. Chlor zu viel erhalten. Als jedoch die Substanz in absolutem Alkohol gelöst wurde, wodurch die Zersetzung gehemmt, bzw. die Zersetzungsproducte in Lösung erhalten wurden, konnte die Titration mit Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthaleïn ausgeführt werden. Für jede Bestimmung wurde stets frisch hergestelltes und rasch bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Chlorhydrat verwendet.

$C_{13}H_{11}NCl_2$. Ber. HCl 14.49. Gef. HCl 14.69, 14.70, 14.86, 14.52.

Aus dem salzsauren Salz schien durch Einwirkung von Soda ein Isomeres zu entstehen, nämlich eine über 100° schmelzende Substanz,

die sich nach dem Erstarren wieder bei 62°, dem Schmelzpunkt des ursprünglichen Anils verflüssigte. Doch ist dieses Product durch Anlagerung von Wasser an das ursprüngliche Anil entstanden und bildet sehr leicht wieder durch Abspalten von Wasser dieses Ausgangsmaterial zurück. Es ist:



Es stellt gemäss dieser Strukturformel das einfachste, nach Art des Aldehydammoniaks aus den Componenten (Benzaldehyd und *p*-Chloranilin) additiv gebildete Reactionsproduct dar. Da es sich aus dem Chlorwasserstoffadditionsproduct bildet, wäre diese Synthese am einfachsten zu formuliren, wenn man dem Chlorhydrat nicht die echte Salzformel



sondern die Formel



zuschriebe. Als ein Beweis für diese Auffassung kann jedoch diese rein chemische Reaction natürlich um so weniger angesehen werden, als sich das Salzsäure-Additionsproduct vielmehr als echtes Salz verhält.

Die Darstellung des reinen Benzaldehydparachloranilins ist schwierig, da man wegen seiner leichten Anhydrisirung sehr leicht gewisse Mengen des ursprünglichen Anils zurückerhält, namentlich wenn man in grösseren Mengen arbeitet. Am besten verfährt man folgendermaassen:

0.2 g bis höchstens 0.5 g Benzylidenparachloranilin werden in benzolischer Lösung in das Chlorhydrat verwandelt, Letzteres bei Ausschluss von Feuchtigkeit mit wenig Ligroin ausgewaschen und dann sofort in eine unter 0° abgekühlte Sodalösung eingetragen. Das so entstandene Product verlor, lufttrocken, im Exsiccator nach 1—2 Stdn. ein Molekül Wasser, und war hierbei wieder in Benzyliden-*p*-Chloranilin übergegangen.

Ber. H₂O 7.71. Gef. H₂O 7.97, 7.88.

Die Abspaltung des Wassers konnte auch dadurch nachgewiesen werden, dass eine grössere Menge des Productes in einem Röhrchen auf 120° erwärmt wurde; durch den sich plötzlich bildenden Wasserdampf wurde die geschmolzene Substanz scheinbar zum Sieden erhitzt und an dem kalten Theil des Röhrchens zeigte sich ein Wasserbeschlag.

Entsprechend der Leichtigkeit, mit der sich das Benzaldehyd-Chloranilin unter Wasserverlust wieder in das ursprüngliche Benzyliden-Chloranilin vom Schmp. 62° zurückverwandelt, zeigt Ersteres

auch nur dann einen annähernd scharfen Schmelzpunkt, wenn man es in das vorher bis nahe auf die Schmelztemperatur gebrachte Bad bringt und dann rasch höher erhitzt. Alsdann schmilzt die Substanz unter lebhaftem Aufsprühen bei etwa 120°; die auf die gewöhnliche Art erhitzten Producte schmelzen stets unscharf und meist schon kurz über 100°; nach dem Erstarren schmelzen sie aber sämmtlich scharf bei 62°, wie das ursprüngliche Anil.

Benzylden-Parabromanilin, $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.Br$,

bildet sich beim Erwärmen molekularer Mengen Benzaldehyd und *p*-Bromanilin; es krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 67°.

$C_{13}H_{10}NBr$. Ber. Br 30.77. Gef. Br 30.67.

Das Chlorhydrat wurde unter denselben Bedingungen wie das des Benzyldenparachloranilins gefällt und isolirt. Es schmilzt bei 195° unter Zersetzung. Die Titration in alkoholischer Lösung ergab:

$C_{13}H_{11}NClBr$. Ber. HCl 12.31. Gef. HCl 12.51, 12.58, 12.42.

Die Schmelzpunkte des durch Natriumcarbonatlösung erhaltenen Productes lagen stets höher als 67°, und stiegen bisweilen bis auf 120°, gingen aber nach dem Erstarren stets wieder auf den Schmp. 65–67° zurück. Es war also hier wohl zuerst Benzaldehyd-*p*-Bromanilin, $C_6H_5.CH < \begin{matrix} OH \\ NH.C_6H_4.Br \end{matrix}$ gebildet worden, das sich leicht in Benzylden-*p*-Bromanilin zurückverwandelte. Da das hydratische Additionsproduct nicht beständiger war als das entsprechende Chlorderivat, wurde es nicht näher untersucht.

2,4,6-Trimethylbenzyldenamin, $(CH_3)_3C_6H_2.CH:N.C_6H_5$.

Wie Hantzsch und Lucas fanden, sind die zwei stereomeren Trimethylbenzaldoxime besonders beständig; wir hofften deshalb, das entsprechende Anil vielleicht in zwei Isomeren erhalten zu können; jedoch waren auch hier die Versuche vergeblich.

Trimethylbenzaldehyd reagirt sofort mit Anilin, indem zunächst Emulsion eintritt und schliesslich ein fester weisser Körper sich abscheidet. Derselbe schmilzt bei 56° und erwies sich als Trimethylbenzyldenamin.

$C_{16}H_{17}N$. Ber. C 86.07, H 7.62.
Gef. » 86.05, » 7.61.

Trimethylbenzaldehyd und Pseudo-Cumidin geben direct ein Condensationsproduct vom Schmp. 82° in Form weisser Krystalle. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung fiel nach kurzer Zeit ein gelbes Chlorhydrat aus, welches sich

erst über 212° zersetzte und mit Sodalösung wieder das ursprüngliche Product regenerirte.

2.4.6-Trimethylbenzyliden-*p*-Chloranilin,
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{CH}:\text{N C}_6\text{H}_4.\text{Cl}$.

Mesitylaldehyd und *p*-Chloranilin liefern beim Erwärmen unter Wasserabspaltung ein Oel, das beim Erkalten erstarrt und aus Alkohol in schönen langen Nadeln vom Schmp. 74° krystallisirt. Das gelbe krystallinische Chlorhydrat zersetzt sich bei 183° und regenerirt mit Sodalösung die ursprüngliche zwischen 72° und 73° schmelzende Substanz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NCl}_2$. B.r. HCl 12.38. Gef. HCl 12.35.

Die folgenden Condensationsproducte zeigten ebenso wenig bemerkenswerthe Eigenschaften und seien daher nur kurz erwähnt.

p-Chlorbenzyliden-Anilin: weisse, schuppenförmige Krystalle vom Schmp. 66°; weisses Chlorhydrat.

p-Chlorbenzyliden-*p*-Chloranilin: gelblich weisse Nadeln vom Schmp. 111°; weisses Chlorhydrat.

o-Chlorbenzyliden-*p*-Chloranilin: weisse Krystalle vom Schmp. 68°; gelbes Chlorhydrat.

m-Nitrobenzyliden-*p*-Chloranilin: gelbliche Krystalle vom Schmp. 81°; gelbliches Chlorhydrat vom Schmp. 185°. Gef. 12.22 pCt. HCl, ber. 12.25 pCt. HCl.

p-Nitrobenzyliden-*p*-Chloranilin: gelbe Nadeln vom Schmp. 128°; gelbes Chlorhydrat.

Benzyliden-*p*-Anisidin: weisse Blättchen vom Schmp. 142°; gelbes Chlorhydrat.

Salicylaldehyd und *p*-Bromanilin: prachtvoll glänzende gelbe Blättchen vom Schmp. 112°; gelbes Chlorhydrat.

Anisaldehyd und *p*-Anisidin: weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 142°; gelbes Chlorhydrat.

o-Oxybenzyliden-anilin, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{N.C}_6\text{H}_5$.

Salicylaldehyd und Anilin, in molekularen Mengen auf dem Wasserbade erwärmt, liefern unter Wasserabscheidung ein röthlich-gelbes Oel, das beim Erkalten erstarrt und aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 51° erhalten wird. Aus dem gelben Chlorhydrat entsteht mittels Sodalösung wieder das ursprüngliche Anil.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. C 79.19, H 5.58.

Gef. » 79.02, » 5.88.

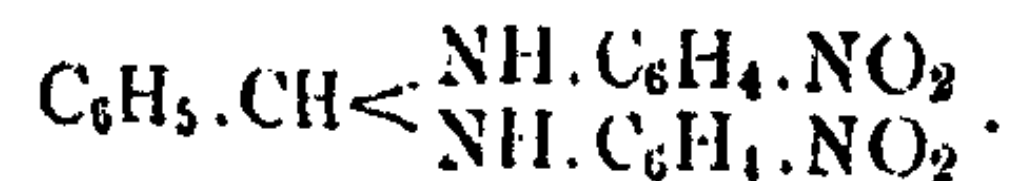
Wie mir nach Einsendung des Manuscriptes an die Redaction der »Berichte« durch Hrn. P. Jacobson freundlichst mitgetheilt wurde,

sind den unsrigen ganz ähnliche Versuche zur Isolirung stereoisomerer Anile auch von dessen einstigem Schüler A. Steinbrenck mit den Condensationsproducten aus Salicylaldehyd angestellt und in dessen Dissertation¹⁾ (Heidelberg 1896) beschrieben worden. Auch Steinbrenck konnte bei den Producten aus Anilin, *o*-Toluidin und *o*-Bromanilin keine Isomerie auffinden.

Benzaldehyd und *p*-Nitranilin ergeben erst nach längerem Erwärmen auf 120° das bei 118° schmelzende Benzylidenparanitranilin $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.NO_2$, aus dessen Chlorhydrat mittels Soda-Lösung wieder das ursprüngliche Product erhalten wurde.

Das Paranitranilin zeigt aber insofern ein abweichendes Verhalten, als man die doppelte Menge des Benzaldehydes anwenden muss, um möglichst vollständige Einwirkung zu erzielen, wie schon v. Miller und Rohde²⁾ beobachteten; eine Erscheinung, die nach Hanzlik und Bianchi³⁾ auch bei der Condensation von *p*-Nitranilin mit *p*-Toluylaldehyd auftritt. In der That bildet sich hierbei aus 1 Molekül Aldehyd und 2 Molekülen Nitranilin zunächst unter Austritt von 1 Molekül Wasser

Benzyliden-Bis-Paranitranilin,



Das Benzyliden-Bis-Paranitranilin entsteht am besten folgendermassen:

Man löst 2 Mol.-Gew. *p*-Nitranilin in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether, giebt hierzu etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und lässt in verschlossenem Gefässe stehen. Nach einiger Zeit hat sich eine erhebliche Menge von gelben Krystallen gebildet, welche

1) Ann. Da eine Publication an anderer Stelle nicht beabsichtigt wird, theile ich im Einverständniss mit Hrn. P. Jacobson hier kurz Steinbrenck's Beobachtungen über die Eigenschaften der von ihm dargestellten und in der Literatur noch nicht beschriebenen Anile mit:

o-Oxybenzyliden-*o*-Toluidin, $C_{14}H_{13}ON = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. Nadeln aus Petroläther. Schmp.: 47–48°. Bildet mit Jod in Benzollösung ein leicht zersetzliches Jodadditionsproduct, $C_{14}H_{13}ON + J_4$ (eine vierte Nadeln), dem sich das Jod nicht wieder glatt entziehen liess.

o-Oxybenzyliden-*o*-Bromanilin, $C_{13}H_{10}ONBr = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4Br$. Gelbe Prismen. Schmp. 85–86°.

Benzyliden-*o*-Phenetidin, $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.OC_2H_5$. Gel. Siedet unter 20 mm Druck unzersetzt bei 215–216°.

o-Oxybenzyliden-*o*-Phenetidin, $C_{15}H_{15}O_2N = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.OC_2H_5$. Oel. Siedepunkt unter 17 mm Druck: 228–229°.

²⁾ Diese Berichte 25, 2053 [1892]. ³⁾ Diese Berichte 32, 1287 [1899].

rasch filtrirt, mit wenig absolutem Alkohol und wenig trockenem Aether gewaschen werden. Die im Exsiccator getrocknete Substanz schmolz bei 85–86° und lieferte wegen leichter Zersetzlichkeit etwas unscharf stimmende Zahlen, die jedoch nur mit der obigen Formel vereinbar sind.

$C_{19}H_{16}O_4N_4$ Ber. C 62.63, H 4.40.

Gef. » 62.11, » 4.81.

Die reine Base stellt gelbe Krystalle dar, welche bei 85° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, zersetzt sich aber sehr leicht in Benzyliden-*p*-Nitranilin und *p*-Nitranilin. Wird sie z. B. mit Benzol bis zur Lösung gekocht, so krystallisirt beim Erkalten Paranitranilin vom Schmp. 117°, während in der Mutterlauge ausser dieser Base auch noch deren Benzylidenderivat durch Spaltung in Benzaldehyd und *p*-Nitranilin mittels Salzsäure nachgewiesen werden konnte.

Auch beim Kochen mit Wasser wird Benzyliden-Bis-Paranitranilin sehr leicht in seine Componenten gespalten.

Die allmähliche Erhöhung des Schmelzpunktes beim Behandeln mit Lösungsmitteln ist ebenfalls auf die obige Spaltung zurückzuführen; die Base lässt sich ebensowenig umkrystallisiren, wie das analoge Aethyliden-Bis-Nitranilin.

Der Schmelzpunkt des glatt bei 85° geschmolzenen Productes war nach erfolgtem Erstarren stets gestiegen, manchmal bis auf 100°. Diese Erscheinung gab zuerst Anlass zu der irrigen Vermuthung, dass es sich hier um eine Isomerisation handle.

Benzyliden-Bis-Amidothiazol, $C_6H_5.CH(N_2C_3H_3S)_2$.

Werden 2 Mol.-Gew. Amidothiazol mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd geschüttelt, so bildet sich zunächst eine braunrothe Lösung, die sich nach etwa 10 Minuten zu trüben beginnt; es tritt immer stärkere Emulsion ein, bis nach etwa weiterem, 10 Minuten langem Schütteln das Ganze zu einer festen gelblichen Masse erstarrt, welche durch Waschen mit Aether vollständig weiss wird und unscharf zwischen 108° und 121° unter Bildung eines gelblichen Oeles schmilzt.

Dieses feste Product ist in allen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur überaus schwer löslich; beim Erwärmen und Kochen wird es zwar sehr langsam gelöst, aber stets unter partieller Spaltung in das ölige Gemisch von Benzyliden-Amidothiazol und freiem Amidothiazol. Daher wurde das direct erhaltene, mit Alkohol und Aether gewaschene, weisse Product zur Analyse verwendet.

$C_{12}H_{12}N_4S_2$ Ber. N 19.79, S 22.22.

Gef. » 19.67, » 21.97.

Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt, da die Substanz, obwohl ein Thiazolderivat, doch mit Kaliumchlorat und Salzsäure nicht vollständig zu Schwefelsäure oxydirt wurde.

Das direct erhaltene Product war somit, trotz seines unscharfen Schmelzpunktes, reines Benzylidenbisamidothiazol.

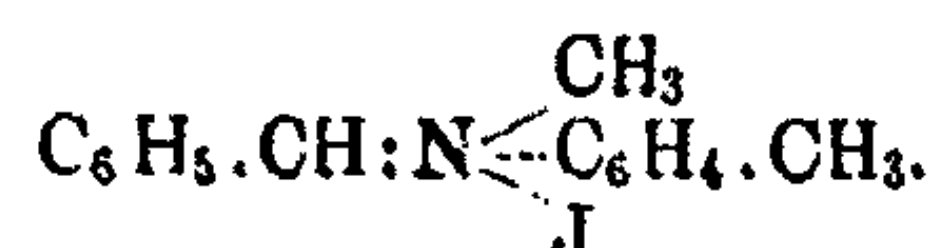
Benzyliden-Bisamidothiazol ist in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass bei 17–18° 100 Theile Aether nur 0.2 Theile, 100 Theile Benzol gar nur 0.1 Theil aufnehmen.

Auch das reinste Condensationsproduct schmilzt beim langsamen Erhitzen auf die übliche Art stets unscharf, verflüssigt sich aber rasch, wenn man es im Capillarrohr in ein über 138° erhitztes Bad taucht, sodass der wahre Schmelzpunkt (der zugleich ein Zersetzungspunkt ist) zwischen 138–139° liegen dürfte. Doch wird es schon durch anhaltendes Erwärmen unterhalb dieser Temperatur flüssig, und zwar ohne Gewichtsverlust, was sich zwar beim Erhitzen an der Luft in Folge partieller Zersetzung nicht exact nachweisen liess, wohl aber durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. Das so erhaltene Oel erstarrt beim Erkalten auch beim Impfen mit dem ursprünglichen festen Körper nicht und ist in allen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich. Erst nach etwa 20 Minuten beginnt das Oel Krystalle abzusetzen, ist nach weiteren 15–20 Minuten wieder fest geworden und hierbei glatt in das bei 138° schmelzende, primäre Condensationsproduct übergegangen. Beide Producte verhalten sich chemisch sehr ähnlich; sie liefern z. B. beide mit Essigsäureanhydrid Acetyl-amidothiazol vom Schmp. 203°. Doch reagirt das Oel stets energischer und bisweilen ausschliesslich; so bleibt das feste Product beim Uebergiessen mit Acetylchlorid unverändert, das ölige reagirt rasch unter starker Erhitzung, die sich bis zur Verkohlung steigern kann. Aehnliche Unterschiede ergiebt auch die Behandlung mit Phosphorchloriden. Diese grössere Reactionsfähigkeit des Oeles erklärt sich durch den später folgenden Nachweis, dass es ein Gemisch von Benzyliden-Amidothiazol und freiem Amidothiazol ist, welches letzteres natürlich viel leichter angegriffen wird als das Benzyliden-Bis-Amidothiazol.

Jodalkylate von Anilen.

Bei den ersten Orientirungsversuchen über die Einwirkung von Jodalkylen auf Anile wurden stets Salze von wechselndem Schmelzpunkt oder Jodgehalt erhalten, gleichviel ob die Reaction in alkoholischer, ätherischer oder benzolischer Lösung vor sich ging. Aus alkoholischer Lösung wurde zwar ein einheitliches Product isolirt, dasselbe erwies sich jedoch als Trimethylphenylammoniumjodid, welches nur durch vorherige Spaltung des Anils in seine Componenten, also aus dem rückgebildeten Anilin entstanden sein konnte. Weitere Versuche zeigten, dass die primären Jodalkylate gegen Wasser überaus empfindlich sind; deshalb wurden erst bei peinlichem Ausschluss von Wasser die entsprechenden Verbindungen erhalten.

Benzylidenparatoluidin-Jodmethylat,



Aequimolekulare Mengen Jodmethyl und gut getrocknetes Benzylidenparatoluidin werden in einem sofort luftdicht durch Kautschukstopfen zu schliessenden Kölbchen zusammengebracht. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation, und nach etwa 24 Stdn. ist eine erhebliche Menge des gesuchten Jodmethylats auskrystallisirt. Diese Krystalle wurden rasch auf einen Thonteller gebracht, mit Benzol und Petroläther abgewaschen und im Exsiccator über Aetzkali und Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die reine Substanz schmilzt bei 147–148° und gab bei der Titration nach Volhard folgende Jodbestimmungen:

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NJ}$. Ber. J 37.78. Gef. J 37.7, 36.8, 37.5, 37.8.

Durch Wasser, ja schon durch feuchte Luft, wird das Additionsproduct sehr rasch zersetzt, indem sich Benzaldehyd abscheidet. Wurde derselbe mit Wasser abgetrieben, die Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdampf destillirt, so erwies sich die übergegangene, mit Aether gesammelte Base nicht als das erwartete Methyltoluidin, sondern als reines Toluidin; denn sie gab mit Essigsäureanhydrid sofort reines Acetoluid vom Schmp. 153°, während Acetylmethyltoluid schon bei 83° schmilzt. Auch als eine zweite Probe des Jodmethyl-Additionsproductes mit Salzsäure zersetzt und dann mit Natronlauge und Wasserdampf behandelt wurde, erhielt man wieder ausschliesslich *p*-Toluidin. Auch bei Abänderung der Versuche konnte niemals Monomethylparatoluidin erhalten werden,

das durch Spaltung des Jodmethylats $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \swarrow \\ \text{C}_7\text{H}_7 \\ \downarrow \\ \text{J} \end{matrix}$ hätte

erwartet werden sollen. Da nur *p*-Toluidin entstanden war, so war anzunehmen, dass die Methylgruppe in Form von Methylalkohol abgespalten worden war, welcher im ersten Destillat mit Benzaldehyd gemischt vorhanden sein musste. Da aber unter diesen Umständen Aethylalkohol leichter nachzuweisen ist, so wurden die entsprechenden Versuche angestellt mit dem

Benzylidenparatoluidin-Jodäthylat, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \\ \swarrow \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \downarrow \\ \text{J} \end{matrix}$.

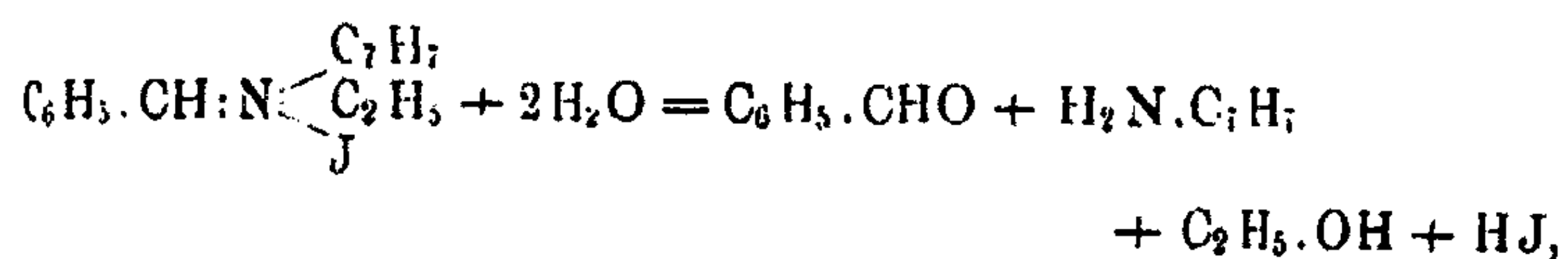
1 Mol.-Gew. völlig trocknes Benzyliden-*p*-toluidin wird in der äquivalenten Menge Jodäthyl gelöst und in einem Kölbchen mit gut schliessendem Gummistopfen stehen gelassen. Nach einigen Tagen beginnen gelbe Nadeln des Additionsproductes in geringer Menge auszukrystallisiren, welche sich durch wochenlanges Stehen vermehren.

Das Product wurde alsdann rasch abgesaugt, mit Benzol und Ligroin gewaschen und dann sofort im Exsiccator aufbewahrt. Es schmilzt bei 170° unter Zersetzung und ist etwas beständiger als das Jodmethylat; so liessen sich die Krystalle lange im Exsiccator ohne merkliche Zersetzung aufbewahren, da sie hier nur oberflächlich ihren Glanz verloren.

$C_{16}H_{15}NJ$. Ber. C 54.70, H 5.12, J 36.18.

Gef. » 54.41, » 5.43, » 36.19, 35.12.

Dieses Jodäthylat zeigt dieselben Eigenschaften wie das Jodmethylat. Beim Zusatz von Wasser tritt sofort saure Reaction auf, veranlasst durch die Bildung von jodwasserstoffsäurem *p*-Toluidin; daneben scheidet sich Benzaldehyd ab. Beim Destilliren der mit Natronlauge behandelten Substanz mit Wasserdampf ging Benzylidenparatoluidin über; ebenso lieferte die mit Salzsäure gespaltene Substanz ausser Benzaldehyd nur Paratoluidin, aber kein Aethylparatoluidin. Um den gemäss der Gleichung



gebildeten Aethylalkohol nachzuweisen, wurde das wässrige Destillat des mit Schwefelsäure gekochten Salzes vom grössten Theil des mit-übergegangenen Benzaldehyds durch Filtration befreit, hierauf mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Röthung versetzt und wieder übergetrieben; dieses Destillat gab nach dem Kochen mit Silberoxyd, neben etwas Silberbenzoat, beim Eindampfen Krystalle von Silberacetat. Auch gab der Rückstand sowohl mit concentrirter Schwefelsäure deutlichen Geruch nach Essigsäure, als auch die charakteristische Kakodylreaction. Somit war in der That bei der Spaltung des Benzyliden-*p*-toluidin-Jodäthyls Aethylalkohol entstanden, also auffallender Weise das an Stickstoff gebundene Alkoholradical sehr leicht wieder abgetrennt worden.

Benzylidenanilin und Jodmethyl ergeben in der beschriebenen Weise ziemlich rasch eine gelbe krystallinische Masse, die sich jedoch besonders leicht zersetzt. Durch Natronlauge entstand zum Theil wieder Benzylidenanilin und zum Theil eine schwach grün gefärbte, schmierige Substanz. Letztere gab beim Kochen mit Salzsäure im Destillat Benzaldehyd, beim nachherigen Uebersättigen mit Natron und Destilliren mit Wasserdampf Anilin, also nicht Methylanilin. Hierbei blieb jedoch in erheblicher Menge eine grüne, halb-feste, schwer zu reinigende und daher nicht genauer untersuchte Masse zurück, welche sich in Aether nicht, in Alkohol oder Eisessig theilweise unter Grünfärbung, in Benzol leicht löste und durch Ligroin in

grauen Flocken wieder gefällt wurde. Sie verhielt sich als Base, denn sie wurde durch Salzsäure aufgenommen und durch Ammoniak wieder abgeschieden. Vermuthlich steht sie dem Diamidotriphenylmethan nahe, das sich aus Benzaldehyd und Anilin bilden könnte; damit würde auch stimmen, dass sich eine analoge complicirte Substanz aus *p*-Toluidin nicht bildet, weil hier das zur Triphenylmethanbildung erforderliche Para-Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist.

Jodäthyl und Benzylidenanilin ergaben in äquivalenten Mengen beim Umschütteln zuerst eine klare Lösung, die nach etwa eintägigem Stehen in verschlossenem Gefässe einige gelbe Krystalle abgeschieden hatte, welche indess so unbeständig waren, dass sie sofort auf dem Thonteller zerflossen. Lässt man die Mischung einige Wochen stehen, so ist sie in eine braune harte Masse verwandelt, welche, pulverisirt und mit Benzol gewaschen, bei 75° schmolz, aber gleich dem Product aus Jodmethyl und Benzylidenanilin kaum gereinigt werden konnte. Sie erzeugt durch Behandeln mit Wasser im Wesentlichen ebenfalls eine Base, die wohl der Triphenylmethanreihe zugehört.

Borodine¹⁾ will aus Benzylidenanilin und Jodäthyl die entsprechende Jodäthylverbindung und sogar das Oxyd der Ammoniumbase erhalten haben. Dies muss jedoch sicher auf einem Irrthum beruhen, da Borodine sein angebliches Additionsproduct mit Thierkohle und Alkohol behandelte, wodurch nach unseren obigen Versuchen unbedingt Zersetzung eingetreten sein musste. Schon Schiff²⁾ kam bei Wiederholung der Experimente Borodine's zu dem Resultat, dass das von Letzterem erhaltene vermeintliche Oxyd ein Gemisch von Anilin und Benzylidenanilin gewesen sei; doch gelang es auch Schiff nicht, die oben beschriebenen Jodalkylate zu erhalten.

Aethylidenbenzylamin und Jodmethyl.

Das aus je 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und Benzylamin gewonnene Aethylidenbenzylamin vom Sdp. 145° reagirt mit verdünntem Jodmethyl äusserst heftig unter partieller Verharzung. In benzolischer Verdünnung bildete sich allmählich ein bräunlichgelbes zähes Oel, das nicht krystallisirte.

Benzylidenäthylamin, analog aus Benzaldehyd und 33-procentiger Aethylaminlösung als Oel vom Sdp. 187—188° gewonnen, ergab mit Jodäthyl weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen das erwartete Additionsproduct.

Aethyljodid und Benzylidenbenzylamin, sowie Benzyljodid und Benzylidenäthylamin reagirten ebensowenig glatt; es konnte daher

¹⁾ Ann. d. Chem. 111, 345.

²⁾ Ann. d. Chem., Suppl. III, 343.

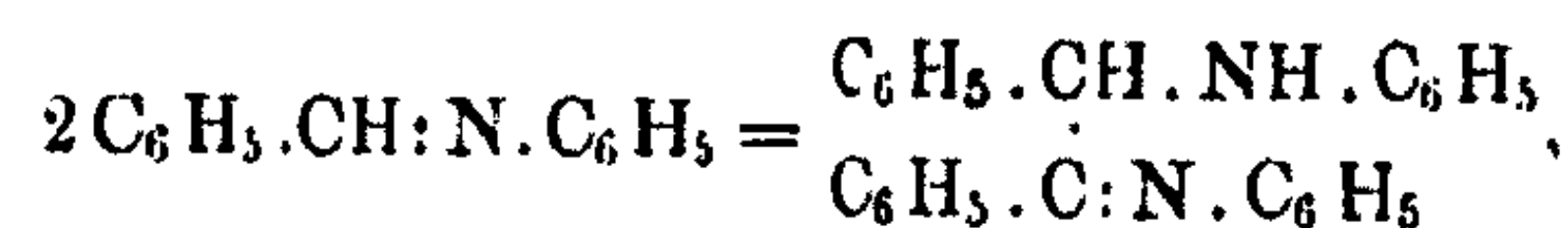
auch nicht entschieden werden, ob die erwarteten Additionsproducte identisch oder isomer sind.

Wegen der unangenehmen Eigenschaften dieser Jodalkylate aus gemischt fett-aromatischen Schiff'schen Basen wurde auf deren weitere Untersuchung verzichtet.

134. Otto Schwab: Ueber die Condensation des Orthooxybenzylidenanilins.

(Eingegangen am 22. März 1901).

W. v. Miller und J. Plöchl haben bekanntlich gezeigt, dass die aus aliphatischen Aldehyden und Aminen entstehenden Anile, also z. B. Aethylidenanilin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, sich ganz ähnlich wie Aldehyde selbst, nicht nur mit Blausäure, Schwefelwasserstoff und Natriumbisulfit vereinigen, sondern sich auch mit ihres Gleichen und auch mit Aldehyden der aliphatischen Reihe sehr leicht analog der Aldolsynthese condensiren; dagegen schienen sich die Condensationsproducte der aromatischen Aldehyde mit Aminen, z. B. das Benzylidenanilin, in dieser Hinsicht vielfach nicht analog den aromatischen Aldehyden selbst zu verhalten, namentlich bei der Benzoin-Condensation. Denn nach den Versuchen von W. v. Miller und Plöchl¹⁾ wurde aus Benzylidenanilin durch Cyankalium nicht das dem Benzoin analoge Condensationsproduct erhalten, das nach folgender Reaction erwartet worden war,



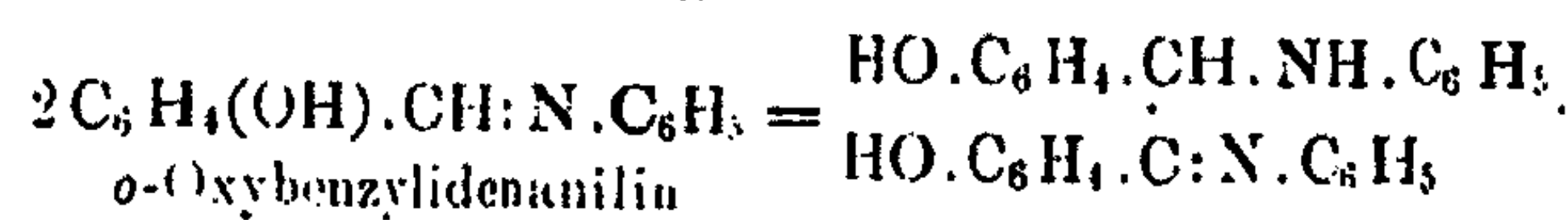
sondern ein ziemlich complicirtes Product, auf dessen Bildung und Formel hier nur verwiesen sei²⁾. In Fortsetzung dieser Versuche habe ich, noch auf Veranlassung von Prof. W. v. Miller, die Einwirkung von Salicylaldehyd auf Benzylidenanilin bei Gegenwart von Cyankalium untersucht. Es wurde hierbei constatirt, dass in diesem Falle keine wesentliche Einwirkung stattfand, sondern dass nur geringe Mengen eines gelben krystallisirten Productes isolirt werden konnten, das sich als identisch mit dem später in grösseren Mengen aus Salicylaldehydanilin und Benzaldehyd mittels Cyankalium erhaltenen Product erwies. Die Thatsache, dass Salicylaldehyd und Benzylidenanilin nicht, wohl aber Salicylaldehydanilin und Benzaldehyd reagiren, entspricht der Beobachtung von v. Miller und L. Gerngross³⁾, nach der sich zwar Benzylidenanilin und Cuminaldehyd, aber nicht Cumyliden-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1730 [1896]; 31, 2699 [1898]

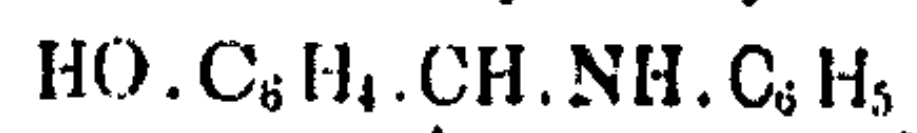
²⁾ Diese Berichte 29, 1730 [1896]. ³⁾ Diese Berichte 31, 2702 [1898].

anilin und Benzaldehyd durch Cyankalium condensiren lassen. Während also im letzteren Falle der Benzaldehyd bei der Reaction den Cuminaldehyd verdrängt, wird im ersteren Fall der Benzaldehyd durch den Salicylaldehyd ersetzt. Diese Untersuchungen wurden jedoch abgebrochen, da sich keine Resultate von Bedeutung zu ergeben schienen.

Die oben erwähnten, von v. Miller und seinen Schülern dargestellten, complicirten Condensationsproducte wurden meist erst nach anhaltendem Kochen der betreffenden Anilverbinding in verdünnter alkoholischer Lösung mittels Cyankalium erhalten. Die Vermuthung, dass bei Vermeiden des Erhitzens die einfachen Condensationsproducte entstehen würden, bestätigte sich durch nachfolgend beschriebenen Versuch in der That, wenigstens für das Salicylaldehydanilin; es gelang so, die erste, aromatische, bimolekulare Schiff'sche Base nach Art der Benzoin-Reaction zu gewinnen.



Bimolekulares *o*-Oxybenzylidenanilin,



10 g *o*-Oxybenzylidenanilin werden in 30 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g Cyankalium in 10 g Wasser unter Schütteln versetzt. Schon nach etwa 30 Minuten scheiden sich aus der roth gewordenen Flüssigkeit gelbe Krystalle aus. Man lässt alsdann noch einige Tage stehen, wodurch sich die Krystallisation erheblich vermehrt, saugt dann ab und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Der Schmelzpunkt des in hübschen, glänzenden, gelben Krystallen erhaltenen Productes liegt bei 155° und bleibt auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol constant. Die Ausbeute betrug ca. 50 pCt. der Theorie.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 79.19, H 5.58, N 7.11.
Gef. » 79.15, » 4.48, » 7.35.

Dass die Substanz bimolekular ist, ergab sich durch Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in benzolischer Lösung.

Substanz in Gramm	Benzol in Gramm	Depression	Molekulargewicht:	
			berechnet	gefunden
0.1295	20.490	0.095	395	340
0.3896	18.000	0.320		345

135. A. Hantzsch und Rudolf Witz: Ueber Anile aus Thiophenaldehyd.

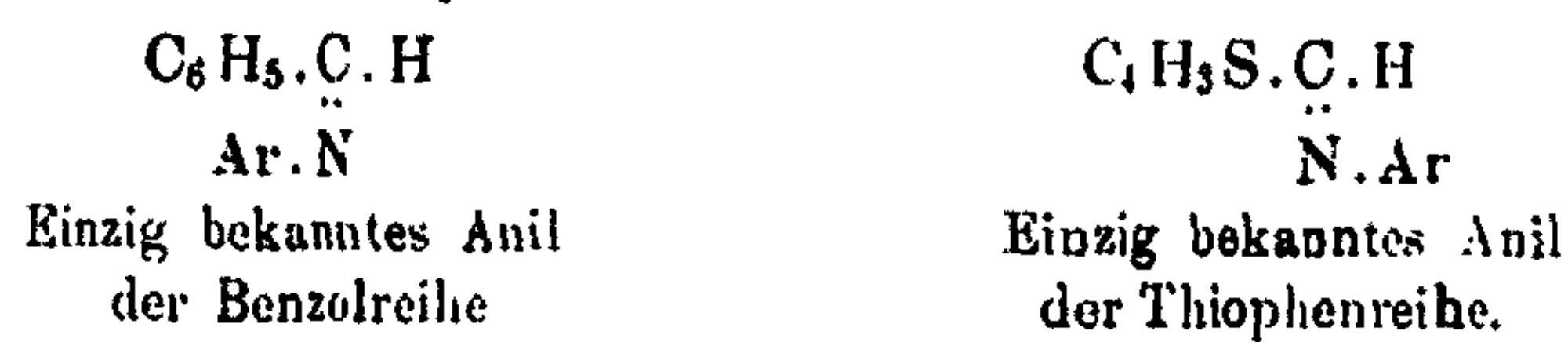
(Eingegangen am 22. März 1901.)

Die Oxime des Thiophenaldehys weichen bekanntlich von denen des Benzaldehyds insofern ab, als diejenige Configuration, welche in der Benzolreihe stabil ist, in der Thiophenreihe labil wird, sodass sich die Stabilitätsverhältnisse bei Ersatz des Benzolrestes durch den Thiophenrest umkehren, oder mit anderen Worten, dass die stabilen Oxime beider Reihen verschiedene Configuration besitzen.



Diese Thatsache ist durch Entdeckung der beiden anderen Stereoisomeren exact bewiesen, vorher aber doch bereits dadurch höchst wahrscheinlich gemacht worden, dass das lange Zeit einzig bekannte stabile Thiophenaldoxim ebenso sehr dem labilen Benzaldoxim glich, als es vom stabilen Benzaldoxim abwich, dass also für das gewöhnliche Benzaldoxim und für das gewöhnliche Thiophenaldoxim schon wegen ihrer erheblichen physikalischen und chemischen Verschiedenheit auch eine Verschiedenheit der Configuration angenommen werden durfte.

Aehnliche Verhältnisse konnten nun vielleicht auch bei den entsprechenden Anilen indirect zum Nachweise ihrer configurativen Verschiedenheit auch bei Abwesenheit scharf gesonderter Stereoisomere führen. Es sollten daher die noch unbekanntes Condensationsproducte aus Thiophenaldehyd und Anilinbasen, $\text{C}_1\text{H}_3\text{S} > \text{C}:\text{N}.\text{Ar}$, auf allfällige Isomerie untersucht und mit den entsprechenden Condensationsproducten aus Benzaldehyd verglichen werden. Je nach der Uebereinstimmung oder Abweichung beider Reihen durfte dann entweder auf Gleichheit oder auf Verschiedenheit ihrer Configuration geschlossen werden. Hierbei war es wahrscheinlich, dass bei Abwesenheit zweier stereoisomere Formen, entsprechend den Stabilitätsverhältnissen bei den Oximen, auch bei den Anilen analoge Verhältnisse auftreten würden, entsprechend den Formeln:



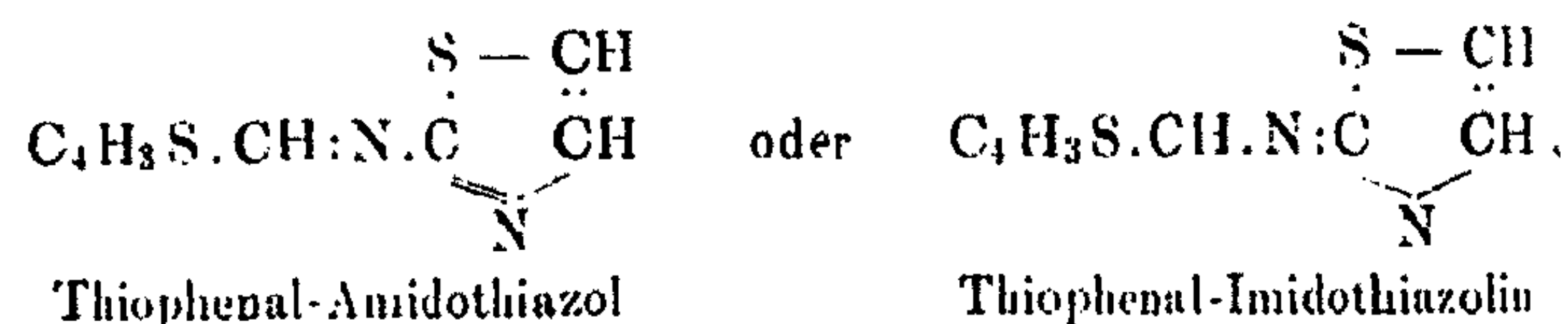
Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

Andeutungen von Stereoisomerie bei unzweifelhaften Anilen, wie sie bei Benzylidenparatoluidin, $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$, in der vorher-

gehenden Abhandlung beschrieben worden sind, konnten bei den Producten aus Thiophenaldehyd und Anilin, bezw. Paratoluidin bisher nicht aufgefunden werden. Allerdings wurden bei dem Condensationsproduct aus 1 Mol. Thiophenaldehyd und 1 Mol. Amidothiazol, $C_4H_3S \begin{smallmatrix} S \\ H \end{smallmatrix} > C : (C_3N_2H_2S)$, zwei leicht in einander überführbare Isomere entdeckt: das primäre Product vom Schmp. 109—110° geht durch den Schmelzvorgang in ein secundäres Isomeres vom Schmp. 47—48° über, das sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder langsam in den ursprünglichen Körper verwandelt. Es ist möglich, dass diese Verschiedenheit auf Stereoisomerie beruht gemäss den Formeln



Möglich ist es aber auch, dass dieselbe auf Structurisomerie beruht und mit den beiden tautomeren Formen des sogenannten Amidothiazols (echtes Amidothiazol und Imidothiazolin) zusammenhängt:

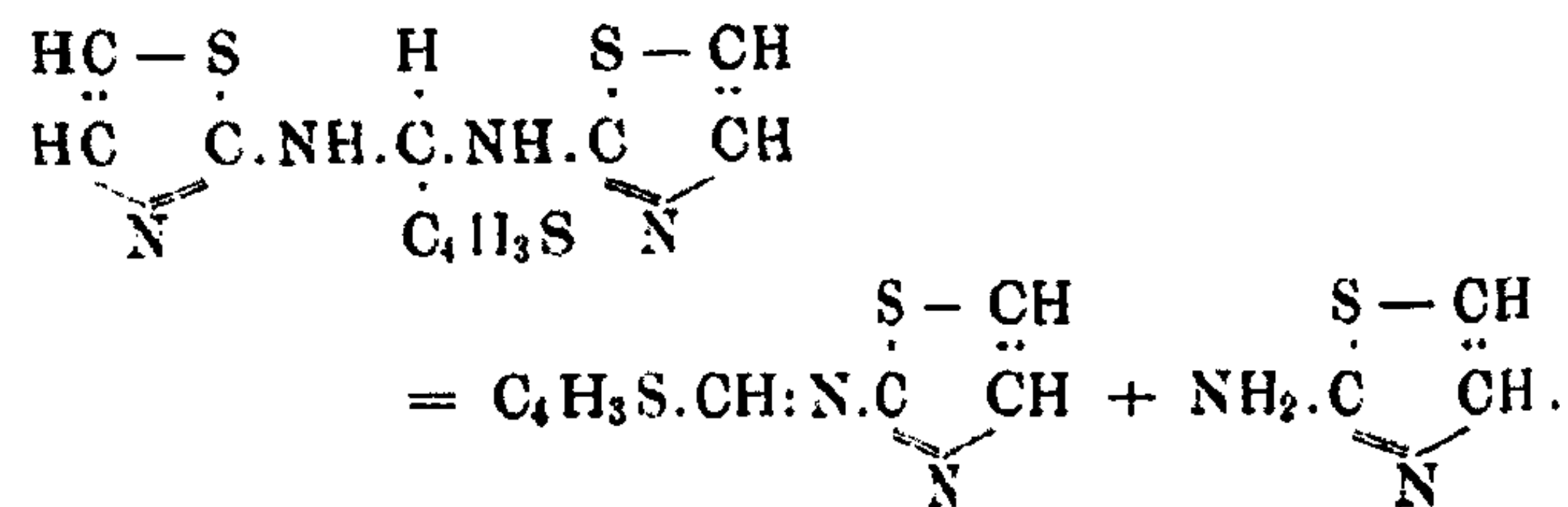


obgleich die Bildung eines Vierringes von der letzteren Formel wohl isolirt dastehen würde, und deshalb nicht gerade wahrscheinlich ist.

Analoge einfache Condensationsproducte von 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Amidothiazol herzustellen, gelang nicht. Es liess sich selbst bei Anwendung gleichmolekularer Mengen stets nur das von O. Schwab bereits vorstehend (S. 834) beschriebene Benzal-Bisamidothiazol $C_6H_5.CH(N_2C_3H_3S)_2$, isoliren.

Dafür gelang aber auch in der Thiophenreihe die Darstellung des analogen Thiophenal-Bisamidothiazols, $C_4H_3S.CH(N_2C_3H_3S)_2$, sodass aus Thiophenaldehyd insgesamt drei Producte: zwei Isomere $C_4H_3S.CH:(N_2C_3H_2S)$ und eine Verbindung $C_4H_3S.CH(N_2C_3H_3S)_2$ entstehen können.

Thiophenal-Bisamidothiazol spaltet sich beim Schmelzen (119°) unter Luftabschluss in freies Amidothiazol und Thiophenal-Amidothiazol:



Benzal-Bisamidothiazol verwandelt sich bekanntlich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (s. d. vorhergehende Mittheilung) in ein öliges, bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam wieder in den ursprünglichen Körper übergehendes Product, das anfangs für ein isomeres Benzal-Bisamidothiazol gehalten wurde. Dasselbe ist jedoch, wie wir durch Molekulargewichtsbestimmung nachgewiesen haben, nur ein Gemisch von Benzal-Amidothiazol und freiem Amidothiazol, wonach also das Derivat des Benzaldehyds beim Erhitzen ganz analog zerfällt wie das des Thiophenlaldehyds.

Die daran anschliessenden Versuche, das einfache, bisher unbekante Benzal-Amidothiazol zu isoliren und dasselbe vor allem aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Amidothiazol direct zu gewinnen, blieben aber erfolglos, da auch im letzteren Falle sich direct nur das Bisamidothiazolderivat isoliren liess.

In einem Punkte weichen die Anile des Thiophenlaldehyds von denen des Benzaldehyds ab. Benzalanilin und Benzal-*p*-toluidin geben in absolutem Aether, sowie in Benzollösung mit trockenem Salzsäuregas

zwar Chlorhydrate, $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{N} \begin{array}{l} \text{Ar} \\ \text{H} \\ \text{Cl} \end{array}$; allein dieselben sind äusserst

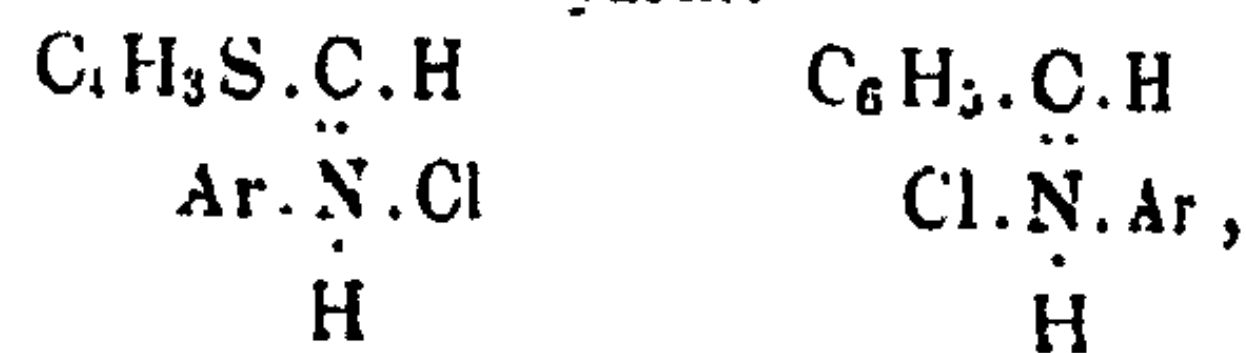
zersetzlich, geben ihre Salzsäure sehr leicht, z. B. an Wasser augenblicklich, ab, spalten sich also unter gleichzeitiger Hydrolyse sehr leicht wieder in den ursprünglichen Aldehyd und die Anilinbase. Im Gegensatze hierzu sind die analog entstehenden Chlorhydrate der

Thiophenreihe, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} > \text{C} : \text{N} \begin{array}{l} \text{Ar} \\ \text{H} \\ \text{Cl} \end{array}$ weitaus beständiger, sodass sie selbst

durch kurzes Verweilen unter Wasser ihre Salzsäure kaum abgeben und an der Luft fast völlig unverändert bleiben. Diese auffallende, durch die einfachen Structurformeln nicht ausgedrückte Verschiedenheit erinnert an die Verschiedenheit der Chlorhydrate von stereoisomeren Oximen, wie denn das Salzsäure-Benzantialdoxim (Formel 1) weitaus zersetzlicher ist als das Salzsäure-Benzsynaldoxim (Formel 2),



Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass die stabileren Chlorhydrate der Anile aus Thiophenlaldehyd analog configurirt sind, wie das stabile Benzsynaldoximchlorhydrat, und dass die unbeständigen Chlorhydrate der Anile aus Benzaldehyd analog configurirt sind wie das labile Benzantialdoximchlorhydrat:



sodass also sich beide Chlorhydrate von Anilen verschiedener Configuration ableiten dürften:



Die freien Anile aus Thiophenaldehyd sind dagegen von den freien Anilen aus Benzaldehyd sehr wenig verschieden, sodass kein Anlass vorliegt, für dieselben Verschiedenheit der Configuration anzunehmen. Auch waren Umlagerungsversuche zur Isolirung stereoisomerer Thiophen-Anile vermittle der Chlorhydrate' oder auch vermittle Jod erfolglos.

Experimentelles.

Thiophenaldehyd wurde nach Vorschrift von A. Biedermann¹⁾ aus Acetothiönon dargestellt; mit der kleinen Verbesserung, dass nach halbstündigem Schütteln der ausgeschiedene Braunstein abfiltrirt und dann erst bis zur vollständigen Entfärbung geschüttelt wurde. Die Reaction geht dann rascher vor sich. Den kostbaren Aldehyd nochmals zu fractioniren, erwies sich als unnöthig, da hierbei erhebliche Verluste entstanden und das Product schon hinlänglich rein war.

Thiophenal-Anilin.

Thiophen-Aldehyd und Anilin reagirten zwar unter Wasserabscheidung, ergaben aber nur ein gelbes Oel, welches sich beim Aufbewahren dunkelroth färbte. In der Kältemischung erstarrte es, zerfloss aber wieder bei gewöhnlicher Temperatur und wurde deshalb nicht näher untersucht.

Thiophenal-Paratoluidin, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S.CH:N.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$, bildet sich beim Erwärmen mōlekularer Mengen von Aldehyd und *p*-Toluidin. Das unter Wasserabscheidung gebildete gelbe Oel erstarrt beim Erkalten und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in blassgelben Prismen vom Schmp. 62° erhalten.

0.158 g Subst.: 0.2195 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NS}$. Ber. S 16.0. Gef. S 15.9.

Dieses Anil wurde stets in der bei 62° schmelzenden Form erhalten, auch unter solchen Umständen, unter denen das Benzal-*p*-toluidin vom Schmp. 36° in die tiefer schmelzende Modification übergeht.

Thiophenal-Parabromanilin, $\text{C}_4\text{H}_3\text{S.CH:N.C}_6\text{H}_4\text{Br}$, wird auf dieselbe Weise wie das Toluidin-Derivat erhalten und bildet hellgelbe Blättchen vom Schmp. 90°; ist in Alkohol schwer, in Aether und Benzol leicht löslich.

¹⁾ Diese Berichte 19, 637 [1886].

Andeutungen einer zweiten Form wurden auch hier nicht wahrgenommen.

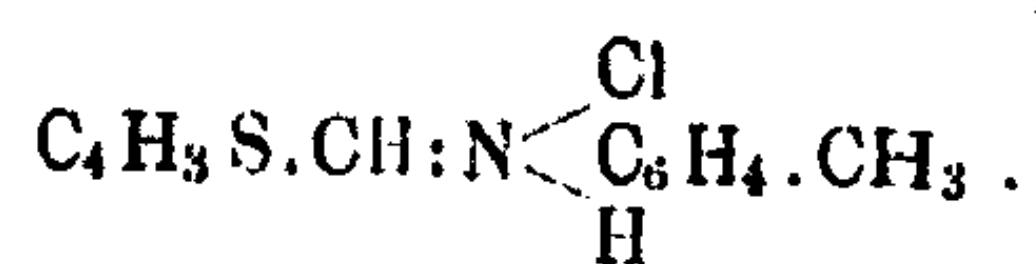
0.1032 g Sbst.: 0.0923 g CaSO₄.

C₁₁H₈BrNS. Ber. S 12.2. Gef. S 12.4.

Die Chlorhydrate von Anilen der Thiophenreihe fallen beim Einleiten von Salzsäuregas in eine absolute ätherische Lösung der Condensationsproducte in Form gelber Pulver aus, die in Aether unlöslich sind, sich in kaltem Alkohol unverändert lösen, aus dieser Lösung durch Aether wieder gefällt und auf diese Weise gereinigt werden können. Sie sind an der Luft beliebig lange haltbar, geben an kaltes Wasser keine Salzsäure ab, sondern bleiben als schwerlösliche Substanzen beim Uebergiessen mit Wasser sehr lange unverändert, sind also in allen diesen Punkten von den sehr zersetzlichen Chlorhydraten der Anile aus Benzaldehyd verschieden.

Genauer untersucht wurde das

Thiophenol-*p*-Toluidin-Chlorhydrat,



Gelbes Pulver, aus Alkohol durch Aether gefällt. Beständig gegen kaltes Wasser und an der Luft, aber durch warmes Wasser sowie durch Sodalösung und beim Erwärmen sich zersetzend.

Ber. HCl 18.3. Gef. HCl 18.1, 18.2.

Wie sich aus dem Chlorhydrat durch Soda kein isomeres Anil erhalten liess, so verliefen auch Umlagerungsversuche mittels Jod negativ: sie sollen deshalb nicht speciell aufgeführt werden.

Thiophenol-Amidothiazol, C₄H₃S.CH:(N₂C₃H₂S).

α -Derivat. Werden gleichmolekulare Mengen Thiophenalddehyd und Amidothiazol gelinde erwärmt oder längere Zeit tüchtig geschüttelt, so bildet sich unter Wasserausscheidung eine röthliche Masse, die, aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 109° ergibt.

C₈H₆N₂S₂. Ber. N 14.5. Gef. 14.7.

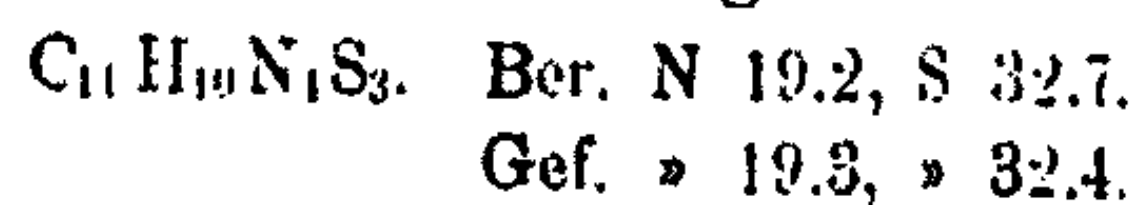
Beim Schmelzen an der Luft wird das Condensationsproduct oberflächlich zersetzt. Erhitzt man es aber in einem Stickstoffstrom bis auf die Schmelztemperatur, so bleibt es gewichtsconstant, ist aber hierbei übergegangen in das

β -Derivat. Die erstarrte Masse schmilzt nämlich alsdann schon bei 47-48° und unterscheidet sich von dem α -Derivat durch grössere Löslichkeit in Alkohol, Aether, Benzol. Dieses β -Derivat geht bei gewöhnlicher Temperatur wieder in das α -Derivat über, wie sich durch allmähliches Steigen des Schmelzpunktes ergab. So erhöhte sich derselbe von 47° nach ca. achttägigem Stehen im Exsiccator auf 103°, ohne dass sich das Präparat im übrigen verändert hatte.

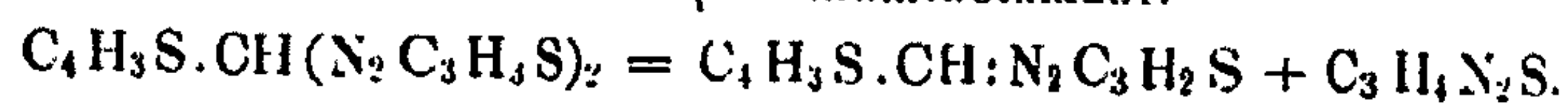
Beim Umkrystallisiren der tiefer schmelzenden Modification aus Alkohol schied sich, auch bei gewöhnlicher Temperatur, stets das ursprüngliche hochschmelzende Product vom Schmp. 109° aus; wurde die alkoholische Lösung erwärmt, so bildete sich leicht auch etwas von dem sogleich zu besprechenden, kaum löslichen Bis-Amidothiazolderivat.



entsteht auf dieselbe Weise wie das vorher beschriebene Product, wenn man die doppelte Menge Amidothiazol anwendet. Es ist gleich dem Benzal-Bisamidothiazol durch einfaches Auswaschen mit Alkohol und Aether zu reinigen und bildet ein gelblich-weisses Pulver, das im Gegensatz zu den monomolekularen Condensationsproducten sehr schwer löslich in allen üblichen Flüssigkeiten ist.



Es schmilzt bei 117°, aber nicht unzersetzt, sondern unter Zerfall in Amidothiazol und Thiophenalamidothiazol:



Das im Stickstoffstrom auf 117° erhitzte Product wies einen Gewichtsverlust auf, welcher der Abscheidung eines Moleküls Amidothiazols entspricht; die abgespaltene Substanz setzte sich an den kälteren Stellen der Röhre an und wurde thatsächlich mit Amidothiazol identificirt.

Das Condensationsproduct löst sich in keinem der üblichen Lösungsmittel in merklicher Menge auf, wird aber beim Erwärmen mit Anilin und verflüssigtem Paratoluidin aufgenommen. In diesen Lösungen ist jedoch zufolge der Molekulargewichtsbestimmungen die Substanz nicht mehr unzersetzt enthalten, -- sondern es dürfte das Amidothiazol durch das als Lösungsmittel dienende Amin verdrängt worden sein.

Kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts.

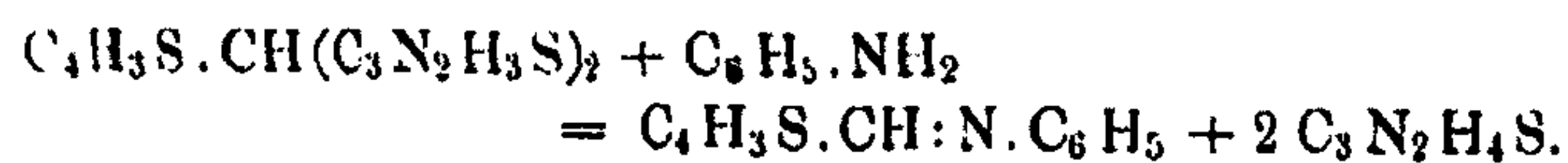
1. Lösungsmittel Paratoluidin . . = 16.67 g (K = 51.1)
 Angewandte Substanz . . . = 0.1113 g
 Erniedrigung des Gefrierpunktes = 0.3575°
 Mol.-Gew. Ber. 294. Gef. 95.

2. Lösungsmittel Paratoluidin . . = 12.87 g
 Angewandte Substanz . . . = 0.2544 g
 Erniedrigung des Gefrierpunktes = 1.025°
 Mol.-Gew. Ber. 294. Gef. 97.

Die Bestimmung nach der Siedemethode in Anilin ergab analog:

Lösungsmittel Anilin = 19.41 g (K = 32)
 Angewandte Substanz = 0.1126 g
 Erhöhung des Siedepunktes . . = 0.200°
 Mol.-Gew. Ber. 294. Gef. 92.

Wie man sieht, ist das beobachtete Molekulargewicht nur rund ein Drittel des berechneten. Dies lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass durch die Anilinbasen in Folge der Massenwirkung das Thiophenal-Bisamidothiazol so gut wie vollständig in 2 Mol. freies Amidothiazol und 1 Mol. Thiophenal-Anilin bzw. Thiophenal-Toluidin umgesetzt worden ist:



Beim Lösen des Benzal-Bisamidothiazols in Anilinbasen tritt ein analoger Zerfall ein; derselbe ist jedoch nicht so weitgehend wie beim Thiophenal-Bisamidothiazol, da nach der Gefrierpunktmethode in Paratoluidinlösung das Molekulargewicht erheblich höher (etwa halb so gross wie das berechnete) gefunden wurde.

1. Paratoluidin 12.30 g. Substanz 0.0679 g.
Erniedrigung des Gefrierpunktes 0.163°.
Mol.-Gew. Ber. 290. Gef. 173.
2. Paratoluidin 12.30 g. Substanz 0.1000 g.
Erniedrigung des Gefrierpunktes 0.241°.
Mol.-Gew. Ber. 290. Gef. 173.

Da aber hiernach auch das Benzal-Bisamidothiazol schon bei gelindem Erwärmen sehr leicht gespalten wird, so ist es wohl zweifellos, dass das beim Erhitzen desselben gebildete Oel, ganz entsprechend der Spaltung des Thiophenderivates, ein Gemisch von Benzal-Amidothiazol und freiem Amidothiazol ist.

186. Th. Curtius und H. Pauli: Oxydation von symmetrischen secundären Benzylhydrazinen, $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$, zu Hydrazonen, $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$.

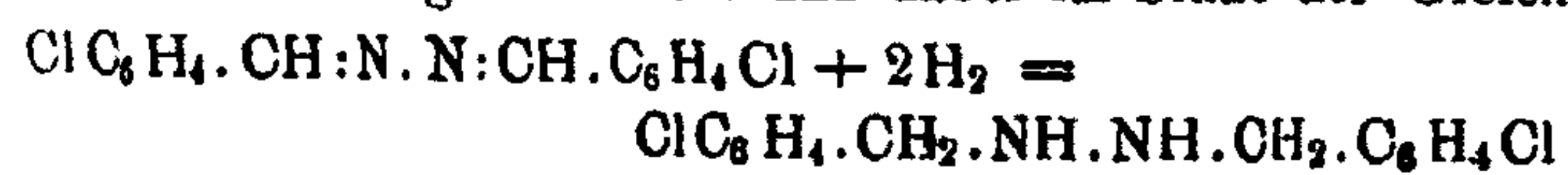
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. März 1901.)

Wir haben die Reduction des *o*-Chlorbenzalazins



in alkalischer Lösung untersucht und dabei im Sinne der Gleichung:



nur das symmetrische secundäre Hydrazin¹⁾, $\text{ClC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{Cl}$ erhalten. Auch bei sehr schwacher Reduction konnte

¹⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 88ff. [1900].

niemals das Hydrazon $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{.CH:N.NH.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ aus dem Reductionsgemisch isolirt werden.

Das symmetrische secundäre *o*-Chlorbenzylhydrazin zeigt ganz analoge Eigenschaften, wie die früher beschriebenen entsprechenden Basen¹⁾.

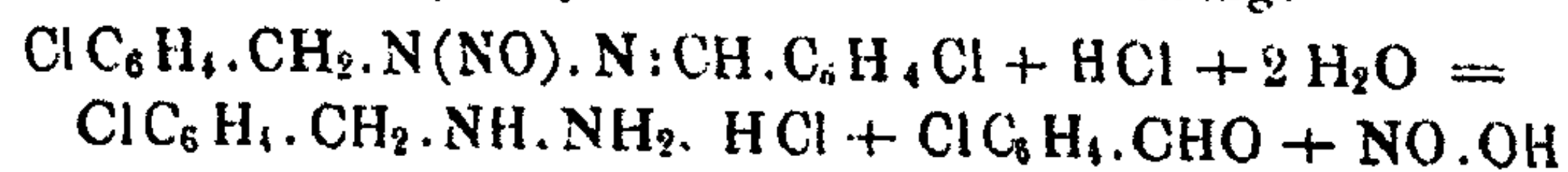
Das Diacetyl- und Dibenzoyl-Derivat können leicht erhalten werden. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht das Dinisrosohydrazin²⁾ $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.N(NO).N(NO).CH}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

Letzteres geht beim Kochen mit Alkohol in der ebenfalls schon bekannten Weise³⁾ unter Verlust einer Nitrosogruppe und gleichzeitiger dadurch erfolgender Oxydation in das Nitrosohydrazon

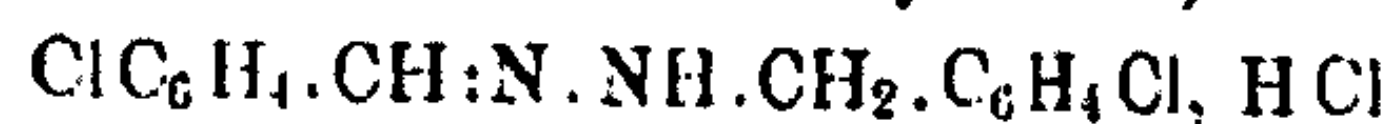


über.

Wir haben nun weiter gefunden, dass dieses Nitrosohydrazon beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Verlust seiner Nitrosogruppe und gleichzeitiger Hydrolyse im Sinne der Gleichung:



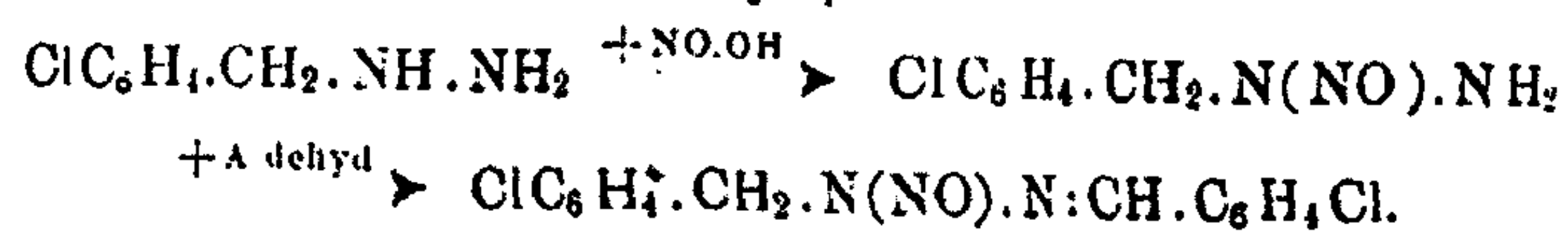
in salzsaures *o*-Chlorbenzylhydrazin, *o*-Chlorbenzaldehyd und salpetrige Säure zerfällt. Hydrolyse tritt in diesem Falle immer ein; es ist uns nicht gelungen, das salzsaure Hydrazon⁴⁾



und daraus das Hydrazon $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{.CH:N.NH.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ selbst auf diesem Wege zu isoliren. Diesen letzteren Körper erhält man aber, von dem primären *o*-Chlorbenzylhydrazin, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.NH.NH}_2$, ausgehend, leicht durch Einwirkung des betreffenden Aldehyds.

Von demselben primären Hydrazin sind wir ferner wieder auf zwei verschiedenen Wegen zu dem Nitrosohydrazon $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.N(NO).N:CH.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ zurückgelangt:

1. Nach den Angaben des Einen von uns⁵⁾ giebt Benzylhydrazin unter der Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosobenzylhydrazin, welches sich mit Benzaldehyd unter geeigneten Bedingungen zu Nitrosobenzalbenzylhydrazon condensirt. In der gleichen Weise erhält man aus *o*-Chlorbenzylhydrazin und salpetriger Säure Nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin und daraus durch Condensation mit *o*-Chlorbenzaldehyd Nitroso-*o*-chlorbenzal-*o*-chlorbenzylhydrazon:

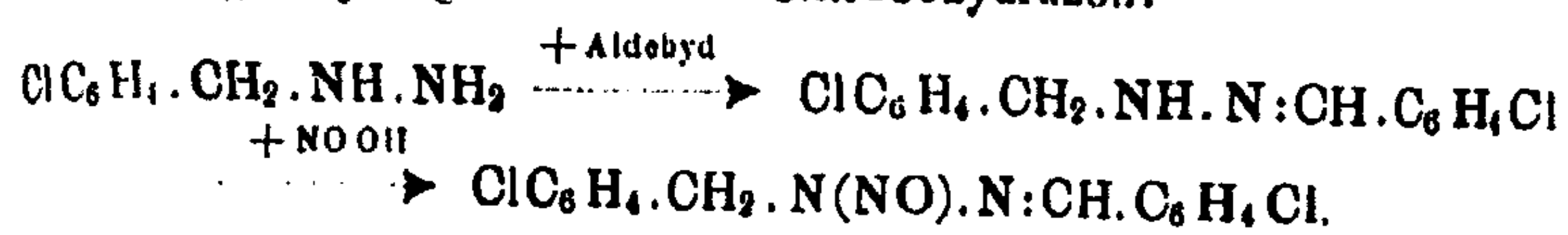


¹⁾ Journ. für prakt. Chem. S. 92, 105, 119 und 123.

²⁾ und ³⁾ ebenda S. 94. ⁴⁾ Ebenda S. 86.

⁵⁾ Curtius, diese Berichte 33, 2562 [1900].

2. *o*-Chlorbenzylhydrazin wird in wässriger Lösung mit *o*-Chlorbenzaldehyd zum Hydrazon condensirt. Aus Letzterem entsteht durch Einwirkung salpetriger Säure das Nitrosohydrazon:



Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Nitrosohydrazone zeigten vollkommene Identität.

o-Chlorbenzylhydrazin und Nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin haben analoge Eigenschaften wie die schon beschriebenen, nicht chlorirten Benzylverbindungen¹⁾. Ausführliche Untersuchungen über weitere Derivate des *o*-Chlorbenzylhydrazins sind im Gange.

Experimentelles.

o-Chlorbenzalazin, $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

Aus Alkohol glänzend gelbe Nadelchen vom Schmp. 143.5°. Selbst in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. N 10.11. Gef. N 10.32.

Reduction des *o*-Chlorbenzalazins mit Natriumamalgam.

10 g Aldazin werden in 300 ccm Alkohol gelöst und im Laufe von 6–8 Stdn. bei 60–70° 300 g 4-procentiges Natriumamalgam eingetragen. Die schliesslich noch etwas stärker erwärmte Lösung erscheint nur noch ganz schwach gelb gefärbt. Beim Erkalten tritt keine Ausscheidung ein. Die alkoholische Flüssigkeit wird darauf in die 8–10-fache Menge Wasser einfiltrirt, das ausgeschiedene Product mit Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung direct mit Salzsäure gefällt. Die erhaltene farblose Masse wird abgesaugt und mit Aether nachgewaschen. Man erhält so 75 pCt. der Theorie an salzsaurem symmetrischem Di-*o*-chlorbenzylhydrazin.

Symmetrisches Di-*o*-chlorbenzylhydrazinchlorhydrat,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}, \text{HCl}$.

Aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 169°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol. Wird beim Kochen mit mässig concentrirter Salzsäure nicht angegriffen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}_3$. Ber. C 52.91, H 4.72, N 8.82, Cl 33.54.
Gef. » 53.11, » 5.01, » 8.91, » 33.71.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 62, 94, 108 und 124 [1900]; diese Berichte 33, 2561 [1900].

Symmetrisches Di-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$.

Wird durch Verreiben des salzsauren Salzes mit concentrirter Natronlauge und Waschen mit Wasser als eine sich fettig anfühlende Masse gewonnen. Aus Alkohol kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. 86–87°.

Die Substanz verharzt an der Luft nach einigen Tagen zu einer gelblichen, dicken Masse, ist dagegen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd unverändert haltbar.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. N 9.96. Gef. N 9.64.

Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Symmetrisches Di-*o*-chlorbenzylhydrazinpicrat,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3(\text{OH})$.

Glänzend gelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 144° schmelzen. In Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich.

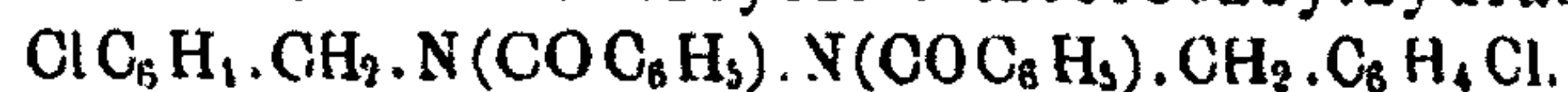
$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_5\text{Cl}_2$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.85.

Symmetrisches Diacetyldi-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{COCH}_3)\cdot\text{N}(\text{COCH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{Cl}$.

Wird aus der freien Base oder deren salzsaurem Salz mit Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise dargestellt. Die glasartige Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt. Derbe, farblose Krystallaggregate vom Schmp. 102°. Leicht löslich in Alkohol oder Benzol, etwas schwerer in Aether. An der Luft beständig.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 59.18, H 4.93, N 7.67, Cl 19.45.
 Gef. » 58.86, » 5.11, » 7.64, » 19.54.

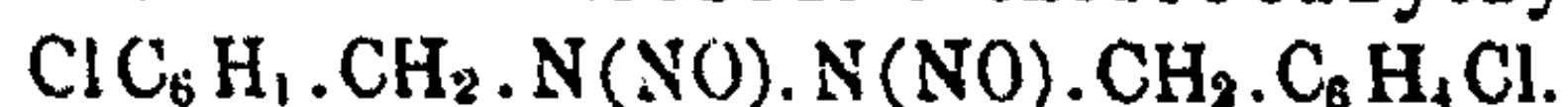
Symmetrisches Dibenzoyldi-*o*-chlorbenzylhydrazin.



Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Base oder deren salzsaures Salz erhalten. Harte Krystalle aus Alkohol vom Schmp. 118°.

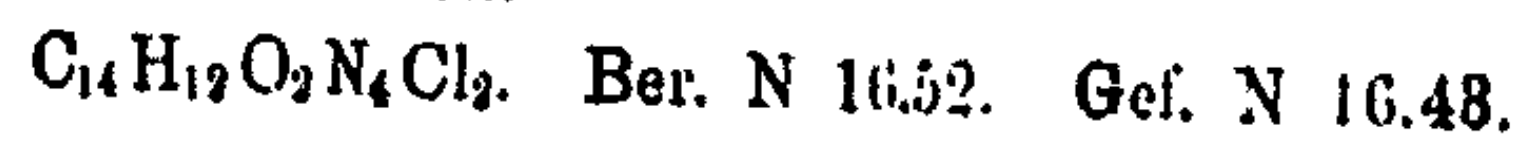
$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 68.71, H 4.50, N 5.73, Cl 14.52.
 Gef. » 68.91, » 4.81, » 5.73, » 14.41.

Symmetrisches Dinitrosodi-*o*-chlorbenzylhydrazin.



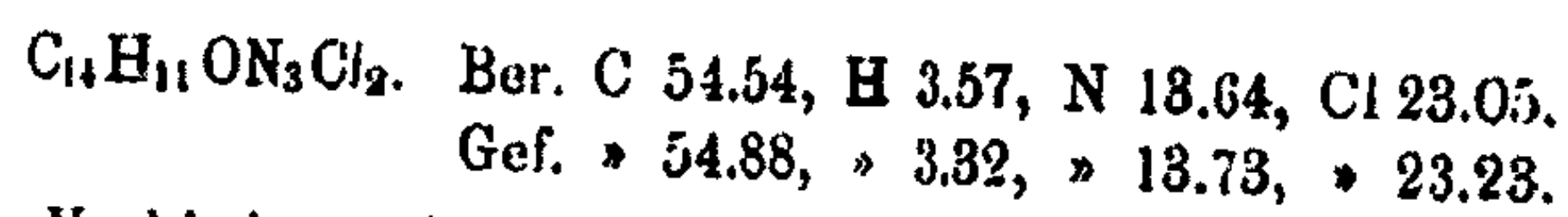
Wird durch vorsichtigen Zusatz von stark verdünnter Salzsäure zu einem trocknen Gemisch der salzsauren Base mit überschüssigem Natriumnitrit als gelbe, flockige Masse erhalten. Die gut ausgewaschene, trockne Substanz wird mit ganz reinem Aether aufgenommen, um sie von unverändert gebliebener salzsaurer Base zu be-

freien. Der Aether wird im Luftstrome verdunstet, wobei eine gelbe, krystallinische Masse vom Schmp. 50–51° hinterbleibt. Derselbe Körper kann auch durch Einwirkung von Amylnitrit oder von Natriumnitrit und Essigsäure auf das salzsaure Di-*o*-chlorbenzylhydrazin gewonnen werden.



o-Chlorbenzal-nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{N}(\text{NO}).\text{N}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.$

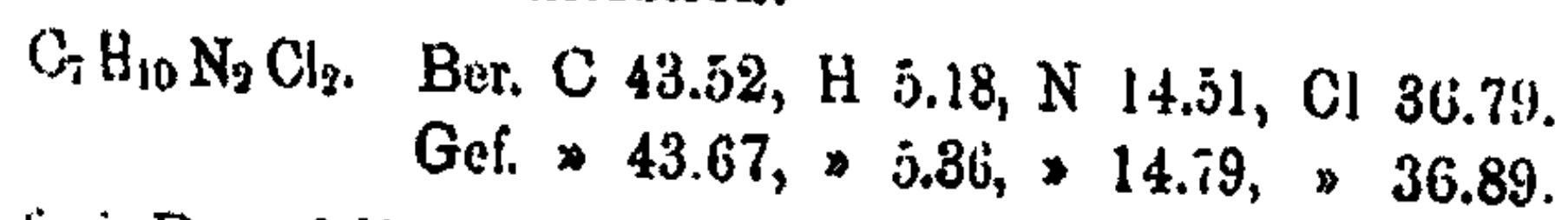
Das beschriebene Dinitrosohydrazin wird mit Alkohol so lange erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Aus der tief gelb gefärbten Lösung scheidet sich das Nitrosohydrazon in gelben Nadeln aus, welche bei 100–101° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.



Die Verbindung ist in heissem Alkohol, Aether oder Benzol sehr leicht löslich und wird von verdünnten Säuren in der Kälte nicht zersetzt. Sehr stark doppelbrechende, wahrscheinlich monokline, lebhaft gelb gefärbte Prismen.

Salzsaures *o*-Chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{NH}_2, \text{HCl}.$

8 g Nitrosohydrazon werden mit etwa 200 ccm Wasser und 5–10 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und Wasserdampf hindurchgeleitet. Die Hydrolyse erfolgt anfangs schnell, ist aber erst nach etwa 2 Stunden beendet. Der übergegangene Aldehyd wird als Aldazin wiedergewonnen. Der wässrige Rückstand wird von harzartigen Producten abfiltrirt, im Vacuum zur Trockne verdampft und aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Glänzende, farblose Krystalle vom Schmp. 146°. Erhalten wurden nur 3.5 g salzsaures Hydrazin. Dasselbe ist in kaltem und warmem Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas weniger leicht löslich, in Aether unlöslich.



Die freie Base fällt auf Zusatz von Alkalien zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats als feste Substanz aus. Sie ist gegen den Einfluss der Luft überaus empfindlich und wurde bisher nicht weiter untersucht.

o-Chlorbenzal-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4.\text{CH}_2.\text{NH}.\text{N}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}.$

Entsteht durch Schütteln einer wässrigen Lösung von salzsaurem *o*-Chlorbenzylhydrazin mit *o*-Chlorbenzaldehyd unter Zusatz einiger

Tropfen Schwefelsäure. Die gelblichen Flocken werden aus Alkohol umkrystallisirt. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 83—84°. Die reine Substanz ist ziemlich luftbeständig.



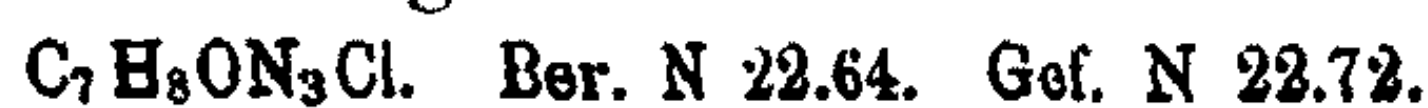
1 g Hydrazon gab beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und Behandlung mit Wasserdampf 0.6 g salzsaures *o*-Chlorbenzylhydrazin (berechnet 0.69 g). Aus dem Destillat wurden mit Hydrazinsulfat 0.44 g *o*-Chlorbenzaldazin erhalten (berechnet 0.49 g).

1.5 g Hydrazon wurden in 30 ccm 95-procentigen Alkohols gelöst und mit 20 g 4-procentigen Natriumamalgams 2—3 Stunden auf 60—70° erwärmt. Aus der alkoholischen Lösung wurde in der beschriebenen Weise salzsaures symmetrisches Di-*o*-chlorbenzylhydrazin in reichlicher Menge gewonnen.

Behandelt man das Hydrazon mit Amylnitrit und verdünnter Salzsäure, so erhält man das oben beschriebene *o*-Chlorbenzal-nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin vom Schmp. 100—101°.

Nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.N(NO).NH}_2$.

Wird wie Nitrosobenzylhydrazin¹⁾ dargestellt. Krystallisirt aus warmem Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmp. 57°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid in wässriger neutraler Lösung tief dunkelblau.



Die wässrige Lösung des Nitrosohydrazins giebt mit *o*-Chlorbenzaldehyd und etwas verdünnter Schwefelsäure das vorher beschriebene *o*-Chlorbenzal-nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin vom Schmp. 100—101°.

Benzal-nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.N(NO).N:CH.C}_6\text{H}_5$.

Nitroso-*o*-chlorbenzylhydrazin condensirt sich ebenfalls leicht mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure. Die flockige Masse wird aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Kleine, gelbe Kryställchen, welche bei 85—86° unter Zersetzung schmelzen.



Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

o-Chlorbenzal-acetyl-*o*-chlorbenzylhydrazin,
 $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{.CH}_2\text{.N(COCH}_3\text{)N:CH.C}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

Wird durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf *o*-Chlorbenzal-*o*-chlorbenzylhydrazin erhalten. Farblose Tafeln aus

¹⁾ Diese Berichte 33, 2561 [1900].

Alkohol vom Schmp. 110°. In Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwerer löslich.

$C_{16}H_{14}ON_2Cl_2$. Ber. C 59.51, H 4.36, N 8.72, Cl 22.12.
Gef. » 60.01, » 4.58, » 9.00, » 22.89.

**187. Adolf Baeyer und Victor Villiger:
Ueber die Sulfomonopersäure (Caro'sche Säure).**

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München).

(Eingegangen am 23. März 1901.)

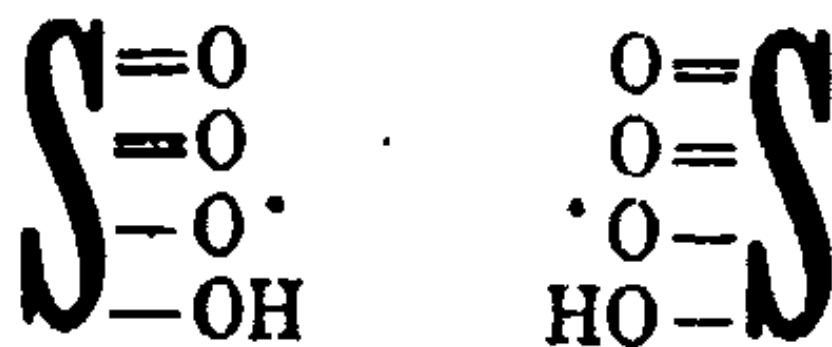
Experimentelles.

Zur Darstellung der Caro'schen Säure können 3 Methoden benutzt werden:

1. Behandlung eines Persulfates mit concentrirter Schwefelsäure¹⁾.
2. Elektrolyse einer ziemlich concentrirten Schwefelsäure²⁾.
3. Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Hydroperoxyd³⁾.

Bei der dritten Methode bleibt immer viel Hydroperoxyd unzer-
setzt, wir haben uns daher nicht weiter mit derselben beschäftigt.

Den Ausgangspunkt für die beiden ersten Methoden bildet die Peroxydschwefelsäure (Uberschwefelsäure). Dieselbe entsteht bei der Elektrolyse eines Sulfats oder einer mässig concentrirten Schwefelsäure als primäres Product an der Anode und zwar, wie man jetzt allgemein annimmt, durch Zusammentritt zweier Schwefelsäureionen:



Der früher auffallende Umstand, dass sich bei Gegenwart von Schwefelsäure an der Anode ein Derivat des Hydroperoxydes bildet, während das freie Hydroperoxyd daselbst nie entsteht, erklärt sich leicht durch das Verhalten des Hydroperoxyds und der Peroxydschwefelsäure gegenüber Oxydationsmitteln. Das Hydroperoxyd wird von dem an der Anode entwickelten Sauerstoff oxydirt, während die Peroxydschwefelsäure gegen Oxydationsmittel auffallend beständig ist.

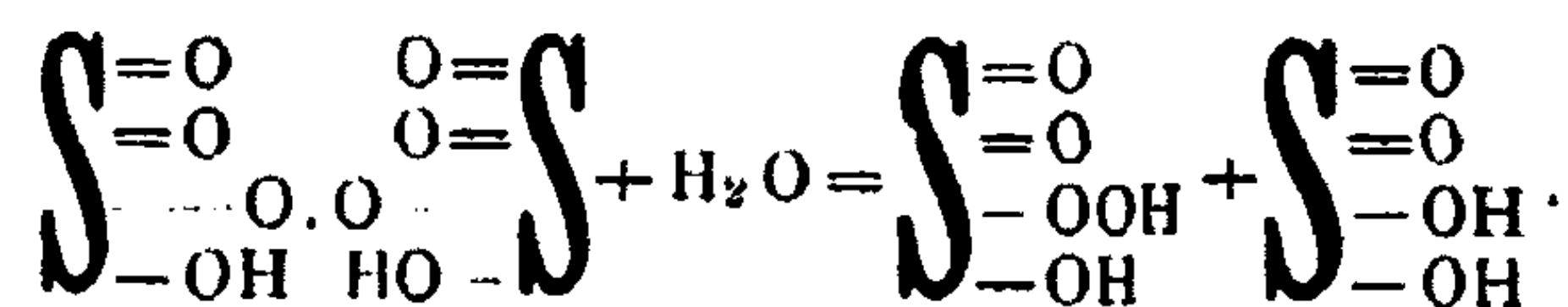
Das primäre Product der Elektrolyse — die Peroxydschwefelsäure — wird durch Berührung mit concentrirter oder mässig concen-

¹⁾ Caro, Zeitschr. für angew. Chemie 1898, 845.

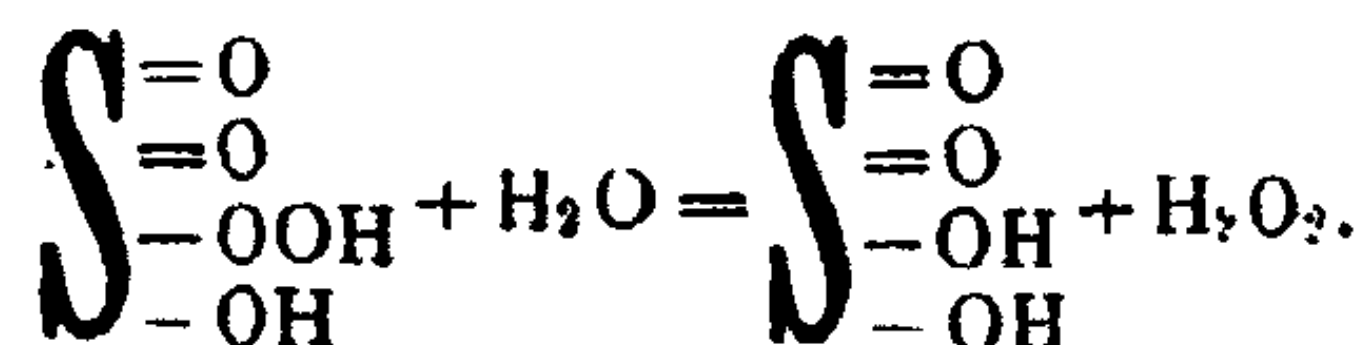
²⁾ D. R.-P. der Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik 110249 [1898].

³⁾ Diese Berichte 33, 124 [1900].

triter Schwefelsäure hydrolysiert, indem es in Caro'sche Säure und Schwefelsäure zerfällt:



Die Caro'sche Säure zerfällt endlich in Berührung mit freier Schwefelsäure durch weitere Hydrolyse in Schwefelsäure und Hydroperoxyd:



Da wir diese Vorgänge quantitativ verfolgen wollten, haben wir zunächst Methoden ausgearbeitet, um die drei in Betracht kommenden Substanzen Peroxydschwefelsäure, Sulfomonopersäure und Hydroperoxyd neben einander zu bestimmen. Hydroperoxyd lässt sich neben Ueberschwefelsäure und Caro'scher Säure nach der gewöhnlichen Methode mit Kaliumpermanganat bestimmen. Die Anwesenheit der Caro'schen Säure verhindert die Anwendung dieser Methode bei hinreichender Verdünnung nicht, wie wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugt haben. Die Titrierung der Caro'schen Säure neben Ueberschwefelsäure wird dadurch ermöglicht, dass Erstere aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung das Jod ausserordentlich viel schneller ausscheidet als Letztere. Die Ueberschwefelsäure oxydiert Jodwasserstoff sogar noch langsamer als Hydroperoxyd. Titriert man daher eine hinreichend verdünnte und mit Jodkalium versetzte Lösung der beiden Säuren mit Thiosulfat, so wird ein Punkt erreicht, wo die Lösung entfärbt ist, aber nach kurzer Zeit tritt wieder Bläuung ein, welche nun von der Wirkung der Ueberschwefelsäure herrührt und erst nach 12–24 Stunden beendet ist. Mathematisch genau ist das Verfahren natürlich nicht, es liefert aber, wie wir uns durch Controllversuche überzeugt haben, hinreichend genaue Resultate. Bei den Nachtitrationen wurde übrigens immer ein blinder Versuch angestellt und das dabei erhaltene Jod abgezogen.

Auf einen Gehalt an Hydroperoxyd wurde mit Titanschwefelsäure geprüft, welche von den beiden Säuren nicht gelb gefärbt wird. Wenn die Reaction negativ ausfiel, unterblieb die quantitative Bestimmung des Hydroperoxyds mit Permanganat. Zu bemerken ist, dass bei sehr verdünnten Lösungen die Wirkung des Permanganats auf Hydroperoxyd anfangs keine momentane ist.

Wir geben nun im Folgenden zunächst die Resultate der Analyse der Caro'schen Säure und lassen darauf Untersuchungen über das Verhalten der Ueberschwefelsäure und der Caro'schen Säure gegen

Wasser und gegen Schwefelsäure folgen. Den Schluss bildet eine quantitative Untersuchung über das Verhalten der elektrolysirten Schwefelsäure.

Die Zusammensetzung der Caro'schen Säure.

Es ist uns nicht gelungen, die Caro'sche Säure in freiem Zustande oder in Form eines Salzes zu isoliren, und wir mussten uns daher auf die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Schwefelsäure und activem Sauerstoff beschränken. Der zunächstliegende Gedanke ist der, durch Zusatz von Barythydrat die Schwefelsäure zu beseitigen. Wir machten dabei aber dieselbe Erfahrung wie Traube¹⁾ bei der Untersuchung seines Sulfurylholoxyds, welches, wie unten auseinandergesetzt werden wird, nichts anderes als Caro'sche Säure war, dass nämlich diese Säure von Barythydrat momentan zerstört wird. Wir bedienten uns daher des Kunstgriffes, mittels dessen es Traube gelang, das Sulfurylholoxyd zu analysiren, und entfernten die Schwefelsäure durch Zusatz von Baryumphosphat.

10 g Kaliumpersulfat wurden mit 20 g concentrirter Schwefelsäure verrieben und eine Stunde stehen gelassen. Obgleich sich bei der weiteren Untersuchung ergab, dass ein Theil der Ueberschwefelsäure noch nicht umgewandelt war, liessen wir die Einwirkung doch nicht länger dauern, weil das Persulfat bei längerer Berührung mit der concentrirten Schwefelsäure eine von Sauerstoff- und Ozon-Entwicklung begleitete Zersetzung erfährt. Die Mischung wurde dann auf Eis gegossen und mit einer Lösung von Monobaryumphosphat versetzt, die durch Zusatz von Phosphorsäure zu der berechneten Menge von heissem, concentrirtem Barytwasser bereitet war. Die etwas Baryt enthaltende Flüssigkeit wurde darauf durch ein Thonfilter von dem Baryumsulfat abgesaugt und solange im Vacuum mit einem Luftstrom behandelt, bis der Geruch nach Ozon und Chlorkalk vollständig verschwunden war. Die so erhaltene, etwa 1½ L betragende Lösung von Caro'scher Säure ist ausserordentlich beständig, da sie nach Monate langem Stehen nur Spuren von Baryumsulfat absetzte. Sie nimmt aber schon nach wenigen Tagen den Chlorkalkgeruch wieder an. Hydroperoxyd war in der zur Analyse verwendeten Flüssigkeit nicht nachweisbar. Bei der Titration mit angesäuerter Jodkaliumlösung stellte sich heraus, dass etwa 16 pCt. von unveränderter Ueberschwefelsäure noch vorhanden waren, ein Resultat, welches auch durch die Schwefelsäurebestimmung bestätigt wurde. Die Letztere wurde so ausgeführt, dass die mit angesäuerter Jodkaliumlösung versetzte Flüssigkeit 24 Stunden stehen gelassen und dann mit Chlorbaryum gefällt wurde. Der durch Baryumphosphat verunreinigte

¹⁾ Diese Berichte 22, 1518 [1889]; 24, 1764 [1891]; 25, 95 [1892].

Niederschlag wurde, wie schon Traube es gethan hat, durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, und die Schwefelsäure dann in gewöhnlicher Weise bestimmt.

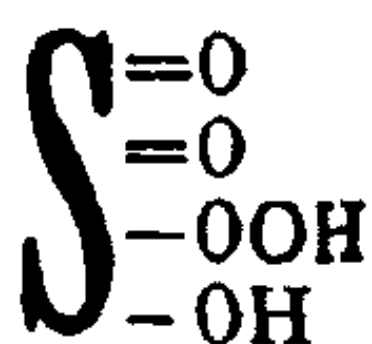
Titration. 100 ccm der Lösung brauchten bei sofortiger Titration 27.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung, nach 24-stündigem Stehen unter Abzug des Resultates eines blinden Versuches weitere 5.85 ccm. Zwei Versuche gaben ein ganz übereinstimmendes Resultat.

Schwefelsäurebestimmung. 200 ccm der Lösung gaben 0.8972 g BaSO_4 , bei einem zweiten Versuch 0.8940 g.

Macht man die Voraussetzung, dass bei der sofortigen Titration nur die Caro'sche Säure in Wirksamkeit tritt und das Verhältniss des activen Sauerstoffs zur Schwefelsäure daher 1 : 1 ist, während bei der Nachtitration dieses Verhältniss der Zusammensetzung der Ueberschwefelsäure entsprechend 1 : 2 ist, so berechnet sich dieses Verhältniss nach den Ergebnissen der Titration wie folgt:

O:SO₂. Ber. 1:1.161. Gef. 1:1.158, 1:1.154.

Wie man aus diesen Zahlen sieht, ist die Uebereinstimmung eine so vollkommene, dass die Zusammensetzung der Caro'schen Säure daraus mit Sicherheit abgeleitet werden kann. Die Formel



fordert nämlich ein Verhältniss von O : SO₂ = 1 : 1.

Traube hat ähnliche Resultate mit einer elektrolysirten Schwefelsäure erhalten, die in vollständiger Uebereinstimmung mit einer ganzen Reihe von Bestimmungen stehen, die wir ausserdem ausgeführt haben. Es geht daraus ferner hervor, dass das Product der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Kaliumpersulfat dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die von Traube zu diesen Versuchen benutzte elektrolysirte Schwefelsäure.

Verhalten einer Lösung der reinen Peroxydschwefelsäure.

Zu diesen Versuchen diente die Lösung der Peroxydschwefelsäure, welche durch Ausfällen des Baryums aus einer Lösung des nach Hugh Marshall¹⁾ bereiteten Baryumpersulfats dargestellt war.

20 g Baryumpersulfat wurden in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure so genau wie möglich von Baryum befreit, die Flüssigkeit nach dem Filtriren auf $\frac{1}{2}$ L verdünnt und in der vorher angegebenen Weise unter Anwendung von je 10 ccm titirt. Die in den beiden letzten Columnen der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen bedeuten Procencte des gesammten gefundenen Gehaltes an activem Sauerstoff. Hydroperoxyd war während der Dauer der Ver-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 771 [1891].

suchsreihe nicht nachweisbar. Freie Schwefelsäure war vom zweiten Tag an bemerkbar.

Tag	I. Titration	II. Titration	O als SO_5H_2	O als $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$
0	0.20 ccm	18.80 ccm	1.05 pCt	98.95 pCt.
1	0.25 »	18.85 »	1.81 »	98.69 »
2	0.50 »	18.50 »	2.63 »	97.87 »
3	0.55 »	18.50 »	2.89 »	97.11 »
4	0.65 »	18.40 »	3.41 »	96.59 »
5	0.75 »	18.25 »	3.95 »	96.05 »
8	1.15 »	17.60 »	6.13 »	93.87 »

Man sieht hieraus, dass eine reine Lösung der Säure zwar sehr beständig ist, aber allmählich in Caro'sche Säure und Schwefelsäure zerfällt.

Reines krystallisiertes Baryumpersulfat ist, wie schon Marshall angegeben hat, nicht beständig und verwandelt sich nach unseren Beobachtungen unter Sauerstoffentwicklung in einigen Wochen in einen Brei, der Baryumsulfat und reichliche Mengen von Caro'scher Säure enthält. Diese Säure verschwindet schliesslich auch, und es hinterbleibt neben Baryumsulfat nur noch Schwefelsäure und Hydroperoxyd.

Verhalten der Lösungen der Caro'schen Säure und der Peroxydschwefelsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Die Caro'sche Säure ist bei Gegenwart von 8-procentiger Schwefelsäure ebenso beständig wie bei Gegenwart von Phosphorsäure; zu dem folgenden Versuch wurden 10 g reines Baryumpersulfat mit 40 g concentrirter Schwefelsäure verrieben, nach einer halben Stunde auf Eis gegossen, auf $\frac{1}{2}$ L verdünnt und je 20 ccm der Lösung in der mehrfach angegebenen Weise titirt. Hydroperoxyd war in der Flüssigkeit anfänglich nicht vorhanden, nach 7 Tagen mittels Titanschwefelsäure eben nachweisbar.

Tag	I. Titration	II. Titration	O als SO_5H_2	O als $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$
0	16.80 ccm	2.5 ccm	87.05 pCt.	12.95 pCt.
7	16.95 »	2.1 »	88.98 »	11.02 »

Eine Lösung von Peroxydschwefelsäure in 40-procentiger Schwefelsäure verwandelt sich beim Stehen schon in wenigen Tagen fast vollständig in Caro'sche Säure. Die unten aufgeführte Tabelle bestätigt demnach die Richtigkeit des in dem D. R.-P. No. 110249 angegebenen Verfahrens zur Darstellung dieser Säure.

10 g Baryumpersulfat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit 43.5-procentiger Schwefelsäure auf $\frac{1}{2}$ L aufgefüllt.

Von dieser Lösung, die 40 pCt. Schwefelsäure enthält, wurden je 20 ccm in der angegebenen Weise titriert. Die ursprüngliche Lösung war frei von Hydroperoxyd; nach 7 Tagen brauchten 20 ccm der Flüssigkeit 1.75 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Permanganat. In der Tabelle ist keine Rücksicht auf das Hydroperoxyd genommen, sodass die Peroxydschwefelsäure nach 7 Tagen wahrscheinlich vollständig verschwunden war.

Tag	I. Titration	II. Titration	O als SO_3H_2	O als $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$
0	0.60 ccm	19.95 ccm	2.92 pCt.	97.08 pCt.
1	14.85 "	5.15 "	74.25 "	25.75 "
2	17.95 "	1.70 "	91.34 "	8.66 "
3	18.50 "	0.85 "	95.61 "	4.39 "
4	18.60 "	0.75 "	96.12 "	3.88 "
7	18.15 "	0.90 "	95.28 "	4.72 "

Verhalten der elektrolysierten Schwefelsäure.

Unsere Versuche haben die neueren Angaben bestätigt, dass sich bei der Elektrolyse mässig verdünnter Schwefelsäure zunächst nur Peroxydschwefelsäure bildet, welche dann unter dem Einfluss der Schwefelsäure in Caro'sche Säure übergeht. Letztere Säure zerfällt schliesslich in Schwefelsäure und Hydroperoxyd. Ist die Säure concentrirter, so geht die Umwandlung in die Caro'sche Säure schon während der Elektrolyse vor sich, und ebenso findet die Spaltung der Letzteren in Schwefelsäure und Hydroperoxyd in kurzer Zeit statt. Bei Anwendung verdünnterer Säure, z. B. 20-procentiger, ist die Bildung der Persäuren, wie schon früher beobachtet worden ist¹⁾, nur eine geringe.

Die Elektrolyse der zu den Versuchen verwendeten Schwefelsäuren verschiedener Concentration wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen; als Anode diente ein dünner Platindraht, als Kathode ein Platinblech; beide waren durch eine Thonzelle getrennt. Die Stromdichte betrug 2–2.5 Ampères. Das Verhältniss $\text{SO}_3\text{H}_2:\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ wurde sofort nach der Elektrolyse und ausserdem nach 12-stündigem Stehen der Flüssigkeiten nach der erwähnten Methode bestimmt. Hydroperoxyd war nur bei dem Versuch mit 55-procentiger Schwefelsäure nach 12-stündigem Stehen in quantitativ bestimmbarer Menge vorhanden. 5 ccm der Lösung brauchten 2.45 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Permanganatlösung, entsprechend 10.12 pCt. des gesammten, jodometrisch ermittelten Sauerstoffes. In der Tabelle ist der Gehalt an Hydroperoxyd nicht berücksichtigt.

¹⁾ Elbs u. Schönherr, Ztschr. f. Elektrochemie 1, 417, 468: 2, 245 [1895].

Concentration der Schwefelsäure	Dauer der Elektrolyse	Bestimmung nach	Zur Titration wurden verwendet	I. Titration	II. Titration	O als SO_5H_2	O als $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$
55 pCt.	$\frac{1}{2}$ Std.	0 Stdn.	5 ccm	19.45 ccm	5.70 ccm	77.34 pCt.	22.66 pCt.
		12 »	5 »	21.95 »	2.25 »	90.62 »	9.38 »
40 »	1 »	0 »	5 »	7.00 »	38.30 »	17.37 »	82.63 »
		12 »	5 »	38.40 »	6.45 »	83.81 »	16.19 »
20 »	1 »	0 »	10 »	0.55 »	2.90 »	15.94 »	84.06 »
		12 »	10 »	0.75 »	2.50 »	28.08 »	76.92 »

Geschichtliches.

Auf wenigen Gebieten der unorganischen Chemie hat eine so grosse Verwirrung geherrscht wie auf dem, mit welchem wir uns eben beschäftigt haben. Es wird daher vielleicht willkommen sein, wenn wir im Folgenden den Versuch machen, so weit es möglich ist, ein klares Bild von der Entwicklung unserer Kenntnisse über die Peroxydschwefelsäure und die Sulfomonopersäure zu geben.

Berthelot¹⁾ ist der Erste gewesen, welcher erkannt hat, dass die bei der Elektrolyse der Schwefelsäure entstehende Substanz nicht Hydroperoxyd ist, sondern eine sauerstoffreichere Verbindung der Schwefelsäure, die er als ein Analogon der Uebermangansäure betrachtete und deshalb *«acide persulfurique»* nannte. Dieselbe Säure bekam er auch bei der Behandlung des Productes, welches sich durch die dunkle elektrische Entladung aus einem Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff bildet, mit Wasser oder mit Schwefelsäure, und ferner auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf wässriges Hydroperoxyd.

Bei der letzteren Reaction bildet sich, wie wir heute wissen, Caro'sche Säure SO_5H_2 , das Product der dunklen elektrischen Entladung — das S_2O_7 von Berthelot — ist in neuerer Zeit nicht wieder untersucht worden, wir wollen uns daher hier nur mit der weitaus wichtigsten Reaction — der Elektrolyse der Schwefelsäure — beschäftigen.

Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure bildet sich allerdings, wie Berthelot behauptet hat, zunächst eine Säure von der Zusammensetzung SO_4H , oder vielmehr $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$. Der strenge Nachweis hiervon gelang aber erst im Jahre 1891 Hugh Marshall²⁾, welcher die Persulfate durch Elektrolyse der Alkalisulfate darstellte. Berthelot's

¹⁾ Compt. rend. 86, 20, 71, 277 [1878]; 90, 269, 331 [1880]; 112, 1481 [1891].

²⁾ Journ. chem. soc. 59, 771 [1891].

Bemühungen, seine »acide persulfurique« genauer zu charakterisieren, mussten dagegen scheitern, weil er sich hauptsächlich auf die Untersuchung der elektrolysirten freien Schwefelsäure beschränkte, welche, wie wir heute wissen, ein Gemenge von Ueberschwefelsäure mit Caro'scher Säure ist, das seine Zusammensetzung fortwährend ändert, und weil er keine krystallisirten Salze erhalten hat. Er erkannte zwar den Umstand, dass bei der Elektrolyse der Schwefelsäure mindestens zwei verschiedene Substanzen auftreten, interpretirte denselben aber nicht richtig. Nach ihm ist in der Schwefelsäure immer die acide persulfurique S_2O_7 enthalten, welche augenblicklich Jod fällt. Daneben sollen sich aber Verbindungen von S_2O_7 mit Hydroperoxyd vorfinden, welche zwar kein freies Hydroperoxyd enthalten, aber auf Jodkalium so wirken, als ob acide persulfurique und Hydroperoxyd vorhanden wären. Diese Doppelverbindung soll wegen ihres Gehaltes an S_2O_7 also Jod augenblicklich und wegen des darin vorkommenden H_2O_2 einen anderen Theil des Jods langsam ausscheiden. Wie man sieht, hat seine »acide persulfurique« die Eigenschaften der Caro'schen Säure, während unsere heutige Ueberschwefelsäure von ihm als gebundenes Hydroperoxyd betrachtet wurde.

Als nun Marshall im Jahre 1891 die krystallisirten Persulfate dargestellt und gezeigt hatte, dass denselben die Zusammensetzung SO_4K oder $S_2O_5K_2$ zukommt, glaubte Berthelot¹⁾, in denselben seine »acide persulfurique« wieder zu erkennen, weil er denselben diese Zusammensetzung beigelegt hatte. Er beachtete dabei aber nicht den von ihm constatirten Umstand, dass die neue Ueberschwefelsäure Jodkalium nur sehr allmählich zersetzt und sich also so verhält wie die Substanz, welche er früher als gebundenes Hydroperoxyd ausgesprochen hatte.

Andererseits hatte Traube²⁾ schon vor Marshall im Jahre 1889 grade die Säure, welche Jodkalium augenblicklich zersetzt und die also die ursprüngliche »acide persulfurique« Berthelot's war, mittels einer neuen Methode durch Fällen der Schwefelsäure mit phosphorsaurem Baryum analysirt und darin ein anderes Verhältniss zwischen Schwefelsäure und activem Sauerstoff nachgewiesen als Berthelot in seiner »acide persulfurique« angenommen hatte. Berthelot hatte seiner Säure nämlich, wie schon angegeben, die Formel SO_4H beigelegt, welche das Verhältniss von Schwefelsäure zu activem Sauerstoff wie 2 : 1 erfordert, während Traube das Verhältniss 1 : 1 fand und daraus für seine Substanz die Formel SO_4 ableitete. Traube betrachtete dieselbe als ein Peroxyd und nannte sie deshalb Sulfuryl-

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 26, 526 [1892].

²⁾ Diese Berichte 22, 1518 [1889]; 24, 1764 [1891]; 25, 95 [1892].

holoxyd. Wir wissen heute, dass sie ein Molekül Wasser enthält und nichts anderes als Caro'sche Säure SO_3H_2 ist.

Die hierdurch entstandene Verwirrung wurde nun noch vergrößert, als Traube im Jahre 1893 bei einer Wiederholung seiner Versuche zu seiner Ueberraschung das Verhältniss von Schwefelsäure zu activem Sauerstoff in Uebereinstimmung mit Berthelot 2:1 fand und sich zu einem Widerruf seiner früheren Angaben genöthigt sah ¹⁾.

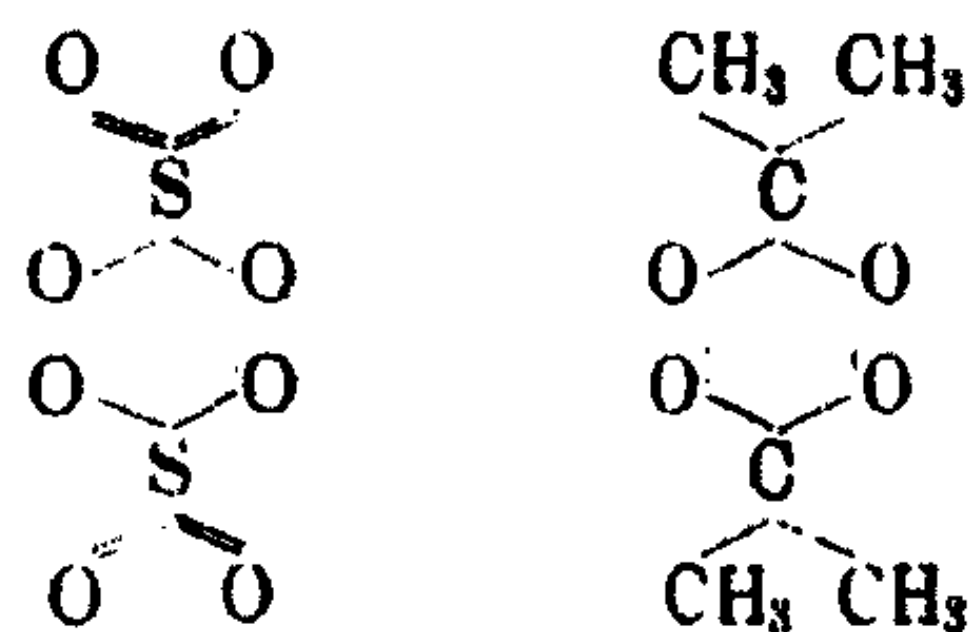
Wir wissen heute, dass beide Forscher Recht gehabt haben, indem frisch elektrolysirte, 40-procentige Schwefelsäure Ueberschwefelsäure enthält, welcher das Berthelot'sche Verhältniss zukommt, während dieselbe Säure nach 2 Tagen durch Umwandlung der Ueberschwefelsäure in Caro'sche Säure das Traube'sche Verhältniss aufweist. So wird auch das fast tragisch zu nennende Geschick erklärlich, welches Traube erreichte, als er im Jahre 1893 seinen Versuch wiederholte und nun das Berthelot'sche Verhältniss fand. Er hatte eben früher elektrolysirte Schwefelsäure benutzt, die längere Zeit gestanden hatte, während er bei seinem letzten Versuch frisch bereitete angewendet hatte. Die in diesen Berichten enthaltene Berichtigung seiner früheren Arbeiten war die vorletzte Publication des schwer kranken Mannes, der ein Jahr später seinen Leiden erlag.

Durch den Widerruf Traube's war nun begreiflicher Weise die energisch auf Jodkalium wirkende Substanz ganz aus dem Gesichtskreis der Chemiker verdrängt, bis Caro ²⁾ 5 Jahre später sie wieder zu Ehren brachte, indem er zeigte, dass sie sowohl bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Persulfate, als auch beim Stehen von elektrolysirter, mässig concentrirter Schwefelsäure durch Umwandlung der ursprünglich gebildeten Ueberschwefelsäure gebildet wird. Caro bewies durch die höchst eigenthümliche Oxydation des Anilins zu Nitrosobenzol, dass diese Substanz ein besonderes chemisches Individuum ist, und brachte dadurch endlich Klarheit in das bis dahin so räthselhafte Gebiet.

Zum Schluss möchten wir noch in Bezug auf die Natur der Substanz, welche den schon von Berthelot beobachteten Geruch nach Chlorkalk verursacht, der sich immer beim Stehen einer die Caro'sche Säure enthaltenden Masse entwickelt, bemerken, dass dieselbe möglicher Weise die Zusammensetzung S_2O_8 besitzt. Die Entstehung eines solchen Körpers ist auf Grund der von uns bei den Peroxyden der Aldehyde und Ketone gemachten Beobachtungen sehr wahrscheinlich, da er der beständigsten Verbindung zweiwerthiger Gruppen mit dem Peroxyd entspricht, wie man aus der Vergleichung seiner Formel mit der des Acetondiperoxyds sieht:

¹⁾ Diese Berichte 26, 1481 [1893].

²⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 845.



Ein solcher Körper könnte in wässriger Lösung verhältnissmässig beständig sein, da ja auch die Peroxydchwefelsäure von Wasser nur allmählich verändert wird, während Pyroschwefelsäure damit augenblicklich zerfällt. Es wäre aber auch nicht undenkbar, dass dieselbe Substanz sich in dem Product der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff vorfindet.

138. Roland Scholl. Ueber einige Condensationsproducte aliphatischer Nitroverbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 22. März 1901.)

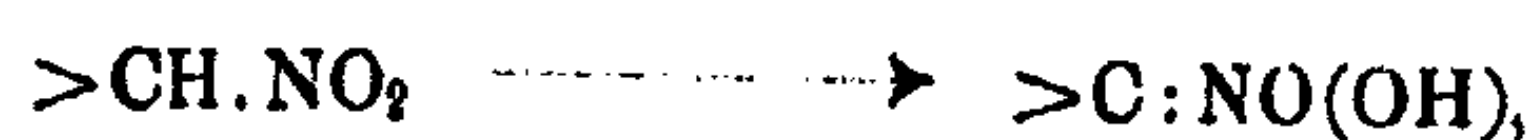
Auf Grund zahlreicher Beobachtungen über Nitro- und Isonitro-Verbindungen ist von verschiedenen Seiten, in allgemeiner Form von Hantzsch und Kissel¹⁾, ausgesprochen worden, dass rechte Nitroderivate ebenso wenig reactionsfähig sind wie die analogen Halogenderivate, und dass die angebliche Reactionsfähigkeit der Nitroparaffine thatsächlich nur den Isonitrokörpern eigen sei. Es liegt kein Grund vor, diese gut begründete Anschauung nicht auch auf die Bildung der anhydrischen Condensationsproducte von Nitroverbindungen mit sich selbst anzuwenden. Solche Condensationsproducte sind die aus der Einwirkung von Alkalien oder Ammoniak auf Nitromethan hervorgegangene Methazonsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$, die Cyanmethazonsäure²⁾ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_4$ aus Jodacetonitril und Silbernitrit, sowie die in der folgenden Mittheilung von mir und Schöfer beschriebenen Producte aus Bromessigester und Silbernitrit von der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$ und $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$.

In welcher Weise sich in den zuletzt genannten drei Fällen die der Condensation vorausgehende Isomerisation der als Zwischenglieder auftretenden Nitroverbindungen, des Nitroacetonitrils und

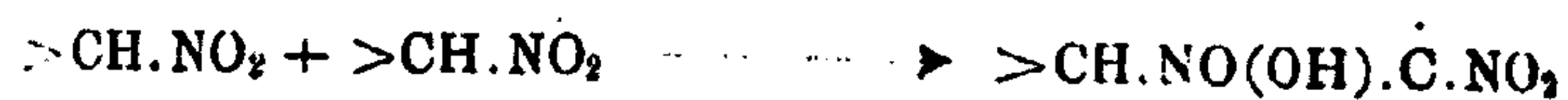
¹⁾ Diese Berichte 32, 3147 [1899].

²⁾ Scholl, diese Berichte 29, 2418 [1896].

Nitroessigesters aus der normalen zur Iso-Form vollzogen haben soll, kann nicht zweifelhaft sein. So lange eine Selbstisomerisation



worunter auch eine aldolartige Condensation



zu rechnen wäre, bei Nitroverbindungen nicht festgestellt werden kann, die Thatsachen vielmehr das Gegentheil beweisen, dass nämlich die freien Isonitrokörper sich freiwillig in die echten Nitroformen zurückisomerisiren, muss man annehmen, dass in den angeführten Fällen das Silbernitrit die Isomerisation bewirkt¹⁾ habe, indem es die Neutralformen mehr oder weniger leicht in die Salze der Nitrosäuren verwandelt. Dafür sprechen mittelbar die zahlreichen Beobachtungen über das Auftreten von salpetriger Säure oder Stickstoffoxyden bei der Darstellung von Nitrokörpern aus Halogenverbindungen und Silbernitrat²⁾, und ganz direct eine Beobachtung Götting's³⁾, dass beim Destilliren von Nitroäthan über Silbernitrat gegen Ende der Destillation heftige Explosionen eintreten, offenbar veranlasst durch die Bildung von Silberisonitroäthan; dafür spricht auch die Thatsache, dass die zur völligen Umsetzung der Halogenverbindungen nöthige Menge Silbernitrit die theoretisch erforderliche häufig beträchtlich übersteigt, beim Bromessigester z. B. um etwa 40 pCt⁴⁾. Diese isomerisirende Wirkung des Silbernitrits wird sich natürlich im Verhältniss zu der Thatsache geltend machen, dass in Molekeln von der Form $\text{R}.\text{CH}_2.\text{NO}_2$ zunehmende Negativität von R die Neigung zur Umwandlung in die Isoform verstärkt⁵⁾. In der zunehmenden Neigung zur Bildung von Silbernitrosalzen hat man denn auch den Grund zu suchen, warum Nitroverbindungen mit negativen Radicalen bei Ausserachtlassen besonderer Vorsichtsmaassregeln gar nicht oder nur in mangelhaften Ausbeuten erhalten werden.

Wir können uns nun über die Art und Weise, wie bei den in Frage stehenden Condensationsproducten die Wasserabspaltung aus den

¹⁾ Wie ja bekanntlich in vielen Fällen schon Wasser oder kalte Soda-Lösung im Stande sind, diese Umstellung des Wasserstoffes herbeizuführen. Vergl. z. B. Lucas, diese Berichte 32, 608 [1899].

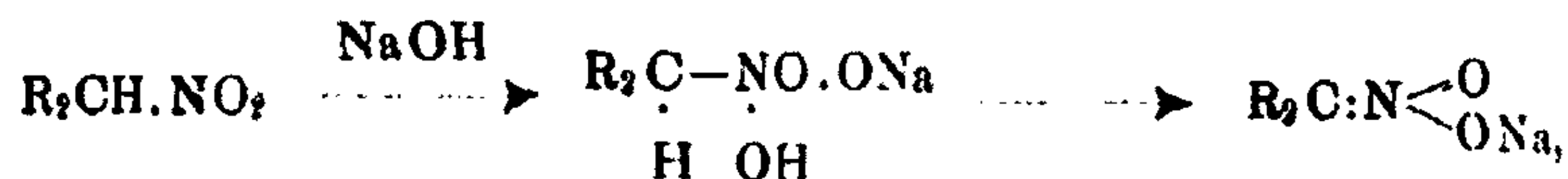
²⁾ Tscherniak, Ann. d. Chem. 180, 157 und 158; Renesse, diese Berichte 9, 1454 [1876]; Brunner, ebenda 9, 1744; Demuth und V. Meyer, Ann. d. Chem. 256, 29; Hantzsch und Veit, diese Berichte 32, 621 [1899].

³⁾ Ann. d. Chem. 243, 115.

⁴⁾ Vergl. die folgende Mittheilung.

⁵⁾ Hantzsch und Veit, diese Berichte 32, 612 [1899].

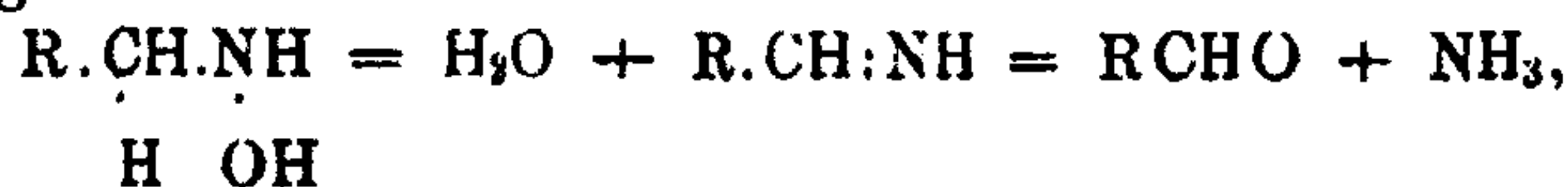
Isonitroformen erfolgt sei, auf Grund bekannter Thatsachen folgende einfache Vorstellung bilden. Nef¹⁾ hat die später von Hantzsch und Kissel²⁾ neu begründete Ansicht ausgesprochen, dass der Uebergang der normalen in die Isonitro-Verbindungen sich durch die Vermittelung von Anlagerungsproducten vollziehe:



wie solche namentlich bei tertiären Nitrokörpern, wo eine darauffolgende Abspaltung von Wasser ausgeschlossen ist, auch isolirt werden können³⁾. Bringt man diese gut begründete Annahme in Zusammenhang mit den bekannten Thatsachen, dass Synaldoxime unter Wasserabspaltung leicht in Nitrile übergehen,

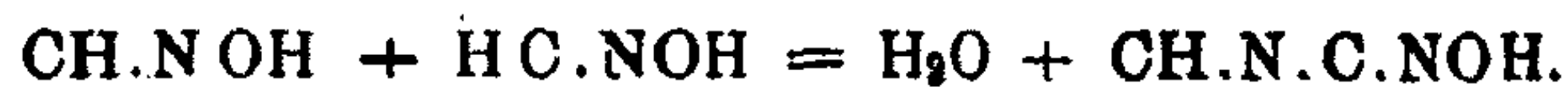


dass β -Alkylhydroxylamine durch concentrirte Salzsäure in Aldehyde oder Ketone und Ammoniak⁴⁾ gespalten werden, offenbar unter Zwischenbildung von Iminen:



so kommt man zu dem Schlusse, dass Verbindungen mit der Gruppe CH.NO₂ geneigt sind, Wasser zu verlieren und eine neue Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung entstehen zu lassen.

Es liegt natürlich kein Grund gegen die weitergehende Annahme vor, dass es sich hier um die Erscheinung einer allgemeineren Reaction handle, an der sich auch die Atome verschiedener Moleküle beteiligen können:



Jedenfalls wird man den umgekehrten Schluss ziehen dürfen, dass bei der Bildung extramolekularer Condensationsproducte aus Verbindungen mit der Atomgruppierung CH.NO₂ die Wasserabspaltung in derselben Weise erfolgt sei, wie es für die intramolekulare Anhydrisirung eine feststehende Thatsache ist. Dieses allgemeine Reactionsprincip lege ich den folgenden Betrachtungen zu Grunde.

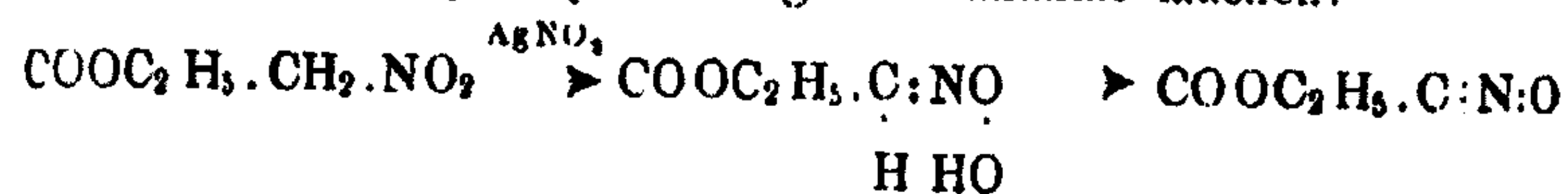
Aus Bromessigester und Silbernitrit entsteht unter Anderem eine in der nachfolgenden Mittheilung von Schöfer, und mir beschriebene Verbindung C₄H₅O₃N vom Schmp. 111–111.5°, an deren Natur als

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 263 ff. ²⁾ Diese Berichte 32, 3137 [1899].

³⁾ Hantzsch und Kissel a. a. O.; Hantzsch und Rinkenberger diese Berichte 32, 637 und 630 [1899].

⁴⁾ Kjellin, diese Berichte 30, 1891 [1897].

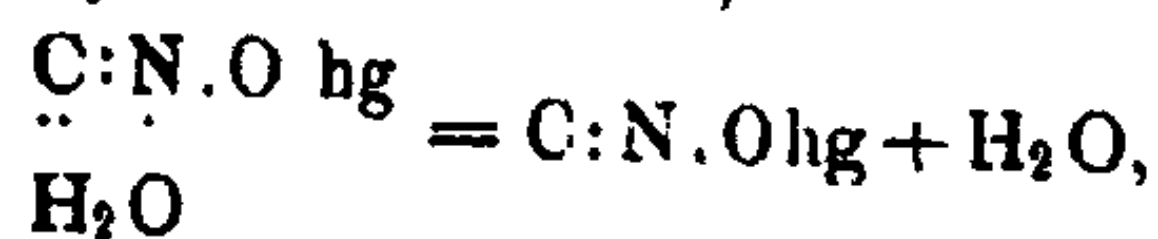
eines anhydrischen Derivates des Nitroessigesters nicht gezweifelt werden kann, da sie in ihrer Zusammensetzung das einfachste, semi-mere Verhältniss zu dem gleichzeitig entstehenden flüssigen Producte $C_8H_{10}O_6N_2$ aufweist, dessen genetische Beziehung zum Nitroessigester durch Reduction zu Glykocoll sicher festgestellt werden konnte. Für ihre Entstehung muss man bei Anwendung des vorhin aufgestellten Reactionsprincips die folgende Annahme machen:



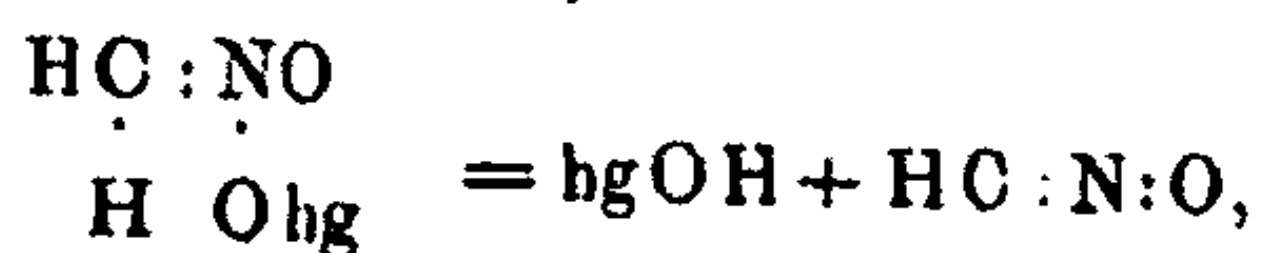
Dieser als

Oxalesternitriloxyd oder *Cyanoxydameisensäureester*

zu bezeichnende Anhydronitroessigester ist der erste Vertreter einer neuen Klasse von Verbindungen, die zu den Oxyden der tertiären Amine $(C_2H_5)_3N:O$ in derselben Beziehung stehen, wie die Nitrile zu den tertiären Aminbasen. Die Muttersubstanz derselben wäre Formonitriloxyd oder Cyanoxydwasserstoff $HC:N:O$, die tautomere Form der Knallsäure, des Carbyloxims $C:N.OH$. Dieser Zusammenhang ist auch durch Thatsachen belegbar. Durch den von Nef¹⁾ entdeckten Uebergang des Nitromethanquecksilbers in Knallquecksilber ist nämlich Carbyloxim bezw. Formonitriloxyd zum Nitromethan in dasselbe Verhältniss getreten, wie Oxalesternitriloxyd zum Nitroessigester. Die Analogie zwischen beiden Reactionen wird aber erst dann vollkommen, wenn man den Uebergang des Isonitromethanquecksilbers in Knallquecksilber nicht mit Nef als Folge einer intramolekularen Oxydation betrachtet,

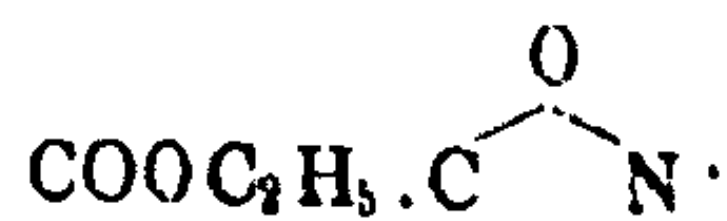


welche ja beim Isonitroessigester ausgeschlossen wäre, sondern als eine unter Abspaltung von Hydroxylwasserstoff bezw. Quecksilberoxydhydrat verlaufende Reaction,



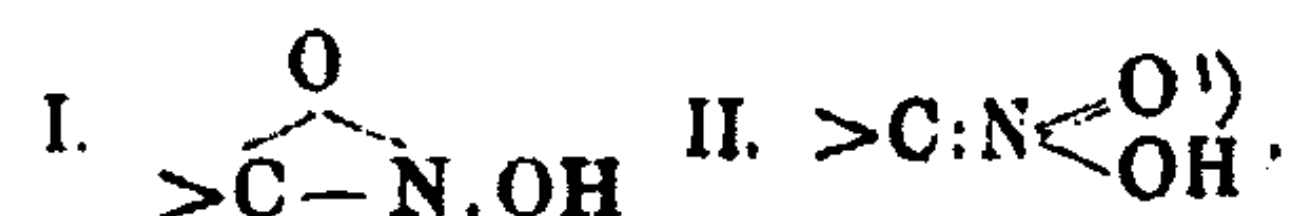
bei der das zunächst entstandene Formonitriloxyd durch das Quecksilberoxydhydrat zu Knallquecksilber isomerisirt wird.

Man könnte die Frage aufwerfen, ob nicht in solchen Verbindungen der Sauerstoff gleichzeitig mit Stickstoff und Kohlenstoff verbunden sei



¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 275.

Für eine solche Annahme scheint mir ebenso wenig Veranlassung vorzuliegen, wie etwa für die Bevorzugung der älteren Formel I für die Isonitrokörper gegenüber der von Nef aufgestellten und jetzt allgemein angenommenen Formel II.



Die Nitriloxyde $\text{R}\cdot\text{C}:\text{N}:\text{O}$ bilden wahrscheinlich ein Zwischenglied bei der in ihrem Chemismus noch räthselhaften Spaltung der primären Nitroverbindungen in Carbonsäuren und Hydroxylamin durch concentrirte Salzsäure²⁾, indem sie hierbei einer ganz normalen Nitrilspaltung unterliegen³⁾.



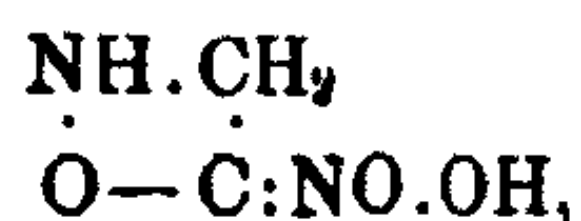
Auch der bei der Einwirkung von Bromessigester auf Silbernitrit auftretende Oxalsäureester⁴⁾ dürfte sich aus dem Nitroessigester in analoger Weise über das Oxalesternitriloxyd gebildet haben.

Ich wende mich nun zur Betrachtung der durch extramolekulare Wasserabspaltung aus Nitroverbindungen entstandenen Condensationsproducte und zwar zunächst jener, die sich aus 2 Mol. durch Abspaltung von nur einer Mol. Wasser gebildet haben. Es sind dies die Methazonsäure, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$, aus Nitromethan⁵⁾ und die Cyanmethazonsäure, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_4$, aus Nitroacetonitril⁶⁾.

Für die

Methazonsäure

haben vor kurzem Dunstan und Goulding die Formel,



¹⁾ Wenn man die von Nef für die Umwandlung von Nitromethanquecksilber in Knallquecksilber und für andere Umsetzungen der Nitroverbindungen gemachte Annahme einer intramolekularen Oxydation fallen lässt, fällt einer der Hauptgründe hinweg, mit denen Nef (diese Berichte 29, 1221 ff.) für die Isonitrokörper die Formel II gegen die früher von Hantzsch und Schultze (diese Berichte 29, 2264) bevorzugte Formel I vertheidigt hat. Ich halte trotzdem die Nef'sche Formel für die bessere, so lange keine triftigeren Gründe als heute vorliegen, in der Salpetersäure oder den normalen Nitroverbindungen dreiwertigen Stickstoff mit der Bindung $\cdot\text{N}\begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ anzunehmen.

²⁾ V. Meyer und Locher, Ann. d. Chem. 180, 164.

³⁾ Vergl. auch Nef, ebenda 280, 290. ⁴⁾ Vergl. folgende Mittheilung.

⁵⁾ Lecco, diese Berichte 9, 705 [1876]; Schultze, ebenda 29, 2287 [1896]; Dunstan u. Goulding, Proc. Chem. Soc. 16, 174 [1900].

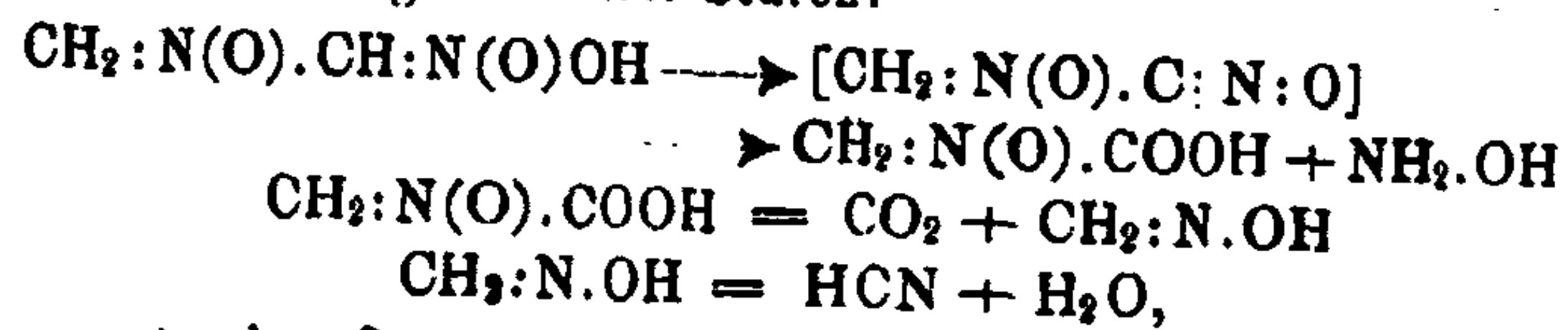
⁶⁾ Scholl, diese Berichte 29, 2418 [1896].

vorgeschlagen und glauben durch sie sowohl die Entstehung der Säure als auch ihre Spaltung durch Säuren oder Alkalien in Kohlendioxyd, Hydroxylamin und Blausäure erklären zu können. Ich halte es indessen für sehr unwahrscheinlich, dass eine Verbindung von der angegebenen Constitution unter diesen gelinden Bedingungen nur »mono-carbonidische« Spaltstücke liefern sollte, man hätte vielmehr Hydroxylaminesigsäure oder deren Umsetzungsproducte erwarten dürfen. Auch ihre Entstehung lässt sich mit dieser Formel nicht leicht vereinbaren. Die Methazonsäure bildet sich vielmehr, worauf sowohl die vorstehenden Erörterungen als auch ihre Eigenschaften und Reactionen hinweisen, auf folgende einfache Weise:

$$\text{CH}_2:\text{N}(\text{O})\text{OH} + \text{H}\text{CH}:\text{N}(\text{O})\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2:\text{N}(\text{O})\text{CH}:\text{N}(\text{O})\text{OH},$$

und wäre danach sowohl ihrer Bildung als ihrer Constitution nach ein Stickstoffanalogon der Acetessigsäure. Sie ist, wie schon Schultze¹⁾ gezeigt hat, als Säure einbasisch, aber sie wird sich, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt und isolirt, vermuthlich wie andere Nitrosäuren zu der neutralen Verbindung $\text{CH}_2:\text{N}(\text{O})\text{CH}_2\text{NO}_2$ isomerisiren.

Ihre Spaltung in Hydroxylamin, Kohlendioxyd und Blausäure vollzieht sich in folgenden drei Stufen:

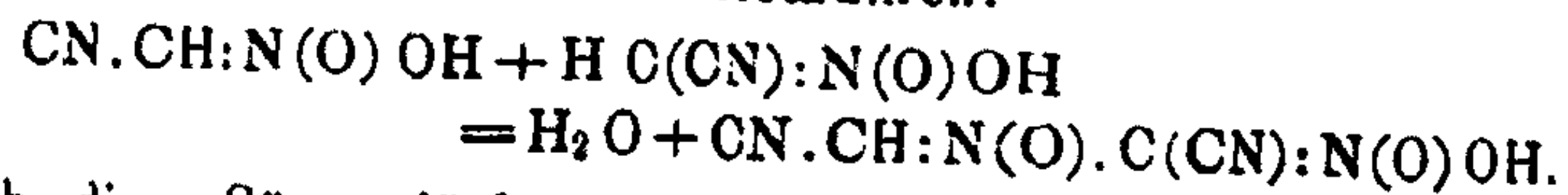


deren erste der Spaltung des Nitromethans in Ameisensäure und Hydroxylamin, die zweite der der Brenztraubensäure in Kohlendioxyd und Acetaldehyd entspricht, während der Zerfall des Formaldoxims in Blausäure und Wasser eine längst bekannte Thatsache ist²⁾.

Die

Cyanmethazonsäure,

besser als Dicyanmethazonsäure bezeichnet, ist als vollkommenes Analogon der Methazonsäure zu betrachten, und dementsprechend ihre Bildung aus Nitroacetonitril zu formuliren:



Auch diese Säure dürfte in freier Form, in der sie ein wasserunlösliches Oel darstellt, als echte Nitroverbindung $\text{CN}\text{CH}:\text{N}(\text{O})\text{C}(\text{CN})\text{NO}_2$ aufzufassen sein. Auch mit ihrer Spaltung durch concentrirte Salzsäure in Ammoniak, Hydroxylamin und Oxalsäure³⁾ lässt sich diese Formel leicht vereinbaren.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2289 [1896]: Dunstan und Goulding a. a. O.

²⁾ Scholl, diese Berichte 24, 577 [1891].

³⁾ Scholl, diese Berichte 29, 2419 [1896].

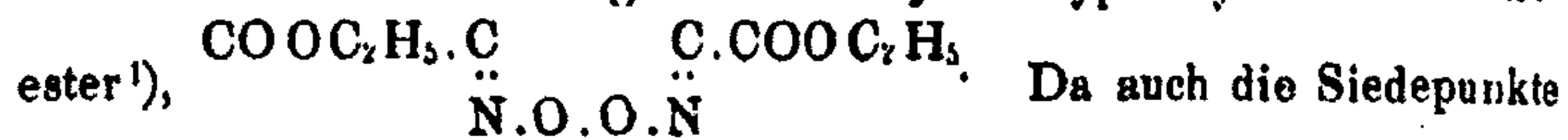
Methazonsäure und Cyanmethazonsäure haben sich durch einfache anhydrische Condensation gebildet. In dem in der folgenden Mittheilung beschriebenen

Bisanhydronitroessigester,

$C_8H_{10}O_6N_2$, vom Sdp. 157—159° (11 mm), der aus Bromessigester und Silbernitrit neben Oxalesternitroxid, $C_4H_5O_3N$, als zweites Condensationsproduct des Nitroessigesters entsteht, hat sich diese anhydrische Condensation zwischen zwei Molekeln doppelt vollzogen:

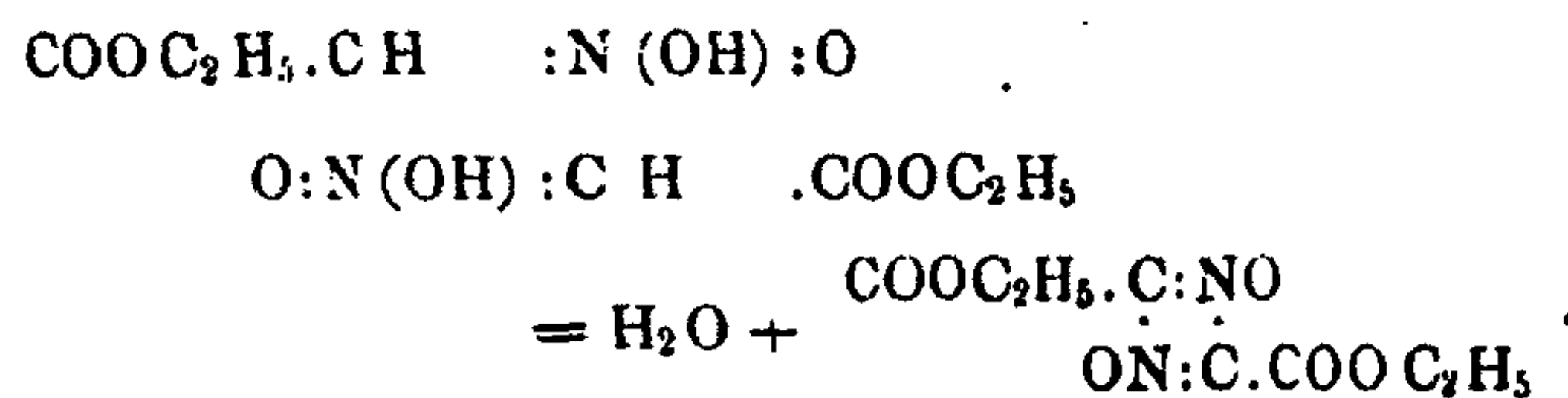


Da sich die Verbindung zu Glykocoll reduciren lässt, kann an ihrer Zugehörigkeit zum Nitroessigester kein Zweifel bestehen. Sie hat die nämliche Zusammensetzung wie der Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester¹⁾,



beider übereinstimmen, lag anfänglich die Vermuthung nahe, dass es sich hier um identische Producte handle. Diese Möglichkeit ist aber dadurch völlig ausgeschlossen, dass sich der Glyoximhyperoxyddicarbonsäureester nicht zu Glykocoll reduciren lässt, dass er mit Natron und Ammoniak Additionsproducte liefert, aus denen durch Säuren der Ester zurückgewonnen wird, und dass er bei Verseifungsversuchen vollständig in Kohlensäure und Blausäure zerfällt, während der Bisanhydronitroessigester sich mit Ammoniak in ein Dicarbonsäureamid, $C_4H_4O_4N_2$, verwandelt, durch Kali schon bei 0° leicht verseift wird und dabei in ein explosives Salz $C_4O_6N_2K_2 \cdot 3 H_2O$ übergeht, aus dem beim Ansäuern die freie, höchst explosive Säure $C_4H_2O_6N_2$ entsteht.

Die genannten Reactionen stellen es ferner ausser Zweifel, dass im Bisanhydronitroessigester die Carboxäthylgruppen des Nitroessigesters noch erhalten sind. Die Wasserabspaltung kann sich in Folge dessen, was ja schon aus Analogiegründen zu schliessen ist, nur innerhalb der Nitromethylen- bzw. isomerisirten Nitromethylengruppen vollzogen haben, in derselben Weise wie bei der Bildung von Methazonsäure und Dicyanmethazonsäure, und zwar unter Herstellung eines ringförmigen Gebildes:

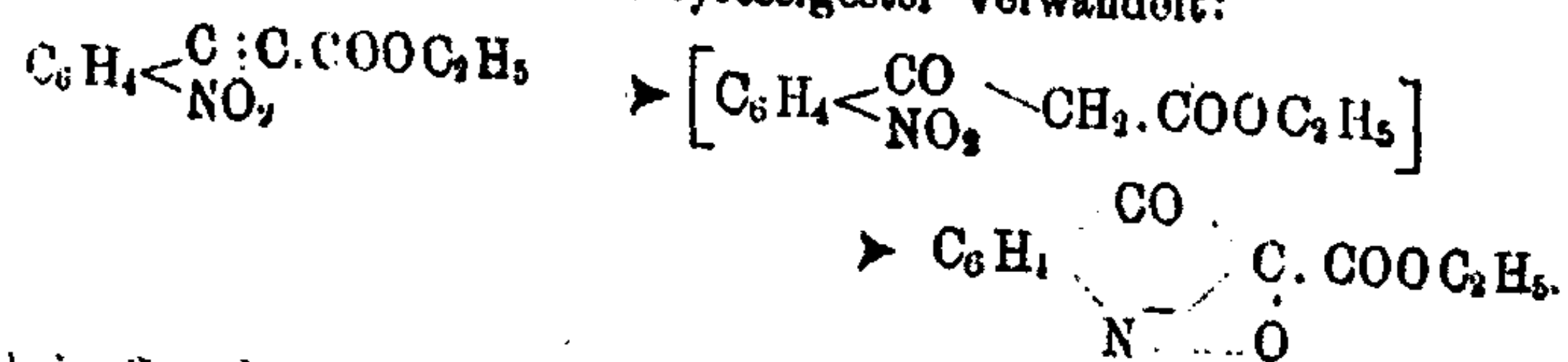


¹⁾ Pröpper, Ann. d. Chem. 222, 46; Cramer, diese Berichte 25, 716 [1892]; Beckh, diese Berichte 30, 155 [1897].

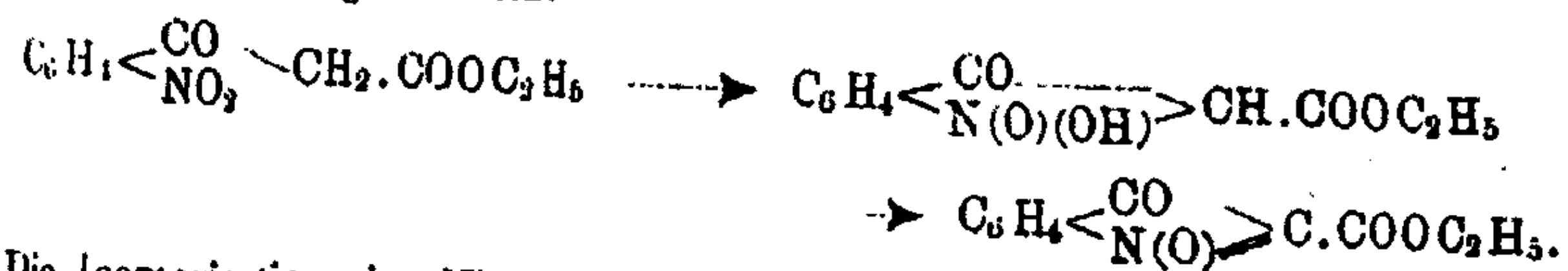
Die neue Verbindung, nach ihrer Entstehung ein Bisanhydronitro-essigester, ist ihrer Constitution nach als Dicyanoxyddicarbonsäureester zu bezeichnen.

Bei der reichen Literatur über die Klasse der aliphatischen Nitroverbindungen ist es auffallend, dass über, den hier beschriebenen, ähnliche Condensationsproducte meines Wissens bisher nichts weiter bekannt geworden ist. Nach verschiedenen zerstreuten Notizen¹⁾ ist es indessen wahrscheinlich, dass solche wiederholt erhalten, aber nicht isolirt und untersucht worden sind.

¹⁾ Brunner, diese Berichte 9, 1744 [1876]; Hantzsch u. Schultze diese Berichte 20, 2254 [1896]; Lucas, diese Berichte 32, 604 [1899]; Hantzsch u. Veit, diese Berichte 32, 621 [1899] ff. In der aromatischen Reihe sind Beobachtungen in ähnlicher Richtung wiederholt gemacht worden. Eines der ältesten Beispiele dieser Art ist die von v. Baeyer, diese Berichte 14, 1741 [1881] beobachtete Bildung von Isatogensäureester aus *o*-Nitrophenylpropionsäureester durch concentrirte Schwefelsäure, wobei sich Letzterer wahrscheinlich zunächst in *o*-Nitrobenzoylessigester verwandelt:



Da kein Grund vorliegt, für den inneren Verlauf dieser Reaction eine andere Annahme zu machen wie bei den Fettsubstanzen, so dürfte er durch folgende Formeln wiederzugeben sein:



Die Isomerisation der Nitro- zur Isonitro-Verbindung kann in diesem Falle, wie überhaupt bei tert. Nitrokörpern, nur unter Herstellung einer Bindung zwischen dem Stickstoff- und einem vorher nicht direct mit diesem verbundenen Kohlenstoff-Atome erfolgen. Diese Darstellung des Reactionsverlaufes ist einfacher und durchsichtiger als die Annahme von Reissert (Geschichte und Systematik der Indigosynthesen Seite 20), welche die vermuthete Zwischenbildung eines Hydroxylaminbenzoyloxaesters, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \text{NH} \text{---} \text{OH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$, zu Hilfe nimmt.

189. Roland Scholl und Alwin Schöfer: Ueber die Einwirkung von Bromessigester auf Silbernitrit.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. März 1901.)

Es sind 20 Jahre her, seitdem, nach wiederholten vergeblichen Versuchen von anderer Seite¹⁾, Forcrand²⁾ den Nitroessigester als Einwirkungsproduct von Bromessigester auf Silbernitrit erhalten haben will und als eine Flüssigkeit mit dem auffallend tiefen Siedepunkte 151—152° beschrieben hat, die sich durch Zinn und Salzsäure zu Glykocoll reduciren lasse.

Wenn man den Siedepunkt des Nitroessigesters aus dem des Nitromethans oder des Bromessigesters ableitet, indem man der Berechnung im ersten Falle den aus einem Vergleich der Halogenmethyle mit den Halogenessigestern für den Eintritt von Carboxäthyl gefundenen mittleren Siedepunktszuwachs zu Grunde legt, im zweiten Falle den Siedepunktszuwachs, der sich aus dem Vergleich der Brom- mit den Nitro-Alkylen für den Eintritt von Nitro an Stelle von Brom ergibt, dann findet man ihn um 50—100° höher als er von Forcrand angegeben worden ist. Diese Erwägungen liessen uns die Annahme von Forcrand, dass er Nitroessigester in den Händen gehabt habe, zweifelhaft erscheinen und haben uns, neben anderen Gründen, zur Ausführung der im Folgenden mitgetheilten Versuche veranlasst.

Vor Kurzem ist es Bouveault und Wahl³⁾ gelungen, den echten Nitroessigester aus α -Nitrodimethylacrylsäureester und Ammoniak als ein Oel vom Sdp. 105—107° (bei 25 mm) darzustellen. Da die Geannten in Folge der Verschiedenheit ihres Esters von dem Forcrand'schen Producte eine Nachprüfung der Angaben Forcrand's in Aussicht gestellt haben, glauben wir mit der Mittheilung unserer Versuche nicht zögern zu sollen.

Wir haben Bromessigester mit Silbernitrit sowohl unter den von Forcrand und von Steiner⁴⁾ gewählten Bedingungen, als auch bei der Mindesttemperatur, bei welcher die beiden Substanzen auf einander zu wirken beginnen, zur Reaction gebracht, aber in keinem Falle Nitroessigester erhalten, dagegen unter anderem zwei bisher unbekannte

¹⁾ Steiner, diese Berichte 5, 383 [1872]; V. Meyer und Rilliet, diese Berichte 5, 1030 [1872]; Kolbe, Journ. für prakt. Chem. (2) 5, 472 [1872]; Lewkowitsch, Journ. für prakt. Chem. 20, 163 [1879]; auch Ann. d. Chem. 171, 45 [1874].

²⁾ Bull. soc. chim. 31, 536 [1880]; Journ. für prakt. Chem. 19, 487 [1879].

³⁾ Compt. rend. 131, 748 [1900]. ⁴⁾ Diese Berichte 15, 1605 [1882].

Verbindungen aufgefunden, das Oxalesternitrioxyd, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{N}:\text{O}$, und den Dicyanoxyddicarbonsäureester, $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, welche bei der Reduction beide Glykocoll liefern¹⁾, und halten es für möglich, dass diese im Rohproducte enthaltenen Körper auch für Forcrand die Quelle des — nach ihm der Reduction des Nitroessigesters entstammenden — Glykocolls gewesen sind.

Wir haben im Gauzen 1275 g Bromessigester mit 1815 g Silbernitrit zur Reaction gebracht, in den meisten Fällen unter Verwendung von Aethylalkohol als Verdünnungsmittel, und dabei die folgenden 8 Verbindungen aufgefunden, von welchen die unter 5, 6 und 7 angeführten, was ihre Constitution oder Entstehung anlangt, schon in der vorhergehenden Mittheilung besprochen worden sind.

1. Glykolsäureäthylester, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	163.0 g ²⁾
2. Aethylglykolsäureäthylester, $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	9.5 g ²⁾
3. Glykolsäureesternitrit, $\text{CH}_2 \cdot (\text{O} \cdot \text{NO}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ }	} zus. 30.0 g
4. Glykolsäureesternitrat, $\text{CH}_2 \cdot (\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ }	
5. Oxalsäurediäthylester	197.0 g
6. Oxalesternitrioxyd, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N} = \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{N}:\text{O}$	1.0 g
7. Dicyanoxyddicarbonsäureester (Bisanhydronitroessigester) $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{N}:\text{O}$	28.0 g
	$\text{O}:\text{N}:\text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$
8. Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N} = \text{C}_3\text{O}_2\text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$	10.0 g ²⁾

Im Einzelnen haben wir folgenden Weg eingeschlagen. Durch Vorversuche hatten wir festgestellt, dass bei Anwendung molekularer Mengen selbst nach dem völligen Verschwinden des Silbernitrits stets noch eine erhebliche Menge Bromessigester unverändert war, der selbst nach viermaligem Durchfractioniren des erhaltenen Rohöls im Vacuum der Fraction, die nach Forcrand und Steiner den Nitroessigester hätte enthalten sollen, in solcher Menge beigemischt war, dass wir bei ihrer Analyse einen Gehalt von 32.85 pCt. Brom constatirten. Das Silbernitrit musste daher ausser zum Herausnehmen des Broms noch in anderer Weise in Reaction getreten sein, worauf schon die starke Entwicklung von Stickoxyd hindeutete, und wir nehmen, entsprechend den Erörterungen der vorhergehenden Mittheilung an, dass es zur Isomerisation des Nitroessigesters zum Isonitrosilbersalze mit verwendet worden ist. Es sei aber auch darauf hingewiesen, dass Silbernitrit bei 140° in Silber, Silbernitrat, Stickstoffdioxyd und Stickstofftrioxyd verwandelt wird³⁾. Nach

¹⁾ Was wir bei der ersten nur in Folge von Substanzmangel nicht durch den Versuch bestätigt haben.

²⁾ Gesamtmenge mit Einrechnung der Nebenfractionen.

³⁾ Lang, Sv. Vetensk. Akad. Handl. 1860.

Divers¹⁾ beginnt es in feuchtem Zustande schon bei 98°, sich zu zersetzen; nach unseren eigenen Beobachtungen ist bei mehrstündigem Erhitzen die Zersetzung auch in trockenem Zustande schon unter 100° zu bemerken. Wir haben deshalb in der Folge stets einen Ueberschuss von Silbernitrit angewendet.

Bei dem ersten, in grösserem Maassstabe angestellten Versuche machten wir ferner die Beobachtung, dass selbst bei der Mindesttemperatur von 80°, bei welcher Bromessigester und Silbernitrit in merkbarer Weise auf einander zu wirken beginnen, nach etwa halbstündigem Erhitzen plötzlich eine so heftige, von starker Wärme- und Gas-Entwicklung (Stickstoffoxyde) begleitete Reaction eintrat, dass wir bei allen späteren Versuchen absoluten Aethylalkohol²⁾ als Verdünnungsmittel verwendet haben.

Wir haben also beispielsweise 394 g Bromessigester — es wurden nur die aus einem Kahlbaum'schen Präparate nach dreimaligem Durchfractioniren abgeschiedenen Antheile vom Sdp. 156—158° verwendet — mit 544 g getrockneten Silbernitrits (1 Mol. = 363 g) und 400 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis (nach 6 Stdn.) kein Silbernitrit mehr nachweisbar war, hierauf in einer kleinen Probe des Filtrats das Brom bestimmt, daraus die Gesamtmenge des noch vorhandenen Bromesters berechnet, was 25 g ergab, und nun nach Zusatz von 50 g frischem Silbernitrit abermals zum Sieden erhitzt. Nach 4½ Stdn. wurde die Lösung nunmehr bromfrei gefunden, wieder filtrirt und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt.

Auf diesen und parallelen Wegen, wobei bei ungefähr gleichbleibender Gesamtmenge lediglich die am Anfange zugesetzte Menge Silbernitrits geringer war, als in dem vorstehenden Beispiele, haben wir, wie schon erwähnt, 1275 g Bromessigester mit 1815 g Silbernitrit zur Umsetzung gebracht, die vom Alkohol befreiten und vereinigten Rohöle, einschliesslich der ohne Anwendung von Alkohol erhaltenen, der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen und durch 8—13-maliges Fractioniren folgende 6 Hauptfractionen daraus abgeschieden.

1. Sdp. 56—58° (13 mm) 92 g (Sdp. 54—60° 123 g).
2. „ 67—69° „ 23 g (Sdp. 62—75° 80 g).
3. „ 80—85° (14 mm) 197 g.

¹⁾ Journ. chem. Soc. [2], 9, 85.

²⁾ Spätere Beobachtungen haben den Aethylalkohol nicht als geeignetes Verdünnungsmittel erscheinen lassen, und es dürfte sich empfehlen, ihn bei event. Wiederholung unserer Versuche durch Benzol zu ersetzen. Vgl. auch Lucas, diese Berichte 32, 602 [1899].

4. Schmp. 111–111,5° 1 g (aus den öligen Destillaten vom Sdp. 125–175° [14 mm] krystallinisch ausgeschieden).
 5. Sdp. 157–159° (11 mm) 28 g.
 6. » 188–190° » 4 g (Sdp. 188–196° 10 g).

1. Fraction vom Sdp. 56–58° (13 mm, Badtemp. 66–75°).

Gemisch von Glykolsäureester und Aethylglykolsäureester.

Dieses Oel ist so gut wie stickstofffrei (Gef. N 0.75 pCt.), stellt aber, wie die weitere Analyse zeigt, keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch verschiedener Ester vor. Da eine weitere Trennung durch fractionirte Destillation nicht erreichbar war, wurde das Product in die leicht trennbaren Säureamide übergeführt. 20 g wurden unter Kühlung mit Brunnenwasser mit concentrirtem Ammoniak bis zur Lösung durchgeschüttelt, und die in dieser Lösung enthaltenen Säureamide durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von einander getrennt. Das ätherlösliche (1.2 g) krystallisirte aus tiefsiedendem Ligroin in kleinen Nadeln vom Schmp. 80° und war Aethylglykolsäureamid, $\text{CH}_2(\text{O C}_2\text{H}_5)\text{CO.NH}_2$, dessen Schmelzpunkt nach Heintz¹⁾ unter 100° liegen soll.

0.1144 g Sbst.: 0.1943 g CO_2 , 0.0872 g H_2O . — 0.1178 g Sbst.: 14.2 ccm N (13°, 759 mm).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 46.60, H 8.73, N 13.59.
 Gef. » 46.32, » 8.47, » 14.28.

Das in Aether unlösliche Amid schoss beim Eindampfen der wässrigen Lösung in beträchtlicher Menge in diamantglänzenden Krystallen von grosser Härte an, leicht übersättigte Lösungen bildend, und zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 115°. Er wurde mit Glykolsäureamid, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO.NH}_2$ identificirt, das nach Heintz²⁾ gegen 120° schmelzen soll.

0.1168 g Sbst.: 0.1866 g CO_2 , 0.0725 g H_2O . — 0.1185 g Sbst.: 19.7 ccm N (17°, 746 mm).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 32.00, H 6.73, N 18.67.
 Gef. » 31.88, » 6.89, » 18.93.

Durch Verseifen des Estergemisches mit alkoholischem Kali und Versetzen der neutralisirten und vom Alkohol befreiten Lösung mit Chlorcalcium haben wir Calciumglykolat, $[\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}]_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, erhalten. Für die Analyse wurde dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

0.2798 g Sbst.: 0.0825 g H_2O (140°), 0.0583 g CaO .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 27.48, Ca 15.26.
 Gef. » 29.48, » 14.88.

Die Fraction vom Sdp. 56–58° (13 mm) besteht demnach im Wesentlichen aus Glykolsäureester mit einer kleinen Beimengung

¹⁾ Ann. d. Chem. 129, 42.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 1861, 446.

von Aethylglykolsäureäthylester, Letzterer offenbar entstanden durch Einwirkung des Aethylalkohols auf den Bromessigester. Auf die leichte Trennbarkeit der beiden auf Grund der Löslichkeit des Glykolsäureesters in Wasser sind wir erst später aufmerksam geworden.

2. Fraction vom Sdp. 67–69° (13 mm, Badtemp. 90–92°).

Gemisch von Glykolsäureester mit Glykolsäureesternitrit, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{NO}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ und Glykolsäureesternitrat, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Wir vermutheten zunächst in diesem Oele, dessen Dämpfe explosiv sind, den Nitroessigester. Die Analyse ergab indessen einen für diese Annahme viel zu niedrigen Stickstoffgehalt (gef. 4.57 und 4.61 pCt.), und wir fanden bald, dass in dem Oel eine grosse Menge Glykolsäureester enthalten war, der ihm durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser vollständig entzogen werden konnte. Der ungelöst gebliebene Anteil wurde zweimal im Vacuum fractionirt und 19 g einer fast constant bei 77° (12 mm) siedenden Flüssigkeit erhalten.

0.1166 g Sbst.: 0.1437 g CO_2 , 0.0517 g H_2O . — 0.1122 g Sbst.: 0.1392 g CO_2 , 0.0479 g H_2O . — 0.1173 g Sbst.: 8.8 ccm N (15°, 770 mm).

Kryoskop. Mol.-Gew. 0.0744 g Sbst. in 16.19 g Benzol: 0.162° Depr. — 0.3143 g Sbst. in 16.19 g Benzol: 0.856° Depr.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$.	Bar.	C 32.21,	H 4.69,	N 9.39,	Mol.-Gew. 149.
$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$.	»	» 36.09,	» 5.20,	» 10.52,	» 133.
	Gef.	» 32.62,	» 4.93,	» 8.93,	» 141.
	»	» 33.84,	» 4.74,	—	» 137.

Die gefundenen Werthe liegen zwischen den für die Formeln $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$ des Glykolsäureesternitrates, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, und $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ des Glykolsäureesternitrits, $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{NO}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, oder des Nitroessigesters berechneten, näher der unteren Grenze. Versuche, durch Ammoniak eine Trennung in Säureamide herbeizuführen, blieben erfolglos. Das Oel löste sich in verdünntem Ammoniak bei kurzem Schütteln unter Rothfärbung, die allmählich in ein tiefes Violettroth überging, vollständig auf, in concentrirtem Ammoniak unter Abscheidung kleiner Mengen von Oxamid. Bei Zusatz von Benzylamin zu einer absolut ätherischen Lösung des Oels entstand sofort ein krystallinischer Niederschlag, bestehend aus einem Gemisch von Benzylamin-nitrat mit dem zuerst von Curtius¹⁾ dargestellten Benzylamin-nitrit, dessen Eigenschaften (Entwickeln von Stickstoff beim Erhitzen, sowie natürlich von salpetriger Säure mit Mineralsäuren) wir auch an unserem Salzgemische feststellen konnten.

¹⁾ Diese Berichte 17, 958 [1884].

0.1167 g Sbst.: 0.2251 g CO₂, 0.0671 g H₂O. — 0.1745 g Sbst.: 26.5 ccm N (17°, 764 mm).

C₇H₁₀O₃N₂. Ber. C 49.40, H 5.90, N 16.50.

C₇H₁₀O₃N₂. » » 54.50, » 6.50, » 18.20.

Gef. » 52.61, » 6.38, » 17.77.

Wir haben weiterhin einen Theil des Oeles durch Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift, als Verseifungsproduct aber nur Oxalsäure, und nicht, wie erwartet, Glykolsäure erhalten, deren Calciumsalz sich in dem heissen Filtrate vom Calciumoxalat hätte finden müssen. Ein mit wässrigem Kali angestellter Versuch hat dasselbe Resultat ergeben. Auch Lewkowitzsch hat aus dem Einwirkungsproducte von Jodessigester auf Silbernitrit, obwohl es nach seinem Verhalten im Wesentlichen aus Glykolsäureesternitrit bestand, durch Verseifen mit Kali keine Glykolsäure gewinnen können¹⁾.

Das Ergebniss dieses Versuches scheint dem von uns aus dem Versuche mit Benzylamin gezogenen Schlusse, dass das Oel ein Gemisch von Glykolsäureesternitrat und wenig Glykolsäureesternitrit sei, zu widersprechen. Aber auch Nitroglycerin wird bekanntlich durch alkoholisches Kali nicht in normaler Weise zu Glycerin und Salpeter, sondern zu Ameisensäure und Essigsäure verseift, während gleichzeitig ein Theil des Salpeters in Kaliumnitrit übergeht²⁾. Immerhin war durch diese Versuche die Möglichkeit, dass unser Oel eine kleine Menge Nitroessigester enthalte, noch nicht ausgeschlossen. Wir haben deshalb versucht, aus dem Estergemische nach dem von Forcrand für seinen »Nitroessigester« benutzten Verfahren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure Glykocoll zu gewinnen, statt dessen aber nur Ammoniak erhalten.

Nach alledem scheint es uns zum wenigsten unwahrscheinlich, dass in dieser Fraction Nitroessigester enthalten sei. Für die Annahme, dass sie der Hauptsache nach aus Glykolsäureesternitrat mit einer Beimengung von Glykolsäureesternitrit bestehe, spricht auch der Siedepunkt bei gewöhnlichem Drucke, den wir bei 175 - 180° (762 mm) fanden, während der des reinen Glykolsäureesternitrats bei 180 - 182° (752 mm) liegt³⁾; reines Glykolsäureesternitrit ist noch nicht bekannt. Die Bildung von Glykolsäureesternitrat aus Bromessigester und Silbernitrit ist auf den erwähnten Zerfall des Silbernitrits beim Erhitzen in Silber, Stickstoffoxyde und Silbernitrat zurückzuführen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 20, 165.

²⁾ Hay, Monit. Scient. (3) 15, 424 [1885]; vgl. auch Nef, Ann. d. Chem. 298, 305.

³⁾ Henry, Ann. de chimie et de physique [4] 28, 424.

3. Fraction vom Sdp. 80—85° (14 mm, Badtemp. 98—109°).
Oxalsäurediäthylester.

Diese Fraction kann nach den Angaben von Steiner¹⁾ nichts anderes als Oxalsäurediäthylester enthalten. Der Siedepunkt des Letzteren ist von Kahlbaum²⁾ zu 97° bei 20.52 mm bestimmt worden. Unser Ester lieferte selbst mit stark verdünntem Ammoniak solort einen in Wasser und Aether unlöslichen Niederschlag von Oxamid.

4. Fraction vom Schmp. 111—111.5° (1 g).

Oxalesternitriloxyd, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{N}:\text{O}$.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Benzol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 111—111.5°. Sie löst sich leicht in Eisessig, Aether und Chloroform, schwer in Wasser und Alkohol und ist fast unlöslich in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

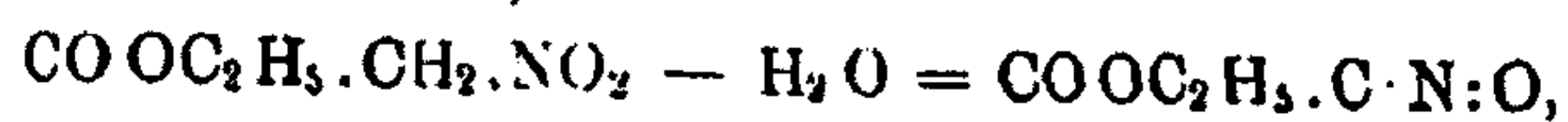
0.1090 g Sbst.: 0.1667 g CO_2 , 0.0441 g H_2O . — 0.1806 g Sbst.: 0.1985 g CO_2 , 0.0531 g H_2O . — 0.1561 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 760 mm). — 0.1134 g Sbst.: 11.4 ccm N (11°, 762 mm).

Kryoskop. Mol.-Gew. 0.1075 g Sbst. in 18.28 g Eisessig: 0.226° Depr.
» 0.2198 g » » 18.28 g » 0.481° »
» 0.0837 g » » 19.32 g » 0.140° »

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$.

Ber. C 41.74, H 4.35, N 12.17, Mol.-Gew. 115.
Gef. » 41.55, 41.43, » 4.47, 4.49, » 12.21, 12.02, » 101, 97.5, 117.

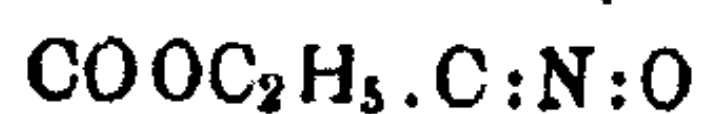
Betrachtungen über die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung, die durch Abspaltung einer Molekel Wasser aus einer Molekel Nitroessigester entstanden,



und als Oxalesternitriloxyd zu bezeichnen ist, finden sich in der vorhergehenden Mittheilung. Zur weiteren Untersuchung reichte das vorhandene Material nicht aus.

5. Fraction vom Sdp. 157—159° (11 mm, Badtemp. 172—180°).

Dicyanoxyldicarbonsäureester (Bisanhydronitroessigester).



Dieses Oel von schwachem, angenehmem Geruche und etwa der Consistenz des Glycerins siedet zum weitaus grössten Theile bei 158° (corr. 160° bei 11 mm); in kleiner Menge destillirt es auch bei gewöhnlichem Drucke mit nur geringer Zersetzung bei 233—234° (uncorr.).

¹⁾ Diese Berichte 15, 1605 (1882).

²⁾ «Siedetemperatur und Druck» Seite 91.

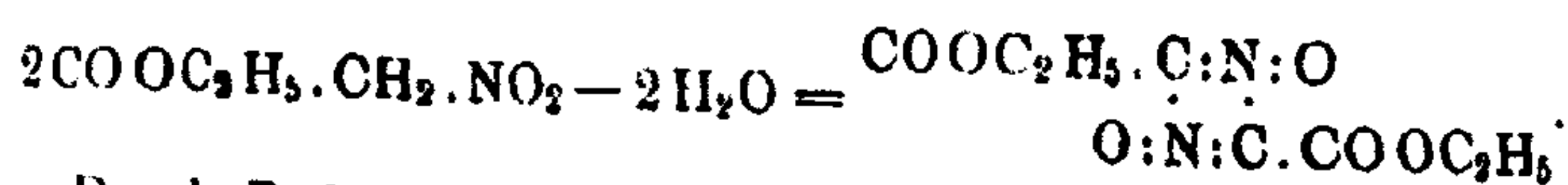
0.1197 g Sbst.: 0.1861 g CO₂, 0.0487 g H₂O. — 0.1461 g Sbst.: 0.2287 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.2059 g Sbst.: 21.8 ccm N (16°, 766 mm). — 0.1897 g Sbst.: 14.4 ccm N (15°, 764 mm).

Kryoskop. Mol.-Gew. 0.1134 g Sbst. in 14.14 g Eisessig: 0.128° Depr.
 » 0.2855 g » » 14.14 g » 0.277° »

C₈H₁₀O₆N₂.

Ber. C 41.74, H 4.85, N 12.17, Mol.-Gew. 230.
 Gef. » 42.40, 41.76, » 4.52, 4.66, » 12.15, 12.08 » 244, 234.

Es ist dem Oxalesternitriloxyd, C₄H₅O₃N, polymer und nach den Darlegungen der vorhergehenden Mittheilung aufzufassen als Dicyanoxyddicarbonsäureester (Bisanhydronitroessigester), hervorgegangen aus 2 Mol. Nitroessigester durch Abspaltung zweier Mol. Wasser.



Durch Reduction wird der Ester in Glykocoll verwandelt. 2 g wurden mit überschüssigem Zinn versetzt und am Rückflusskühler langsam concentrirte Salzsäure hinzugefügt, sodass nach etwa 1 Stde. alles in Lösung gegangen war. Die durch Schwefelwasserstoff entzinte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war, die Salzmasse mit wenig Wasser aufgenommen und daraus das Glykocoll nach dem Vorgange von Curtius¹⁾ durch wiederholtes Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd in Form seines Silbersalzes abgeschieden. Dieses wurde für die Analyse bei 70° getrocknet.

0.0964 g Sbst.: 6.2 ccm N (16°, 760 mm). — 0.1320 g Sbst.: 0.0786 g Ag.
 C₂H₄O₂NAg²⁾. Ber. N 7.69, Ag 59.34.
 Gef. » 7.49, » 59.54.

Dicyanoxyddicarbonsaures (Bisanhydronitroessigsaures) Kalium,
 (CNO)₂(COOK)₂·3 H₂O.

Der Dicyanoxyddicarbonsäureester wird schon durch wässriges Kali leicht verseift. Fügt man einen Tropfen davon zu kalter, concentrirter Kalilauge, so scheidet sich fast sofort das Kaliumsalz der Säure in Krystallnadelchen aus, verwandelt sich aber, falls man nicht für gute Kühlung sorgt, unter starker Wärme- und Gas-Entwicklung in körniges Kaliumoxalat. Dieselbe Zersetzung erfolgt allmählig beim Stehen seiner kalten wässrigen Lösung, namentlich im directen Sonnenlichte.

Es empfiehlt sich, die Verseifung mit kleinen Antheilen durchzuführen. Der Ester wurde tropfenweise zu 2—3 ccm concentrirter

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 26, 167.

²⁾ Forcrand hat in dem aus »Nitroessigester« gewonnenen Glykocoll-silber 1 Mol. Krystallwasser gefunden. Journ. für prakt. Chem. 19, 487.

Kalilauge unter guter Eiskühlung und beständigem Schütteln so lange hinzugefügt, bis ein Krystallbrei entstanden war, ohne dass die Flüssigkeit eine dunklere als wein- bis orange-gelbe Farbe angenommen hatte, das Salz auf einem gehärteten Filter abgesaugt und mit Methylalkohol nachgewaschen. Es bildet in Wasser leicht, in concentrirter Kalilauge schwer, in organischen Mitteln unlösliche Nadeln und explodirt bei 92°, weshalb bei der Reinigung jede Wärmezufuhr vermieden werden muss. Wir haben es durch wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Wiederausfällen durch Alkohol völlig rein erhalten.

0.1109 g Sbst.: 0.0643 g CO₂, 0.0198 g H₂O. — 0.1096 g Sbst.: 0.0638 g K₂SO₄.

C₄O₆N₂K₂ · 3H₂O. Ber. C 15.79, H 1.97, K 25.79.
Gef. » 15.81, » 1.99, » 26.09.

Dicyanoxyddicarbonensäure (Bisanhydronitroessigsäure),
(CNO)₂(COOH)₂.

Wird das Kaliumsalz mit wenig mässig verdünnter Salzsäure übergossen, so verwandelt es sich sofort in Krystallnadeln der freien Dicyanoxyddicarbonensäure. Eine weitere, aber unreinere, geringe Menge kann durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether gewonnen werden. Sie wird durch Lösen in wenig Alkohol und Wiederausfällen mit Aether gereinigt, ist ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Chloroform und wird bei längerem Aufbewahren unter Braunfärbung langsam zersetzt. Bei 70° explodirt sie mit ausserordentlicher Heftigkeit unter bläulicher Feuererscheinung, ebenso beim Reiben mit dem Platinspatel auf einer rauhen, harten Unterlage.

0.1182 g Sbst.: 15.6 ccm N (16°, 758 mm). — 0.0968 g Sbst.: 13.0 ccm N (16°, 758 mm).

C₄H₂O₆N₂. Ber. N 16.09. Gef. N 15.35, 15.62.

Es ist uns leider nicht möglich gewesen, mit dieser interessanten Säure weitere Versuche anzustellen, da der grösste Theil des Esters für die folgenden Versuche verbraucht war, bevor wir die Bedingungen für die Verseifung aufgefunden hatten. Wir hätten namentlich gerne nach Beziehungen der Dicyanoxyddicarbonensäure mit der Knallsäure gefahndet, da wir es für möglich halten, dass sie sich unter geeigneten Bedingungen durch Abspaltung von Kohlendioxyd in Fulminate verwandeln lässt.

Dicyanoxyddicarbonensäureamid, (CNO)₂(CONH₂)₂.

Wird der Ester mit drei Raumtheilen concentrirten Ammoniaks unter Vermeidung von Temperaturerhöhung einige Minuten kräftig durchgeschüttelt, so scheidet sich das Säureamid als weisses

Pulver ab, während sich die Flüssigkeit orangeroth, bei längerem Stehen violetteroth färbt. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln selbst beim Erwärmen sehr schwer bis fast unlöslich und wird am besten durch Umlösen aus viel heissem Wasser gereinigt, wobei es sich in schneeflockenartigen Krystallaggregaten ausscheidet. Bei 120–121° zersetzt es sich unter stürmischer Gasentwicklung zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelblichen Masse (Oxamid?) erstarrt.

0.1201 g Sbst.: 0.1227 g CO₂, 0.0296 g H₂O. — 0.1096 g Sbst.: 0.1116 g CO₂, 0.0266 g H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 45,2 ccm N (22°, 770 mm). — 0.1228 g Sbst.: 85,0 ccm N (22°, 770 mm).

C₄H₄O₄N₄. Ber. C 27,90, H 2,33, N 32,56.
Gef. » 27,86, 27,77, » 2,74, 2,60, » 32,82, 32,72.

Methylamid, C₂N₂O₂(CO.NH.CH₃)₂,

wurde aus 20 Tropfen Ester und 4 g einer 33-procentigen, wässrigen Methylaminlösung dargestellt — Durchschütteln unter Kühlung bis zur Krystallausscheidung und Eindunsten. Krystallisirt aus wenig Alkohol in Nadeln vom Schmp. 162°.

0.1496 g Sbst.: 36,3 ccm N (15°, 752 mm).

C₆H₆O₄N₄. Ber. N 27,72. Gef. N 28,13.

Benzylamid, C₂N₂O₂(CO.NH.CH₂.C₆H₅)₂.

20 Tropfen Dicarbonsäureester, 3 ccm Wasser und 30 Tropfen Benzylamin geben beim Durchschütteln eine Lösung, aus der sich nach 12 Stunden eine gelbe, zähe Masse ausgeschieden hat. Bei Zusatz weniger Tropfen verdünnter Natronlauge und erneutem Durchschütteln sonderten sich unter gleichzeitigem Inlösungsgehen des harzigen Antheils feine Krystallnadeln ab, die, wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 174–175° zeigten. Sie sind schwer löslich in kaltem, etwas leichter löslich in heissem Alkohol, so gut wie unlöslich auch beim Erhitzen in Wasser, Aether und Ligroin.

0.1086 g Sbst.: 14,8 ccm N (15°, 752 mm).

C₁₈H₁₈O₄N₄. Ber. N 15,91. Gef. N 16,55.

Allylamid, C₂N₂O₂(CO.NH.C₃H₅)₂.

Scheidet sich aus der aus 20 Tropfen Ester, 2 ccm Wasser und 20 Tropfen Allylamin erhaltenen Lösung nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser im Verlaufe von 2–3 Stdn. als Krystallpulver vom Schmp. 95–97° ab.

0.0856 g Sbst.: 17 ccm N (16°, 742 mm).

C₁₀H₁₂O₄N₄. Ber. N 22,22. Gef. N 22,64.

Diäthylamid, C₂N₂O₂[CO.N(C₂H₅)₂]₂.

Die unter Kühlung bereitete Mischung von 20 Tropfen Ester mit 20 Tropfen Diäthylamin hinterliess beim Eindunsten Krystalle des

Diäthylamids, das aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln krystallisiert, die sich bei 167° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton, noch schwerer in Chloroform, Ligroin und Benzol.

0.1857 g Sbst.: 28.3 ccm N (15°, 756 mm).

$C_{12}H_{20}O_4N_4$. Ber. N 19.72. Gef. N 20.00.

6. Fraction vom Sdp. 188–190° (11 mm, Badtemp. 205–206°).

Verbindung $C_{12}H_{15}O_8N = C_3O_2N(COOC_2H_5)_3$.

Diese hochsiedende Verbindung bildet ein gelbliches Oel von schwachem, angenehmem Geruch.

0.1224 g Sbst.: 0.2139 g CO_2 , 0.0589 g H_2O . — 0.1491 g Sbst.: 0.2605 g CO_2 , 0.0701 g H_2O . — 0.1201 g Sbst.: 5.3 ccm N (17°, 760 mm). — 0.1023 g Sbst.: 4.2 ccm N (17°, 756 mm).

Kryoskop. Mol.-Gew. 0.1419 g Sbst. in 17.76 g Eisessig: 0.110° Depr.

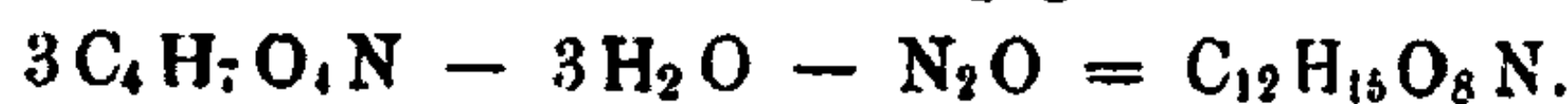
» 0.2764 g » » 17.76 g » 0.204° »

$C_{12}H_{15}O_8N$.

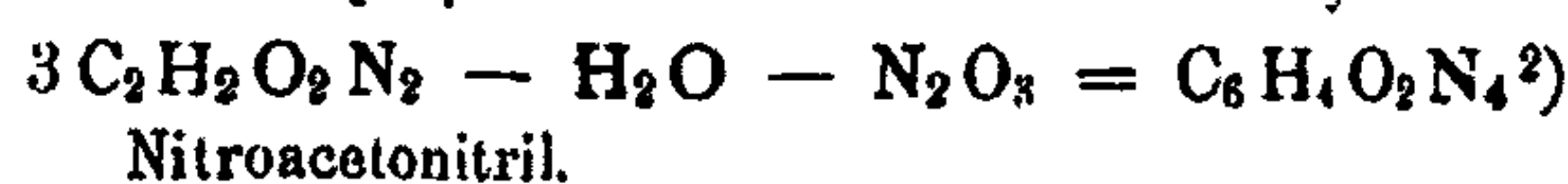
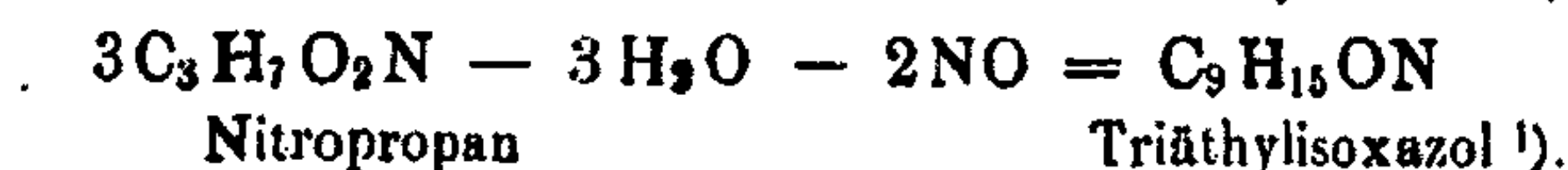
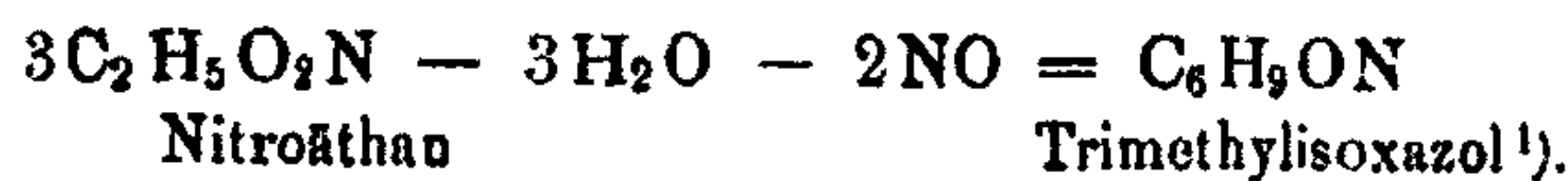
Ber. C 47.84, H 4.98, N 4.65, Mol.-Gew. 301.

Gef. » 47.66, 47.66, » 5.35, 5.22, » 5.12, 4.73, » 288, 297.

Die einfachste Annahme für ihre Entstehung ist, dass sie sich aus Nitroessigester nach folgender Gleichung gebildet habe:



Dadurch wird sie einigen anderen Körpern beigesellt, die sich gleichfalls durch Freiwerden von Stickstoffoxyden aus Nitroverbindungen gebildet haben, ihr also offenbar im Bildungsmechanismus nahestehen:



Sie lässt sich nicht, wie der Dicyanoxyddicarbonsäureester, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Glykocoll verwandeln. Statt dessen erhält man Ammoniak und Oxalsäure (keine Glykolsäure) und zwar die Oxalsäure lediglich als Einwirkungsproduct der heissen, concentrirten Salzsäure, wovon wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugten.

Wird das Oel mit concentrirtem Ammoniak durchgeschüttelt, so verwandelt es sich in ein in allen gebräuchlichen Mitteln auch in der Hitze so gut wie unlösliches weisses Pulver.

¹⁾ Dunstan und Goulding, Journ. Chem. Soc. 59, 410 (1891).

²⁾ Scholl, diese Berichte 29, 2421 [1896].

0.1156 g Sbst.: 0.1326 g CO₂, 0.0390 g H₂O. — 0.1295 g Sbst.: 32 ccm N (17°, 750 mm).

C₆H₆O₅N₄ (Triamid). Ber. C 33.64, H 2.80, N 26.17.

C₂H₄O₃N₂ (Oxamid). » » 27.27, » 4.54, » 31.81.

Gef. » 31.28, » 3.75, » 28.29.

Die gefundenen Werthe stimmen mit den für ein Triamid C₆H₆O₅N₄ berechneten, welches wir unter der Voraussetzung, dass die Verbindung C₁₂H₁₃O₈N ein Tricarbonsäureester sei, erwartet hatten, schlecht überein. Beim Erhitzen sublimirt das Product z. Th. unzersetzt, als ob ihm eine kleine Menge Oxamid beigemischt wäre, auch wird daraus beim Erhitzen mit 40-procentiger Natronlauge eine kleine Menge Oxalsäure gebildet. Durch die Annahme, dass in dem Producte etwas Oxamid enthalten sei, würde die Abweichung der Analysenzahlen von den für das Triamid C₆H₆O₅N₄ berechneten Werthen erklärlich werden. Wir halten es daher, trotz dem unsicheren analytischen Befunde, für wahrscheinlich, dass das Product im Wesentlichen aus einem Triamid von der Formel C₃O₂N(CONH₂)₃, somit das Oel C₁₂H₁₃O₈N aus einem Tricarbonsäureester C₃O₂N(COOC₂H₅)₃ bestehe. Durch diese Annahme wird die erwähnte Bildungsanalogie des Esters mit dem Trimethylisoxazol, C₃NO(CH₃)₃, aus Nitroäthan wesentlich verschärft, da sie nun in der Zusammensetzung der beiden Verbindungen einen gewissen Parallelismus findet.

140. Richard Möhlau und Max Heinze: Zur Charakteristik der Amidoazoverbindungen.

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

(Eingegangen am 27. März 1901.)

Paraamido- und Orthoamidoazo-Verbindungen zeigen bekanntlich in mancher Hinsicht nicht unerhebliche Verschiedenheiten, welche dazu geführt haben, für diese beiden Verbindungsgruppen eine abweichende Constitution in Erwägung zu ziehen.

Während nach den bisherigen Untersuchungen kein zwingender Grund vorliegt, die Paraamidoazokörper anders denn als Amidoverbindungen aufzufassen, hat man sich veranlasst gesehen, die Orthoamidoazokörper zu den tautomeren Verbindungen zu zählen¹⁾, da sie ebensowohl als primäre Amine wie als Hydrazone von Orthochinonimiden zu reagiren vermögen. Die letztere Anschauung ist zuerst von Zincke²⁾ ausgesprochen und experimentell begründet worden.

¹⁾ H. Goldschmidt, diese Berichte 23, 498 [1890].

²⁾ Diese Berichte 18, 3132, 3142 [1885].

Er fand, dass die Orthoamidoazoverbindungen durch Verlust zweier Wasserstoffatome in die farblosen Pseudoazimide übergehen, deren Zustandekommen die Chinonformeln leicht erklären lassen. Auch die von H. Goldschmidt und seinen Schülern nachgewiesene Bildung von Triazinderivaten¹⁾ bei der Einwirkung von Phenylecyanat und diejenige von Dihydrotriazinverbindungen²⁾ bei der Einwirkung von Aldehyden lässt sich glatter formulieren, wenn man die Orthoamidoazokörper als Chinonderivate auffasst. Gleiches gilt für eine Reihe neuer Triazinderivate, welche M. Busch³⁾ beim Studium der Einwirkung von Arylsensäuren und Phosgen auf Orthoamidoazokörper erhalten hat.

Auf eine von derjenigen der Paraamidoazokörper verschiedene Reactionsweise der Orthoverbindungen deutet ferner deren Verhalten gegenüber Thionylchlorid hin. Denn während nach A. Michaelis und G. Erdmann⁴⁾ die Paraderivate mit Letzterem stabile Thionylamine liefern, vereinigen sich die Orthoverbindungen damit nur schwierig. Die Einwirkungsproducte verwandeln sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd leicht in Pseudoazimidokörper.

Dass die Orthoamidoazoverbindungen unzweifelhaft als Amine zu reagiren vermögen, beweist ihre von Noeltling und Witt⁵⁾, Zincke und Lawson⁶⁾ constatirte Ueberführbarkeit in Diazoniumsalze, welche sich insofern allerdings abweichend verhalten, als sie bei geeigneter Reduction nicht Hydrazine, sondern gegen Reductionsmittel beständige Diazohydrate oder Isodihydratotetrazine liefern.

Obwohl nun die Paraamidoazoverbindungen sich in allen Reactionen als primäre Amine charakterisiren und keinen Anlass bieten, ihnen Chinonformeln zuzuschreiben, so erschien das Studium ihres Verhaltens gegenüber Tetramethyldiamidobenzhydrol im Hinblick auf dessen spezifische Reactionsweise mit parachinoiden Körpern⁷⁾, insbesondere mit Paraoxyazoverbindungen⁸⁾, immerhin von Interesse.

Da Letztere als Chinonhydrazone ein Kernwasserstoffatom durch den Hydrolrest ersetzen lassen, so war eine im gleichen Sinne verlaufende Wechselwirkung zwischen Paraamidoazokörpern und Tetra-

¹⁾ H. Goldschmidt u. Rosell, diese Berichte 23, 501 [1890].

²⁾ H. Goldschmidt u. Rosell, diese Berichte 23, 505 [1890]; H. Goldschmidt u. Poltzer, diese Berichte 24, 1000 [1891]; E. Noeltling u. F. Wegelin, diese Berichte 30, 2595 [1897]; R. Meldola, Journ. Chem. Soc. 57, 328 [1890]; 59, 678 [1891].

³⁾ Diese Berichte 32, 2959 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 28, 2192 [1895].

⁵⁾ Diese Berichte 17, 80 [1884].

⁶⁾ Diese Berichte 19, 1452 [1886]; 20, 1176, 2896 [1887].

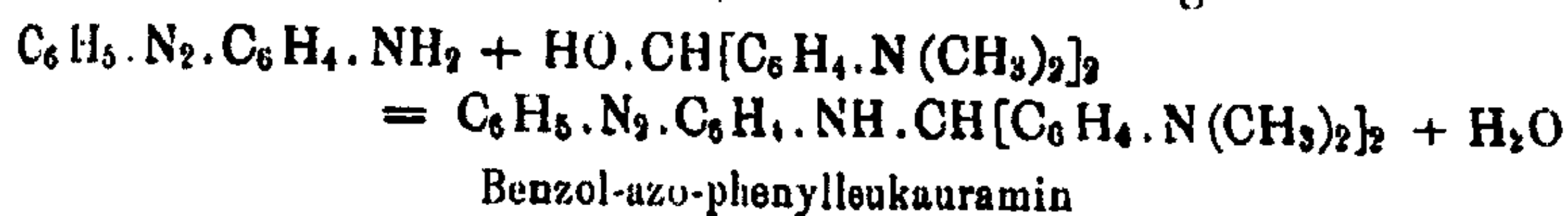
⁷⁾ R. Möhlau u. V. Klopfer, diese Berichte 31, 2351 [1898]; 32, 2146 [1899].

⁸⁾ R. Möhlau u. E. Kegel, diese Berichte 33, 2858 [1900].

methyldiamidobenzhydrol dahin zu deuten, dass Erstere als Chinonimidarylhydrazone zu reagiren im Stande sind.

Der Versuch hat gezeigt, dass thatsächlich eine Einwirkung erfolgt. Die Unbeständigkeit der neuen Verbindungen gegenüber Säuren erlaubt indessen nicht, sie als Chinonderivate anzusprechen. In völligem Einklang steht sie jedoch mit deren Auffassung als Leukauramine.

☞ Hiernach sind die Paraamidoazokörper bei dieser Reaction mit einem Amidowasserstoff betheiltigt, wie die Gleichung



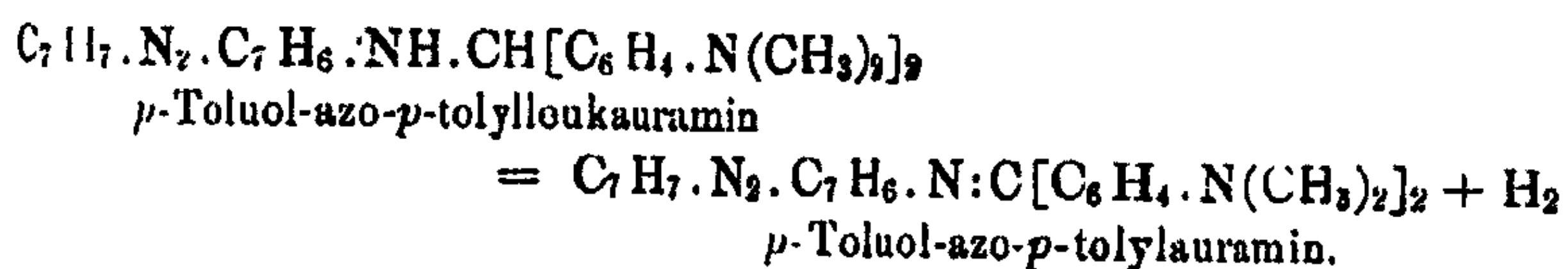
beispielsweise erkennen lässt. Der leichte Zerfall des entstandenen Productes in seine Componenten unter dem Einfluss von Säuren entspricht der Zerlegung des Leukauramins in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Es erhob sich nun die Frage, wie sich Orthoamidoazokörper diesem Hydrol gegenüber verhalten würden.

Das Ergebniss des Versuchs ist die bemerkenswerthe Thatsache, dass es lediglich von der Temperatur abhängt, ob die Orthoamidoazoverbindungen den Paraderivaten durchaus analog damit reagiren oder nicht.

Während die Paraamidoazokörper innerhalb weiter Temperaturgrenzen ausschliesslich Leukauramine bilden, lassen die Orthoamidoazoverbindungen nur bei mässiger Temperatur (bis 40°) Leukauramine, bei höherer Temperatur (bis 80°) aber Auramine entstehen

In diese Auramine wandeln sich daher auch die vorgebildeten Leukauramine bei höherer Temperatur um, z. B.

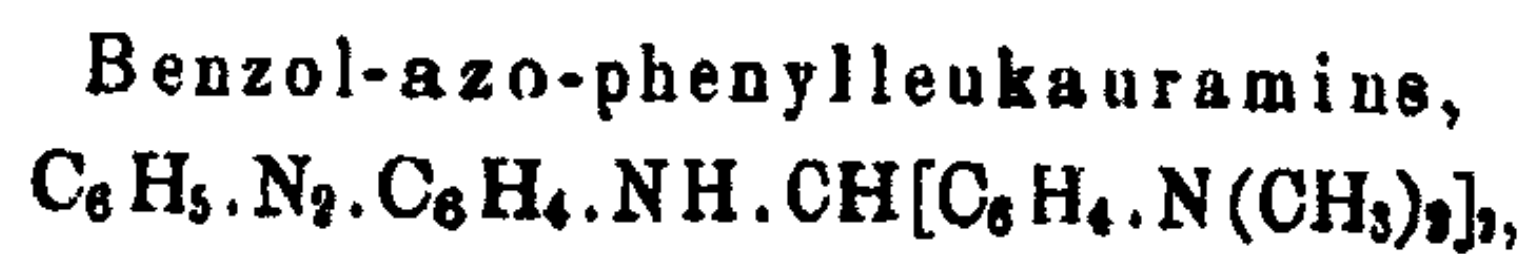


Experimenteller Theil.

1. Condensation von Paraamidoazoverbindungen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Die Vereinigung äquimolekularer Mengen eines Paraamidoazokörpers und Michler'schen Hydrols vollzieht sich innerhalb zwölf Stunden schon bei gewöhnlicher Temperatur, weit schneller geht dieselbe bei Wasserbadtemperatur vor sich.

Zur Darstellung des



wurden 19.7 g (1 Mol.) *p*-Amidoazobenzol und 27 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol in 120 g Alkohol von 96 pCt. gelöst und gegen fünf Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Das sich krystallinisch ausscheidende Reactionsproduct wurde mit Alkohol gewaschen und in heissem Benzol aufgenommen. Auf Zusatz von Ligroin schieden sich bräunlichgelbe Prismen vom Schmp. 156.5° in einer Menge von 36 g, entsprechend 80 pCt. der theoretischen Ausbeute, ab.

0.4474 g Sbst.: 1.2731 g CO₂, 0.2766 g H₂O. — 0.3165 g Sbst.: 42.4 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{29}H_{31}N_5$. Ber. C 77.50, H 6.90, N 15.59.
 Gef. » 77.60, » 6.87, » 15.43.

In Alkohol und Aether ist die Verbindung schwer löslich, dagegen leicht löslich in heissem Benzol, Aceton und Chloroform. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure lösen sie mit rother bezw. gelber Farbe, Eisessig löst sie mit braunrother Farbe. Die essigsäure Lösung nimmt beim Erwärmen die blaue Lösungsfarbe des Tetramethyldiamidobenzhydrolacetats an.

In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure ist sie in der Kälte gleichfalls leicht mit intensiv rother Farbe löslich. Nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, scheidet sich Amidoazobenzolsalz ab, während Tetramethyldiamidobenzhydrol in Lösung bleibt.

Dieses Verhalten kennzeichnet die Verbindung als Benzol-azo-phenylleukauramin.

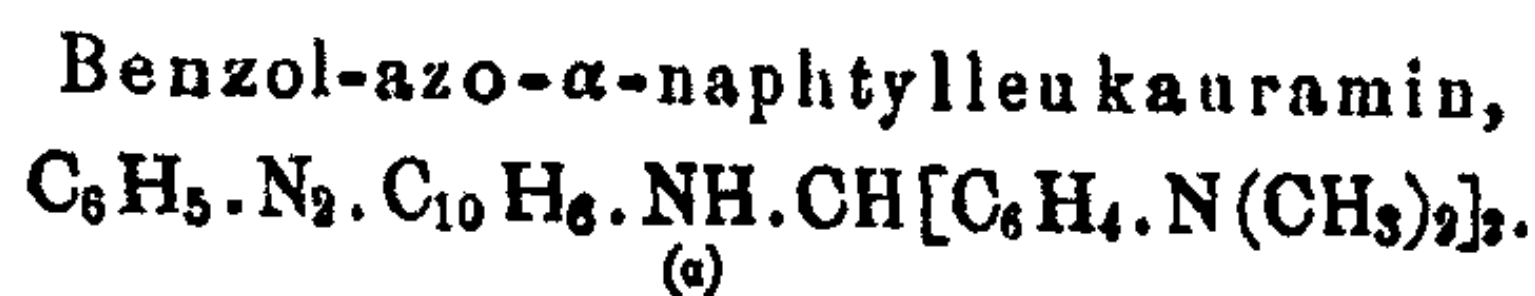
Wird dasselbe der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unterworfen, so entsteht Acetyl-*p*-amidoazobenzol

Dasselbe wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 141° erhalten.

0.2442 g Sbst.: 0.6315 g CO₂, 0.126 g H₂O.

$C_{14}H_{13}ON_3$. Ber. C 70.29, H 5.44.
 Gef. » 70.56, » 5.73.

Mit Dimethylamidoazobenzol vereinigt sich das Michler'sche Hydrol nicht, ein weiterer Beleg dafür, dass bei der in Rede stehenden Reaction der Amidoazokörper Kernwasserstoff nicht betheiligt ist.



Das in analoger Weise durch fünfständiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 24.7 g (1 Mol.) Benzol-azo- α -naphthylamin und 27 g (1 Mol.) Michler'schem Hydrol bereitete und in Form einer rothbraunen Krystallmasse sich abscheidende Benzol-azo- α -naphthyl-

leukauramin ist in Alkohol, Aether und Aceton schwer, in Chloroform und warmem Benzol dagegen leicht löslich. Aus der Lösung in Chloroform oder Benzol krystallisirt es auf Zugabe von Alkohol in gelbbraunen Prismen, welche bei 234—235° schmelzen. Die Ausbeute betrug 31 g oder 62 pCt. der Theorie.

0.158 g Sbst.: 0.4595 g CO₂, 0.0992 g H₂O. — 0.2489 g Sbst.: 30.6 ccm N (21°, 761 mm).

C₂₃H₂₃N₅. Ber. C 79.85, H 6.61, N 14.03.
Gef. » 79.31, » 6.97, » 14.03.

Im Gegensatz zum Benzol-azo- α -naphthylamin löst sich dessen Leukauraminderivat in verdünnter Salzsäure sehr leicht mit tief violetter Farbe. Die Lösung scheidet nach einiger Zeit, sofort beim Erwärmen grünschillernde Krystalle von salzsaurem Benzol-azo-naphthylamin ab, das Filtrat nimmt nach dem Uebersättigen mit Natronlauge auf Zugabe von Eisessig die blaue Lösungsfarbe des Michler'schen Hydrols an.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Benzol-azo- α -naphthylleukauramin mit blauer, in Eisessig mit rothvioletter Farbe, welche beim Erwärmen in Blau umschlägt.

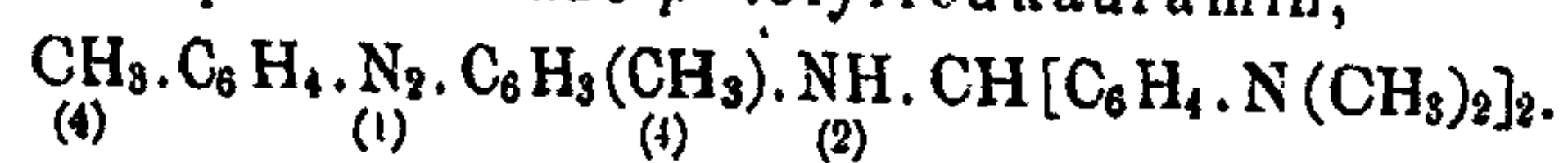
Bei der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Acetyl-Benzol-azo- α -naphthylamin gebildet, welches aus Alkohol in hellgelben Blättchen vom Schmp. 233° krystallisirte.

0.4566 g Sbst.: 1.2476 g CO₂, 0.2166 g H₂O.
C₁₈H₁₅ON₃. Ber. C 74.74, H 5.19.
Gef. » 74.51, » 5.26.

11. Condensation von Orthoamidoazoverbindungen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Wie Eingangs ausgeführt wurde, unterscheiden sich die Orthoamidokörper von den Paraverbindungen in ihrer Reactionsweise mit Michler'schem Hydrol insofern wesentlich, als sie nur bei mässiger Temperatur Leukauramine bilden, bei Wasserbadtemperatur aber Auramine entstehen lassen. Die Ausbeute an Letzteren lässt zu wünschen übrig, sie wird beeinträchtigt durch den aus der Leukauraminverbindung abgelösten Wasserstoff, welcher zur reducirenden Spaltung eines Theils des Azoauraminkörpers verwendet wird.

p-Toluol-azo-*p*-tolylleukauramin,



Zu dessen Gewinnung wurde die warm bereitete Lösung von 15.7 g (1 Mol.) *o*-Azo-*p*-amidotoluol und 19 g (1 Mol.) Michler'schem Hydrol in 100 g Alkohol während zwölf Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Schütteln sich selbst überlassen. Er-

wärmt man hierauf noch kurze Zeit bis auf höchstens 40°, so nimmt die krystallinische Ausscheidung noch etwas zu. Die abgesaugten und mit Alkohol gewaschenen, rothen Krystalle wogen trocken 20 g. Dies entspricht einer Ausbeute von 87 pCt. der Theorie.

Am schönsten krystallisirt dieses Leukauramin aus Benzol auf Zusatz von etwas Petroläther und zwar in rubinrothen Nadeln vom Schmp. 174.5°.

0.213 g Subst.: 0.6102 g CO₂, 0.1465 g H₂O. — 0.3145 g Subst.: 41.6 ccm N (22°, 752 mm).

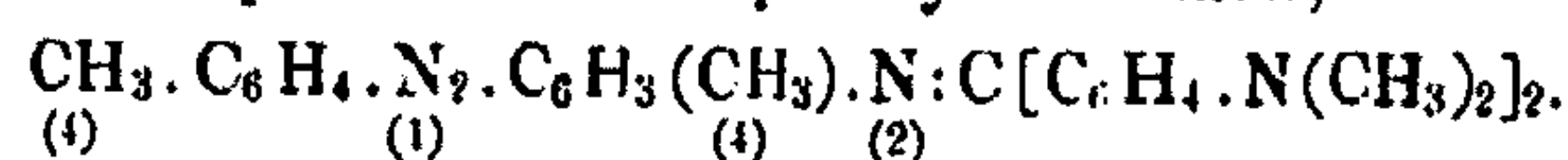
C₃₁H₃₅N₅. Ber. C 77.98, H 7.33, N 14.67.

Gef. » 78.13, » 7.64, » 14.82.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether schwer löslich, etwas leichter in Aceton, sehr leicht löslich in Chloroform und heissem Benzol. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig beim Erwärmen in *o*-Azo-*p*-amidotoluol und Hydrol gespalten, welche als solche isolirt und an ihren Eigenschaften erkannt wurden.

In Eisessig löst sie sich in der Kälte aus dem gleichen Grunde mit blauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in Grün umschlägt.

p-Toluol-azo-*p*-tolylauramin,



Wird das *p*-Toluol-azo-*p*-tolylleukauramin mit Alkohol bis zur völligen Lösung gekocht, so ist in einer Probe mit Eisessig kein Hydrol mehr nachweisbar, die Flüssigkeit bleibt gelbroth. Das Leukauramin ist nun in das Auramin übergegangen.

Nach Verdampfen des Alkohols ist in dem Rückstand Paratoluidin als Product einer tiefgehenden Reduction durch den Geruch leicht nachweisbar. Wird der Rückstand in Benzol gelöst, so fallen auf Zusatz von Petroläther zunächst Schmierer aus, von welchem abfiltrirt wurde. Das Filtrat schied nach einiger Zeit orangegelbe Blättchen des Auraminderivates vom Schmp. 190° in einer Menge von 50 pCt. der angewendeten Leukauraminverbindung ab.

Dasselbe Product wird aus *o*-Azo-*p*-amidotoluol und Michler'schem Hydrol direct durch längeres Kochen in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten.

9 g (1 Mol.) *o*-Azo-*p*-amidotoluol und 10.8 g (1 Mol.) Michler'sches Hydrol wurden in 60 g Alkohol von 96 pCt. gelöst und ungefähr fünf Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, bis die Flüssigkeit zu stossen begann. Sie wurde nun schnell gekühlt, da sich bei fortgesetztem Kochen das bereits abgeschiedene Product unter Zersetzung wieder löste. Das Gewicht der abgesaugten, mit Alkohol

gewaschenen und getrockneten Krystalle betrug 8.5 g entsprechend 40 pCt. der theoretischen Ausbeute. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther schmolzen sie gleichfalls bei 190°.

0.1986 g Sbst.: 0.5697 g CO₂, 0.1306 g H₂O. — 0.8547 g Sbst.: 46.4 ccm N (20°, 754 mm).

C₃₁H₃₃N₅. Ber. C 78.31, H 6.94, N 14.73.
Gef. » 78.23, » 7.30, » 14.83.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Ligroin schwer, in Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich.

Als Auramin wird sie durch Mineralsäuren in *o*-Azo-*p*-amidotoluol und Tetramethyldiamidobenzophenon gespalten. Die tief rothe Lösung in concentrirter Salzsäure verblasst beim Erwärmen schnell und scheidet alsbald das salzsaure Salz des Azokörpers in blassgelben Nadeln ab. Die aus Alkohol umgelöste orangerothe Base schmolz bei 118°. Die aus dem Filtrat mit Alkali gefällte Ketonbase krystallisirte aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 173°.

Dieser leichten Zersetzlichkeit halber waren Salze nicht darstellbar. Eisessig nimmt die Auraminbase mit gelbrother, concentrirte Schwefelsäure mit gelber Farbe auf. Ihre mit Natriumamalgam behandelte alkoholische Lösung wird in Folge von Leukauraminbildung durch Eisessig blau gefärbt.

Benzol-azo-*β*-naphthylleukauramin,
C₆H₅.N₂.C₁₀H₇.NH.CH[C₆H₄.N(CH₃)₂]₂.

Die Condensation von Benzol-azo-*β*-naphthylamin mit Michler'schem Hydrol zum Leukauraminderivat vollzieht sich in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in etwa zwölf Stunden. Sie wird durch zeitweises Erwärmen bis auf 40° und häufiges Durchschütteln der Flüssigkeit wesentlich gefördert, wie die Zunahme der sich abscheidenden Krystalle deutlich erkennen lässt. Die Lösung von 21.7 g (1 Mol.) Benzol-azo-*β*-naphthylamin und 27 g (1 Mol.) Michler'schem Hydrol in 270 g Alkohol lieferte 45 g mit Alkohol gewaschenes und getrocknetes Rohproduct, entsprechend einer Ausbeute von 90 pCt. der Theorie.

Aus heissem Aceton krystallisirt der Körper in scharlachrothen Nadeln vom Schmp. 184°.

0.1566 g Sbst.: 0.4545 g CO₂, 0.0979 g H₂O — 0.1031 g Sbst.: 13.0 ccm N (21°, 746 mm).

C₂₃H₂₃N₅. Ber. C 79.36, H 6.61, N 14.03.
Gef. » 79.15, » 6.94, » 14.09.

Er ist in Alkohol und Aether schwer, in Benzol, Chloroform und Aceton leicht löslich. Eisessig löst ihn mit in dicker Schicht rother, in dünner grünlichblauer Farbe, welche beim Erwärmen tief blau

wird. Die durch diesen Farbenumschlag gekennzeichnete leichte Spaltung in Tetramethyldiamidobenzhydrol und Benzol-azo- β -naphthylamin bewirken mässig verdünnte Mineralsäuren, welche das Leukauraminderivat mit gelbrother Farbe lösen, unter Abscheidung des Azokörpers schnell in der Wärme. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit blavioletter Farbe auf.

Die Umwandlung in die wasserstoffärmere

Verbindung $C_{23}H_{31}N_5$

hat sich vollzogen, wenn die Suspension des Benzol-azo- β -naphthylleukauramins in der siebenfachen Gewichtsmenge Alkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange gekocht wird, bis völlige Lösung eingetreten ist und eine mit Eisessig versetzte Probe beim Erwärmen sich weder blau noch grün färbt, sondern braunroth bleibt.

Das durch Eindunsten der Lösung gewonnene Product bildete nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen ein dunkel gelbrothes, krystallinisches Pulver, welches in den meisten organischen Solventien, insbesondere in Aether, Essigester, Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich ist, aber aus keinem derselben in gut krystallisirtem Zustande erhalten wurde. Für die Analyse wurde es im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

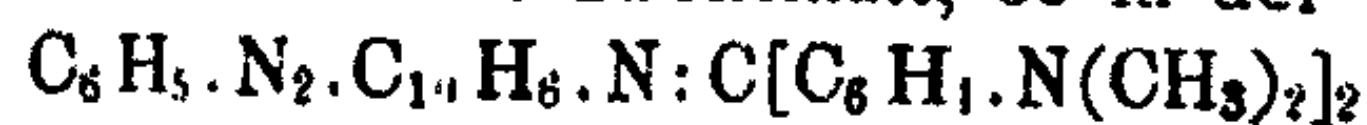
0.167 g Sbst.: 0.4872 g CO_2 , 0.0983 g H_2O . — 0.2988 g Sbst.: 36.4 ccm N (18° , 751 mm).

$C_{23}H_{31}N_5$. Ber. C 79.68, H 6.24, N 14.08.

Gef. » 79.56, » 6.54, » 13.96.

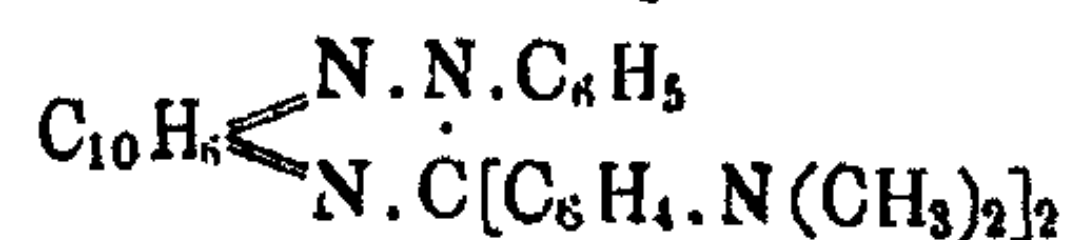
Die Verbindung schmilzt bei 74° . Sie wird von Eisessig mit braunrother Farbe gelöst, die sich beim Kochen nicht ändert. Auch gegenüber mässig verdünnter Salzsäure, die sie mit gelbrother Farbe leicht aufnimmt, erweist sie sich bei kurzem Kochen beständig, bei längerem Erhitzen lässt die Intensität der Färbung etwas nach, doch gelang es nicht, Tetramethyldiamidobenzophenon aufzufinden.

Dieser Umstand macht es zweifelhaft, ob in der Verbindung das



Benzol-azo- β -naphthylauramin

vorliegt und ob sie nicht vielmehr als



Tetramethyldiamidotriphenyldihydronaphto- α -triazin

anzusprechen ist. Diese Frage ist noch eingehender zu prüfen.

Beim Kochen eines alkoholischen Lösungsgemisches molekularer Mengen von Benzol-azo- β -naphthylamin und Michler'schem Hydrol, bis Letzteres mit Essigsäure nicht mehr nachweisbar ist, entsteht die gleiche Verbindung. Ihre Isolirung und Reinigung ist in Folge gleichzeitiger Bildung von Anilin und anderen Nebenproducten umständlich, für ihre Darstellung ist dieses Verfahren nicht geeignet.

141. Robert Clauser: Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe in organischen Verbindungen.

(I. Mittheilung.)

(Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

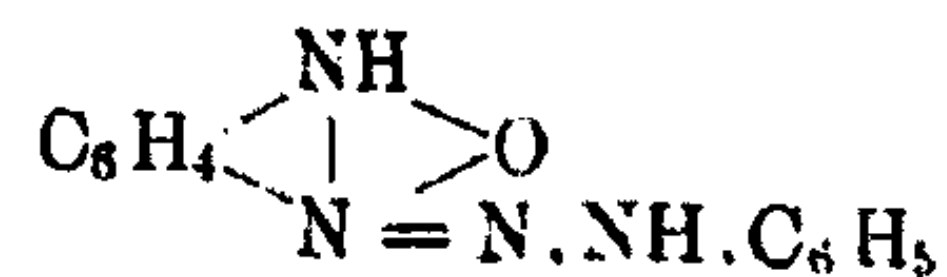
(Eingegangen am 9. März 1901.)

Eine kürzlich erschienene Notiz E. Bamberger's¹⁾ veranlaßt mich, diese vorläufige Mittheilung zu veröffentlichen, obgleich ich mir noch vorbehalte, für die allgemeine Anwendbarkeit der Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe weitere analytische Belege zu erbringen. O. Spitzer²⁾ hat in diesem Laboratorium eine Vorstudie zu dieser Arbeit durchgeführt. Die Vorversuche ergaben das Resultat, dass eine quantitative Bestimmung der Nitrosogruppe durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Nitrosoverbindung unter Anwendung passender Reactionsbedingungen zu ermöglichen ist.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrosoverbindungen ist bereits von mehreren Seiten, jedoch mit verschiedenem Erfolge bearbeitet worden³⁾.

O. Fischer und L. Wacker beobachteten einen von den Versuchsbedingungen abhängigen Reactionsverlauf.

In neutraler (alkoholischer oder ätherischer) Lösung konnte die Entwicklung von Stickstoff constatirt werden. Die Nitrosoverbindungen unterlagen jedoch complicirten Reductionsprocessen, welche die Aufstellung von Reactionsgleichungen unmöglich machten. Anders verläuft der Process in schwach saurer Lösung. Dem wohlcharakterisirten Reactionsproduct, das beispielsweise aus Phenylhydrazin und Nitrosoanilin entsteht, erkennen O. Fischer und L. Wacker die Formel:



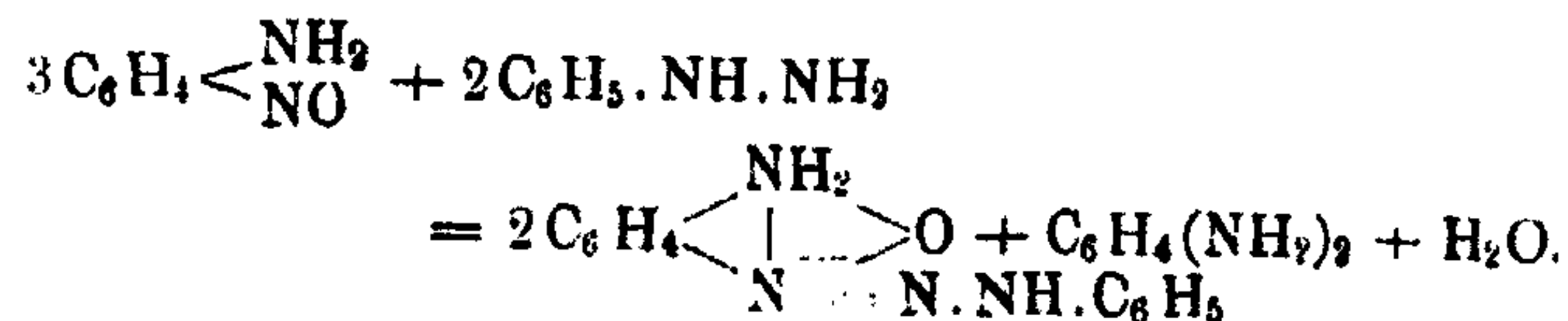
zu und bezeichnen es als Diazobenzolnitrosoanilin.

¹⁾ E. Bamberger, diese Berichte 33, 3508 [1900].

²⁾ O. Spitzer, Oesterr. Chem.-Zeitung Nr. 20 [1900].

³⁾ Ziegler, diese Berichte 21, 864 [1888]. O. Fischer u. L. Wacker, diese Berichte 21, 2609 [1888]; 22, 622 [1889]. R. Walther, Journ. f. prakt. Chem. 52, 141 [1895]. E. Bamberger, diese Berichte 29, 103 [1896]. Mills, diese Berichte 28, Ref. 982 [1895]. E. Bamberger und Stiegelmann, diese Berichte 32, 3554 [1899].

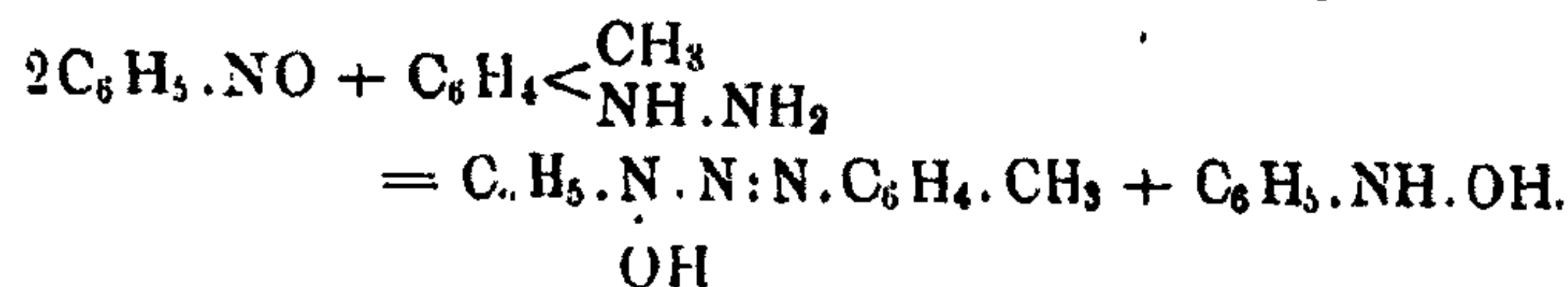
Der Reactionsverlauf lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Bemerkenswerth ist die Beobachtung, dass diese Diazobenzolnitrosobenzolderivate beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Benzol, Stickstoff und die ursprünglichen Nitrosoverbindungen zerfallen.

Aus den Mittheilungen Bamberger's sind die Bedingungen, die bei der Einwirkung von Hydrazinen auf Nitrosoderivate eingehalten wurden, nicht ersichtlich.

Dagegen wird der Reactionsverlauf bei Gegenwart von Tolyldiazin und Nitrosobenzol durch folgende Gleichung gekennzeichnet:



OH

Ausser Phenylhydroxylamin entsteht noch Tolyldiazohydroxyanilid.

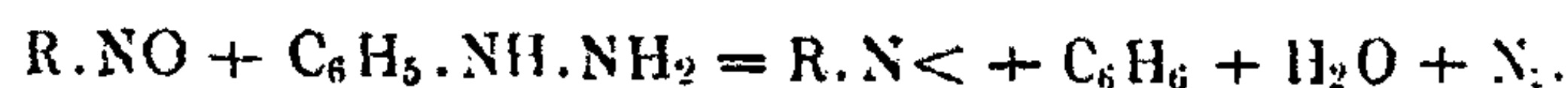
Es ist wahrscheinlich, dass die correspondirenden Derivate des

Diazobenzolnitrosobenzols und Phenylazohydroxyanilides entweder identisch oder tautomer sind.

O. Spitzer beobachtete nun die Entstehung von Stickstoff und Benzol beim gelinden Erwärmen der Lösungen von Phenylhydrazin und Nitrosobenzol in Eisessig.

Aus dem Volumen beziehungsweise dem Gewichte des entwickelten Stickstoffes ergab sich der quantitative Verlauf der Reaction in dem Sinne, dass für eine Nitrosogruppe zwei Atome Stickstoff entwickelt werden.

Diese Beobachtung bestätigte sich mittlerweile für eine Anzahl einfacher Nitrosoverbindungen. Die Reaction muss daher bei Einhaltung der beschriebenen Versuchsanordnung wie folgt vor sich gehen:



Der Rest R.N: dürfte sich wahrscheinlich zu R.N:N R verdoppeln.

Einer Beobachtung von R. Walther¹⁾ zu Folge wirkt jedoch Phenylhydrazin unter gewissen Bedingungen selbst auf Azoverbindungen in der Weise ein, dass aus dem Phenylhydrazin Stickstoff und Benzol

¹⁾ R. Walther, Journ. f. prakt. Chem. 52, 141 [1895].

abgespalten werden, während ausserdem Hydrazo- und Amino-Derivate entstehen.

Hiernach würde sich bei Anwendung eines Ueberschusses von Phenylhydrazin ein Plus von Stickstoff ergeben.

Versuche, die mit einem 4–5-fachen Ueberschuss von Phenylhydrazin durchgeführt wurden, bestätigten diese Befürchtung nicht; eine Mehrentwicklung von Stickstoff war nicht zu bemerken, wohl aber ging die Reaction, wie es dem Massenwirkungsgesetz entspricht, viel glatter und rascher zu Ende, weshalb sich die Anwendung des angegebenen Ueberschusses geradezu empfiehlt.

Vorläufig wurden nur einfache Nitrosoverbindungen in Untersuchung gezogen. In wie weit Nitrosamine, Polynitroso-Verbindungen, Salpetrigsäure-Ester, sowie Isonitrosokörper – die nicht tautomer reagieren können – die quantitative Bestimmung der Nitroso-Gruppe gestatten, ist noch zu untersuchen.

Experimenteller Theil.

Zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe wurde das Volumen des mit Benzol und Wasserdämpfen völlig gesättigten Stickstoffes gemessen, der sich bei der Reaction entwickelt. Der hierzu benutzte Apparat ist aus nachstehender Skizze zu ersehen.

Ein 300 ccm fassender Reaktionskolben *R* ist mit einem 3 fach durchgebohrten Pfropfen versehen. Durch die eine Bohrung ragt der Tropftrichter in den Kolben hinein, die zweite Bohrung fasst das Gaszuleitungsrohr für die aus einem Kipp'schen Apparat stammende Kohlensäure. Der aufsteigende Kühler ragt in die dritte Bohrung. Nach dem Kühler ist noch ein mit Wasser gefüllter Liebig'scher Kali-Apparat angeschaltet, sodann folgt der bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen allgemein übliche Absorptionsapparat.

An die centrale Bohrung des später beschriebenen Dreiweghahnes anstossend ist das Glasrohr befestigt, durch welches das Gas in das Messrohr eingeführt werden kann.

Die Ausführung der Analyse ist sehr einfach. 0.1–0.2 g des Nitrosokörpers werden in den Kolben eingewogen und in 20–30 ccm Eisessig gelöst. Sodann wird der Apparat zusammengesetzt und daraus die Luft durch mehrstündiges Einleiten eines langsamen Kohlensäurestromes verdrängt. Hierbei schaltet man jedoch den Absorptionsapparat noch nicht ein. Ist so die Luft zum allergrössten Theile aus dem Apparat entfernt, muss man nunmehr den unteren Theil des Tropftrichters mit Kohlensäure füllen. Zu diesem Zwecke verschliesst man den Quetschhahn *O* und öffnet den Hahn des Tropftrichters, ohne jedoch den Kohlensäurestrom zu unterbrechen. Hierdurch verdrängt die eintretende Kohlensäure langsam die Luft aus dem Tropf-

trichter. Die Kohlensäure kann, wie einige Controllversuche ergaben, aus einem Kipp'schen Apparat entnommen werden. Zur ungestörten Durchführung des Versuches empfiehlt es sich, einen möglichst grossen Apparat zu benutzen; auch ist es sehr zweckmässig, kurze Zeit vor dem Gebrauch dem Apparat einen sehr kräftigen Kohlensäurestrom zu entnehmen, da hierdurch die in der Salzsäure absorbierte und den Marmorstückchen oberflächlich anhaftende Luft sehr rasch völlig verdrängt wird. Unter diesen Umständen kann man die, dem Apparat entnommene Kohlensäure wohl als luftfrei bezeichnen.

Ist nunmehr der Apparat völlig mit einer Kohlensäureatmosphäre erfüllt, so schaltet man den Absorptionsapparat ein, der mit Verbrennungslauge (Kalilauge 2 : 3) gefüllt ist. Derselbe besitzt die übliche Form. Nur an Stelle eines gewöhnlichen Glashahnes ist ein Dreiweghahn eingeschliffen, der es gestattet, bei der geeigneten Einstellung das im Rohre aufgefangene Gas durch dessen centrale Bohrung unter Anwendung eines kleinen Druckes austreten zu lassen. Unter fortwährendem Zuleiten von Kohlensäure beobachtet man, ob sich während 10—15 Minuten noch ausser einer leichten Schaumdecke, die nicht mehr als 0.1 cm betragen soll, noch merkliche Gasblasen ansammeln.

Sofern dies nicht der Fall ist, sperrt man den Absorptionsraum durch passende Einstellung des Dreiweghahnes ab.

Sodann wird durch den Trichter ein 4—5-facher Ueberschuss an Phenylhydrazin in 30—40 ccm concentrirter Essigsäure gelöst, eingetragen und der Kolben schwach erwärmt, wobei nunmehr das Durchleiten von Kohlensäure unterbrochen wird.

Da im Innern des Apparates ein Ueberdruck herrscht, würde die Flüssigkeit aus dem Tropftrichter nicht in den Kolbeninhalt treten. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, wendet man unter Benutzung eines Gabelröhres, wie aus beistehender Zeichnung ersichtlich ist, eine Zweigleitung an, die einen Ausgleich des Druckes und somit die unbehinderte Entleerung des Trichterinhaltes ermöglicht.

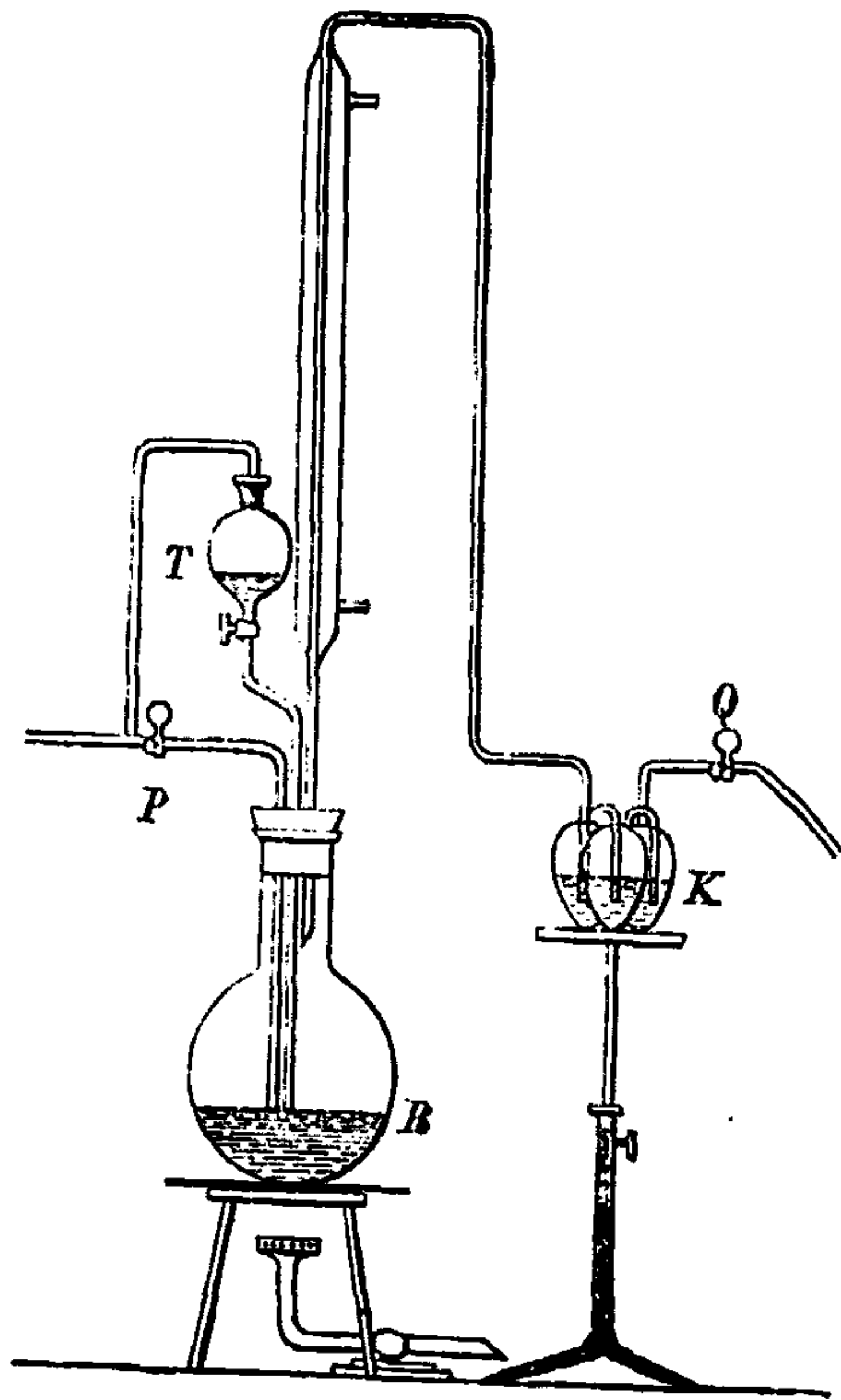
Als bald beginnt eine lebhaft Gasentwicklung und die Farbe der Flüssigkeit schlägt in Roth um.

In der Regel ist die Reaction nach wenigen (längstens 10 Minuten) beendet. Nur bei der Analyse von Substanzen, die in Eisessig sehr schwer löslich sind, wie dies beim α_1 -Nitroso- α_2 -Naphtol der Fall ist, ist längeres Erhitzen zur Erzielung halbwegs brauchbarer Resultate unerlässlich.

Nach Beendigung der Reaction lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, um abermals den Stickstoff durch Kohlensäure zu verdrängen.

Sobald bei 5 Minuten langem Durchleiten im Absorptionsapparat keine Zunahme des Gasvolumens zu constatiren ist, kann man die

Zuleitung der Kohlensäure abstellen. Die letzten kleinen Mengen unabsorbirter Kohlensäure, die eventuell dem Stickstoff noch beigemengt sind, werden bei längerem Stehen (1—2 Stunden) über der Lauge von derselben aufgenommen.



Nunmehr handelt es sich darum, den Stickstoff aus dem Apparat in ein Messrohr überzufüllen. Hierzu bedarf man des Dreiweghahnes. Man schaltet an die Austrittsstelle der centralen Bohrung ein passend gebogenes Glasrohr mit engen Lumen an, bringt den Hahn in jene Stellung, die es zulässt, dass die Flüssigkeit (Kalilauge, Wasser), welche im Behälter oberhalb des Hahnes enthalten ist, den Hohlraum desselben und des Rohres erfüllt. Sobald dies erreicht ist, stellt man den Hahn in der Weise ein, dass durch die Erzeugung eines kleinen Ueberdruckes (hervorgebracht durch Heben des Niveaugefäßes) das Gas durch die centrale Hahnbohrung und das angefügte Glasrohr in das Eudiometerrohr entweicht.

Der Stickstoff ist nun völlig mit Wasser-, theilweise mit Benzol-Dämpfen gesättigt.

Um das Gas in einen bestimmten Zustand zu bringen, kann man dasselbe Verfahren einhalten, das von Benedikt und Strache¹⁾ anlässlich der Methode zur quantitativen Bestimmung der Carbonylgruppe in Vorschlag gebracht wurde.

Recht zweckmässig ist es jedoch, den angesammelten Stickstoff völlig mit Benzoldämpfen zu sättigen und sodann die Summe Benzol- + Wasser-Dampftension in Rechnung zu ziehen. Zu diesem Behufe lässt man einige Tröpfchen Benzol in das Eudiometerrohr eintreten und liest nach erfolgter Sättigung ab.

Die Berechnung geschieht nach der üblichen Formel:

$$P = \frac{3000 \cdot s \cdot V \cdot (b - w)}{760 \cdot 28 \cdot (1 + \alpha t) g} = K \cdot \frac{V(b - w)}{g \cdot (1 + \alpha t)}$$

In dieser Formel bedeutet:

- P Procente Nitrosogruppe in der untersuchten Substanz.
 V das abgelesene Volumen Stickstoff in Cubikcentimeter.
 w Summe der Tensionen von Benzol- und Wasser-Dampf für die Temperatur t in Millimetern.
 g Gewicht der analysirten Substanz in Grammen.

Substanz	Substanz-Menge P	ccm N V	Temperatur t	Barometerstand b	Tension, Benzol- + Wasser-Dampf	Zusatz an Phenylhydrazin	g N	g NO	Procente NO gefunden	Procente NO berechnet
Nitrosobenzol	0.1297	31.5	15°	751	72.7	0.5	0.03348	0.03587	27.65	28.08
Nitrosophenol	0.1437	32.3	16.5°	748.5	78.9	0.28	0.03370	0.03611	25.07	24.39
Nitrosoanilin .	0.1303	29.3	18°	752	85.2	0.4	0.03034	0.03251	24.95	24.59
Nitrosodimethylanilin . .	0.1753	31.1	17°	747	80.9	0.4	0.03223	0.03453	19.70	20.0
desgl. (Fabrikproduct) . .	0.1555	28.4	19.5°	741	91.5	0.5	0.02845	0.03048	19.6	20.0
salzsaures Nitrosodimethylanilin ²⁾ . . .	0.2077	30.2	16°	752	76.8	1.0	0.03183	0.03407	16.42	16.09
$\alpha_1 \alpha_1$ -Nitroso-Naphthol ³⁾ .	0.1506	20.5	14.2°	737	69	0.24	0.02151	0.02305	15.36	17.34
$\beta_1 \alpha_1$ -Nitroso-Naphthol . . .	0.1546	23.6	16°	737	76.8	0.2	0.02431	0.02605	16.85	17.34
$\alpha_1 \lambda_1$ -Nitroso-Naphthol . . .	0.1874	28.8	18°	749	85.2	0.25	0.02964	0.03176	16.35	17.34

¹⁾ Benedikt und Strache, diese Berichte 14, 273 [1881].

²⁾ Zusatz von entwässertem Natriumacetat zur Lösung in Eisessig.

³⁾ Die Substanz ist in Eisessig sehr schwer löslich.

Ich betrachtete nun — auf Grund dieser Synthese — die neue, bei 82° schmelzende Säure als normale Undekamethylendicarbonsäure, um so mehr, als ich noch besonders bewiesen hatte, dass der Noerdlinger'sche Ester ein ψ -Bromsäureester und nicht etwa die isomere Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOR}$ ist.

Diese Beweisführung wurde durch den Nachweis erreicht, dass man aus normaler Pimelinsäure durch Elektrosynthese dieselbe — und also sicher normale — Dekamethylendicarbonsäure erhält, welche Noerdlinger (l. c.) aus Bromundecylsäureester durch Kaliumcyanid bekommen hatte.

Diese Arbeit; habe ich in allgemeiner zugänglichen Zeitschriften deshalb noch nicht; publicirt, da ich sie in verschiedener Hinsicht noch vervollständigen und weiterführen wollte.

In einer interessanten Abhandlung über die »Umwandlung der Undecylensäure in ψ -Undecylensäure und in Brassylsäure« theilen nun F. Krafft und R. Seldis¹⁾ mit, dass sie durch die Einwirkung des Bromundecylsäureesters von Noerdlinger auf Natriummalonsäureester, die mit der Brassylsäure identische, bei 113–114° schmelzende Undekamethylendicarbonsäure erhalten haben. Aus dieser Abhandlung könnte man die Ansicht gewinnen, meine Substanzen wären ganz unreine, oder meine Angaben überhaupt nicht zuverlässig²⁾. Dass dieser Widerspruch nun keineswegs auf diese Weise zu erklären ist, geht aus dem nachfolgenden experimentellen Theil mit voller Sicherheit hervor. Was aber die wirkliche Ursache der Verschiedenheit der Resultate der Arbeiten der HHrn. Krafft und Seldis und mir ist, und welche Constitution meine Dicarbonsäure, $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4$, thatsächlich besitzt, kann ich noch nicht angeben. Vielleicht ist der von mir zur Synthese angewandte Bromundecylsäureester nicht identisch mit dem von Krafft und Seldis angewandten, obgleich er auf gleiche Weise dargestellt war und denselben Siedepunkt (mindestens zum allergrössten Theil) besass. Es kann auch sein, dass das Bromatom beim Stehen seinen Platz gewechselt hat, was ja auch nicht ohne alle Analogie wäre³⁾. Diese Vermuthung will ich hier nur mit aller Reserve aussprechen, die wirkliche Erklärung wird hoffentlich durch weitere experimentelle Arbeiten erbracht werden.

Ich will hier nur noch hervorheben, dass meine Säure vom Schmp. 82° nicht nur einmal, sondern erst drei verschiedene Male, von einem meiner Mitarbeiter, Hrn. Chemiker E. Sarlin und

¹⁾ Diese Berichte 33, 3571 [1900].

²⁾ In dem Referat des chem. Centralblatts (1901, I, 300) heisst es z. B. »Diesen Widerspruch klären Vf. dadurch auf, dass sie die Angaben Komppa's als unrichtig erweisen«.

³⁾ Vergl. z. B. Hantzsch, diese Berichte 27, 356, 3168.

dann ein Jahr später noch einmal von Hrn. Chemiker V. Viljanen erhalten worden ist, und dass die Verflüssigungspunkte bei weiterem Krystallisiren nicht mehr stiegen. Wie auch die zahlreichen, gut stimmenden Analysen zeigen, müssen die Substanzen rein im gewöhnlichen Sinne sein. Dann habe ich noch selbst aus dem analysenreinen Ester durch Verseifen die Säure regenerirt und wieder den Schmp. 81–82° gefunden. Auch nach der Destillation im Vacuum stieg derselbe nicht mehr.

Dass der Schmp. 82° für eine normale Undekamethyldicarbonsäure mit den bekannten Regelmässigkeiten für die Schmelzpunkte der normalen Alkyldicarbonsäuren nicht harmonirt, habe ich schon selbst beobachtet und darauf in meiner ersten Publication (l. c. pag. 11) ausdrücklich aufmerksam gemacht, obgleich die HHrn. Krafft und Seldis diesen Umstand so behandeln, als wäre derselbe mir unbekannt gewesen.

Experimenteller Theil.

Die erforderliche Undecylensäure wurde zum grössten Theil von uns selbst nach der Methode von Krafft dargestellt, zum Theil auch von Kahlbaum-Berlin bezogen.

Bei der Darstellung des Methylsters der Undecylensäure nach verschiedenen Methoden zeigte es sich, dass die Esterificirung am glattesten und bequemsten nach der E. Fischer'schen Methode durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure (10-proc.) zu erhalten ist. Sdp. 124° unter 10 mm Druck. Der so gewonnene Undecylensäureester wurde dann mit Bromwasserstoff gesättigt, in geschlossenen Flaschen bei gew. Temperatur stehen gelassen und die Operation noch ein oder zwei Mal wiederholt. Die Lösung wurde dann mit etwas Methylalkohol versetzt und gekocht, damit die freigewordene Säure wieder esterificirt würde. Nach dem Behandeln mit Eiswasser, Waschen mit Sodalösung und Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Ester im Vacuum rectificirt. Der ganz reine, auf diese Weise erhaltene Bromundecylsäuremethylster siedete unter 10 mm Druck bei 165°. Noerdlinger giebt unter diesem Druck den Sdp. 165.5° an.

Einwirkung von Bromundecylsäureester auf Natriummalonsäureester.

3.4 g Natrium wurden in der 12-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, die erkaltete Lösung mit 24 g Malonsäureester versetzt und tüchtig umgeschüttelt. Zu dieser Mischung wurden dann 41 g Bromundecylsäureester allmählich unter Umschütteln hinzugegeben. Die Reaction fängt bald an, unter Ausscheidung von Bromnatrium. Man lässt die Mischung erst ca. 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur

stehen und erhitzt dann im Wasserbade bis zur neutralen Reaction. Danach wird auf gewöhnliche Weise der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Als Hauptproduct erhielten wir dabei den bei 223–224° unter einem Druck von 10 mm siedenden Tricarbonsäureester, welcher also mit den Estern von Krafft und Seldis (Sdp. 233–234° unter 10 mm Druck) nicht identisch sein kann.

Der Ester wurde auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abgedampft, aus der Kaliumsalzlösung die Tricarbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht und mit Aether extrahirt. Die erhaltene Tricarbonsäure habe ich nicht weiter untersucht, nicht einmal gereinigt, sondern direct im rohen Zustande weiter zur Dicarbonsäure verarbeitet.

Das habe ich nun auch ganz deutlich in meiner ersten Publication (l. c. pag. 10) angegeben, wo ich sagte: »Die so gewonnene, rohe, ölförmige Tricarbonsäure wurde, ohne weitere Reinigung, in einem weiten Probirrohr im Oelbade erhitzt.« Es ist mir daher ganz unverständlich, dass die HHrn. Krafft und Seldis, da sie erst angegeben haben, dass ihre Undekantricarbonsäure nach gewissen Reinigungen (Ausbreiten des bei Zimmertemperatur in dickeren Schichten ziemlich hartnäckig Aether zurückhaltenden Oels in ganz flachen Schichten) erstarrte und sogar pulverisirbar wurde, bald darauf hinzufügen: »Dieselbe ist also keineswegs ein Oel, wie Komppa angiebt.« Ob meine Tricarbonsäure nun fest oder ölförmig ist, habe ich garnicht angeben können, da ich überhaupt nicht versucht habe, sie zu reinigen, was ja auch für den Hauptzweck meiner Arbeit keine Bedeutung hatte. Es ist aber zwecklos, die Eigenschaften bei zwei Substanzen, von welchen man sicher weiss, dass die eine viel unreiner ist als die andere, mit einander zu vergleichen.

Uebrigens können unsere Tricarbonsäuren unmöglich identisch sein, und auch deshalb ist es nicht angängig, sie — auf diese Weise — mit einander zu vergleichen.

Beim Erhitzen spaltet meine Tricarbonsäure (bei ca. 125°) Kohlendioxyd ab und geht in die entsprechende Dicarbonsäure über, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Zur weiteren Reinigung wurde sie in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit etwas Thierkohle gekocht und abfiltrirt. Beim Zufügen von verdünnter Salzsäure fällt die neue Säure gewöhnlich ganz fest und weiss aus; anderenfalls muss man sie fractionirt ausfällen. Sie wird auf Thonplatten gestrichen und aus kochendem Benzol umkrystallisirt. Für die synthetischen Zwecke ist sie dann rein genug. Die Ausbeute, von oben angegebenen Mengen ausgehend, betrug ca. 11 g. Für die

Analyse und die physikalischen Bestimmungen wurde sie aber noch einige Male aus kochendem, sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt nicht mehr stieg.

Die so erhaltene reine Dicarbonsäure, $C_{13}H_{24}O_4$, bildet kleine, ganz farblose, flache Nadeln, die bei $81-82^\circ$ schmelzen. Im Vacuum destillirt sie unzersetzt unter einem Druck von 10 mm bei 238° (uncorr.). Die Brassylsäure siedet nach Krafft und Seldis bei 265° unter 25 mm. Die überdestillirte, ganz weisse und krystallinische Säure schmolz bei $79-81^\circ$ und nach dem Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol wieder bei $81-82^\circ$.

Hierdurch ist wohl mit Sicherheit bewiesen, dass meine Dicarbonsäure rein war.

0.1301 g Sbst.: 0.3048 g CO_2 , 0.1155 g H_2O . — 0.1236 g Sbst.: 0.1086 g H_2O .

$C_{13}H_{24}O_4$. Ber. C 63.93, H 9.84.

Gef. » 63.89, » 9.86, 9.76.

Dass die Säure eine zweibasische ist, zeigte eine Titrirung: 0.2883 g Säure verbrauchten in wässrig-alkoholischer Lösung 23.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. Ber. 23.62 ccm.

Dieses Resultat bestätigte die Analyse des auf gewöhnliche Weise erhaltenen Silbersalzes:

0.1037 g Sbst.: 0.0489 g Ag.

$C_{13}H_{22}O_4Ag_2$. Ber. Ag 47.16. Gef. Ag 47.16.

Die Löslichkeit der Säure in kaltem Wasser, durch Titration bestimmt, ist sehr gering: 1 Theil Säure löst sich in 9660 Theilen Wasser. In Alkohol, Aether, Aceton und Benzol ist sie viel leichter löslich.

Das Baryumsalz wurde durch Digeriren der Säure in wässriger Lösung mit kohlen-saurem Baryum bei gewöhnlicher Temperatur und Eindunsten des Filtrats dargestellt. Weisses, krystallinisches Pulver.

0.3270 g Sbst. (bei 150° getrocknet): 0.2001 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{22}O_4Ba$. Ber. Ba 36.15. Gef. Ba 36.07.

Diamid, $C_{11}H_{22}(CO.NH_2)_2$. Einige Decigramm der trocknen Säure (1 Mol.) wurden mit berechneter Menge (2 Mol.) Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salzsäure-Entwicklung aufgehört hatte. Das erhaltene Gemisch wurde dann einer mit Eis abgekühlten, concentrirten Ammoniaklösung allmählich zugefügt. Das gebildete Amid fiel in weissen Flocken aus. Nach einigem Stehen wurde es abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet aus Alkohol ein weisses krystallinisches Pulver, aus Wasser dagegen lange, haarfeine Nadeln, die bei $155-156^\circ$ schmelzen¹⁾.

¹⁾ In meiner ersten Publication steht in Folge eines Schreibfehlers 150.5° , statt 155° .

0.0623 g Sbst.: 6.33 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{13}H_{26}N_2O_2$. Ber. N 11.57. Gef. N 11.61.

Der Dimethylester, $C_{11}H_{22}(CO.OCH_3)_2$, wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt und auf gewöhnliche Weise isolirt.

Der reine, im Vacuum fractionirte Ester siedet bei 184° unter 11 mm und bei 319–321° unter atmosphärischem Druck. Er bildet eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit, die in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis nicht erstarrt¹⁾ und das spec. Gew. $D_{20}^{20} = 0.9697$ besitzt.

0.1188 g Sbst.: 0.2883 g CO_2 , 0.1055 g H_2O .

$C_{15}H_{28}O_4$. Ber. C 66.17, H 10.29.

Gef. » 66.17, » 9.87.

Als der reine Ester mit alkoholischem Kali verseift wurde, erhielt ich die ursprüngliche Säure vom unveränderten Schmp. 82° zurück.

Die Elektrosynthese der Dekamethyldicarbonsäure.

Durch Elektrolyse des Estersalzes der *n*-Pimelinsäure, $HOOC.[CH_2]_5.COOH$, sollte man nach Crum-Brown und Walker²⁾ zu der sicher normalen Dekamethyldicarbonsäure, $C_{12}H_{22}O_4$, gelangen. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist dieses nun auch der Fall.

Die reine Pimelinsäure (9 g) wurde durch 6-stündiges Kochen mit Alkohol (40 g) und concentrirter Schwefelsäure (4 g) esterificirt. Der erhaltene Diäthylester (9 g) wurde behufs Ueberführung in das entsprechende estersaure Kalium mit der berechneten Menge alkoholischen Kaliumhydrats (1 Mol.) versetzt und damit etwa 6 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Darauf wurde die Lösung, unter Einleiten von Kohlendioxyd, auf dem Wasserbade eingedampft. Der weisse, halbfeste Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung durch Extraction mit Aether vom unveränderten normalen Ester befreit und wieder auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft.

Für die Elektrolyse wurde dieser letztgenannte Rückstand (6.5 g), aus dem Estersalz und ein wenig Kaliumcarbonat bestehend, in 4.5 ccm Wasser gelöst und die Lösung in einen Platintiegel gegossen,

¹⁾ Der Brassylsäure-Dimethylester erstarrt aber schon bei Zimmertemperatur auch in ziemlich unreinem Zustande (Sdp. zwischen 195–215° unter 10 mm), wie ich bei der Darstellung grösserer Mengen Brassylsäure aus der Erucasäure beobachtet habe. Meine Säure kann also auch deshalb unmöglich unreine Brassylsäure sein.

²⁾ Ann. d. Chem. 261, 121 [1891].

der bis zur Hälfte davon erfüllt wurde. Als Anode fungirte ein spiralförmiger Platindraht, der Tiegel selbst war die Kathode. Die Stromstärke aus einer Accumulator-Batterie betrug während der Elektrolyse in den ersten 30 Minuten 2 Amp., danach während weiterer 15 Minuten 3 Amp. Obgleich der Tiegel mit Schneewasser abgekühlt wurde, war die Gasentwicklung doch sehr stark. Die entweichenden Gase hatten einen starken, an Melonen erinnernden Geruch.

Nach der Elektrolyse schwamm auf der Oberfläche des Elektrolyten eine gelbliche Oelschicht, die mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieben etwa 2 g von dem neuen Ester zurück, der in einer Kältemischung nicht erstarrte. Er wurde direct durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol abgedampft und das zurückgebliebene Salz in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und daraus die erhaltene Säure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt.

Durch Umkrystallisiren aus sehr viel kochendem Wasser erhielt man daraus feine, flache Nadeln, die, auf dem Filter getrocknet, ganz dasselbe Aussehen von »silberglänzenden Schuppen« besaßen, wie Noerdlinger¹⁾ es für seine Dekamethyldicarbonsäure angibt. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Säure lag bei 125.5–127°. Noerdlinger giebt für seine Säure den Schmp. 124.5–125.5° an.

Die ausgeführte Titrirung zeigte, dass eine zweibasische Säure von der erwarteten empirischen Zusammensetzung vorlag:

0.0423 g Säure (in wässrig-alkoholischer Lösung) verbrauchten 3.70 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Kalilauge; berechnet 3.68 ccm.

Zur weiteren Controlle wurde das Silbersalz dargestellt und analysirt:

0.0456 g Sbst.: 0.0223 g Ag.

$C_{12}H_{20}O_4Ag_2$. Ber. Ag 48.65. Gef. Ag 48.90.

Auch die Löslichkeit meiner elektrolytischen Säure und der Noerdlinger'schen Säure stimmen ziemlich gut überein:

100 ccm bei 23° gesättigte Lösung brauchen 0.52 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-KOH.

100 » » 100° » » » 9.2 » » »

100 Theile Wasser von 23° lösen also 0.0059 Theile Säure.

100 » » » 100° » » 0.105 » » »

Noerdlinger giebt an, dass die entsprechenden Zahlen bei seiner Säure: 0.005 (bei 23°) und 0.113 (bei 100°) sind.

Aus dem Gesagten geht mit voller Sicherheit hervor, dass die Dicarbonsäure und die Substanzen überhaupt, welche ich durch die

¹⁾ Diese Berichte 23, 2358 (1890).

besprochene Synthese erhalten habe, von den Verbindungen, welche Krafft und Seldis bei derselben Synthese bekommen haben, ganz verschiedene Körper sind und mit diesen nicht verglichen werden können. Und Jedermann muss wohl gestehen, dass ich in Anbetracht der einfachen Synthese, durch welche die Säure erhalten wurde, und auf Grund der weiteren, oben angeführten, gewissenhaften Bestimmungen und Beweisführungen berechtigt war, meine Dicarbonsäure als normale Undekamethylendicarbonsäure zu betrachten, und daraus weitere Schlüsse auf die Constitution der Erucasäure und Brassidinsäure zu ziehen — bis neue Thatsachen vorgebracht werden, welche diese Betrachtung nicht mehr gestatten. Es ist wohl auch nicht das erste Mal, dass man in der organischen Chemie durch zwei äusserlich ganz ähnliche Synthesen zu verschiedenen Resultaten gekommen ist, ohne dass man behaupten kann, dass die Angaben des Einen oder des Anderen unrichtig sind. Durch solche »Collisionen« hat man sogar oft recht schöne Thatsachen gefunden.

Helsingfors (Finland), Laboratorium des Polytechnicums.

141. Bruno Schilling: Zur Kenntniss der Griess'schen γ -Diamidbenzoësäure und der Verbindungen derselben mit Zuckerarten¹⁾.

Aus dem gährungschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 2. April 1901.)

Während das Phenylhydrazin Emil Fischer's bekanntlich ein vorzügliches Mittel abgibt zur Erkennung gewisser Zuckerarten, insbesondere der Monosaccharide, so gewährt es doch bei anderen Zuckerarten nicht die gewünschte Sicherheit. Letztere wird namentlich vermisst, wenn es sich darum handelt, Maltose und Isomaltose unter den hydrolytischen Spaltungsproducten der Stärke nachzuweisen. Emil Fischer²⁾ theilt selbst mit, synthetisches Isomaltosazon, mit der halben Menge Maltosazon umkrystallisirt, verändere die Eigenschaften des Letzteren so stark, dass es nicht mehr wiedererkannt wird. Diese Thatsache hat denn auch dazu geführt, dass die Existenz der von C. J. Lintner und G. Düll unter den hydrolytischen Spaltungsproducten der Stärke nachgewiesenen Isomaltose in Zweifel gezogen wurde. Wenn nun auch noch andere als auf das Osazon sich erstreckende Beobachtungen für die Existenz der hydrolytischen

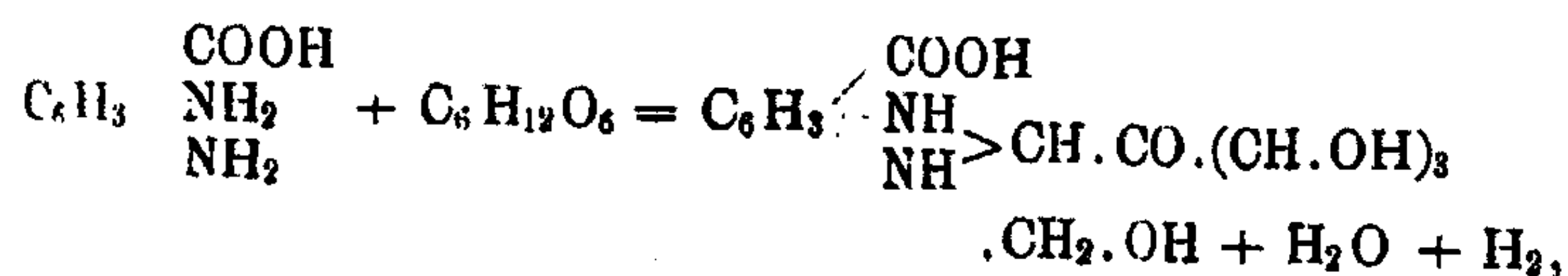
¹⁾ Inaugural-Dissertation, München 1899.

²⁾ Diese Berichte 28, 3024 [1895].

Isomaltose sprechen, und Lintner und Düll sich nicht begnügt haben, ihre Producte nur durch das Osazon zu charakterisiren, so wird man, wie Lintner¹⁾ selbst zugiebt, über die Natur der Isomaltose doch dann erst zu völliger Klarheit kommen, wenn es gelingt, neue, wohldefinierte Verbindungen dieses Körpers darzustellen.

Die Absicht, zu solchen Verbindungen der Maltose und Isomaltose zu gelangen, welche weniger leicht veränderlich sind als die Osazone und sich daher eher zur Charakterisirung dieser Zuckerarten eignen, schien sich durch Condensation dieser Zuckerarten mit der γ -Diamidobenzoësäure von Griess, $C_6H_3(NH_2)_2.COOH$ (1:2:3), verwirklichen zu lassen.

P. Griess und G. Harrow haben solche Condensationsproducte der γ -Diamidobenzoësäure mit Dextrose, Maltose, Arabinose und Galactose erhalten und beschrieben²⁾. Nach ihren Ausführungen sollen sich diese Verbindungen durch gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, dabei leicht gebildet werden und auch leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden können. Bezüglich der Constitution und Bildung haben sie folgende Bildungsgleichung z. B. für Dextrose aufgestellt:



sodass man an eine ähnliche Oxydationswirkung auf die der Aldehydgruppe benachbarte Alkoholgruppe denken könnte, wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin im Ueberschuss auf die verschiedenen Zuckerarten, ohne dass allerdings, wie bei der Osazonbildung, ein zweites Molekül γ -Diamidobenzoësäure in Reaction tritt. Einen Beweis für diese Constitution führen sie nicht an. -- Ueber den Verbleib des der Gleichung nach sich abspaltenden Wasserstoffs sagen sie aus, dass derselbe nicht im freien Zustand aufträte, sondern zur Bildung von Substanzen verwendet würde, die in der Mutterlauge gelöst bleiben, deren Untersuchung aber wegen der gummiartigen Beschaffenheit schwierig ist. Als besondere Eigenschaften dieser Verbindungen führen sie an, dass sie sich wie starke Amidosäuren verhalten, indem sie sich sowohl mit Basen als auch mit Säuren verbinden zu Körpern, die sich allerdings weder durch gutes Krystallisationsvermögen, noch durch Schwerlöslichkeit auszeichnen, dass sie Lakmislösung röthen, die Ebene des polarisirten Lichtstrahles in saurer und alkalischer Lösung drehen, Fehling'sche Lösung aber nicht zu reduciren vermögen.

¹⁾ Chemikerzeitung 21, 787 [1897].

²⁾ Diese Berichte 20, 281, 2210, 3117 [1887].

Zunächst war die Beschaffung des Ausgangsmaterials, der γ -Diamidbenzoëssäure, mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verbunden; auf die Wege, auf welchen sie von Griess erhalten wurde, wie sie fernerhin die Untersuchungen von Rieche, Kayser und Hübner vorgezeichnet haben, soll hier nicht eingegangen¹⁾, sondern nur kurz das Verfahren skizzirt werden, welches schliesslich am besten zum Ziele führte.

Zur Darstellung der 1.2.3-Diamidbenzoëssäure wurde vom *m*-Nitrobenzaldehyd ausgegangen, welcher mittels concentrirter Chromsäurelösung in der Kälte zur *m*-Nitrobenzoëssäure oxydirt wurde. Diese wurde darauf mit Hülfe von Schwefelammonium zur *m*-Amidbenzoëssäure reducirt, wobei häufig Zwischenproducte vom Schmp. 154—155° auftraten; auch wurde für die *m*-Amidbenzoëssäure statt des richtigen Schmp. 173° häufig der von 165° beobachtet. Bei der Nitrirung wurde im Wesentlichen nach den Angaben Kayser's²⁾ gearbeitet, der die acetylrte Amidbenzoëssäure in höchst concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.52 einträgt. Bei der Darstellung der Baryumsalze zwecks Trennung der zwei hauptsächlich gebildeten Nitroproducte mittels Baryumcarbonat und bei der Verseifung mittels Baryumhydroxyd ist es geboten, in sehr verdünnter Lösung zu arbeiten, da durch beide Baryumverbindungen die Nitroamidosauren unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt werden, wie dies Griess³⁾ und Salkowski⁴⁾ bei der Behandlung mit starker Kalilauge beobachtet haben. Bei der Nitrirung wird hauptsächlich 2-Nitro-3-acetylamidoprodukt erhalten, wenig 3-Acetylamido-4-nitroproduct; die symmetrische Säure konnte nur in ganz geringen Mengen nachgewiesen werden. Das 1.3.6-Product konnte nicht aufgefunden werden. Der Gedanke, dass auch dieses Derivat gebildet wurde, lag deshalb besonders nahe, weil es Griess⁵⁾ beim Nitriren der *m*-Uramidbenzoëssäure erhalten hat. Die Nitroamidbenzoëssäuren wurden unter dem Mikroskop in 2 verschiedenen Krystallformen beobachtet; die 2-Nitro-3-amidbenzoëssäure zeigte neben dem von Kayser aufgefundenen Schmelzpunkt von 156—157° auch häufig den von 146° (Isomerie?). Die Reduction der Nitroamidbenzoëssäuren erfolgt mittels Zinn und concentrirter Salzsäure. Man fällt dann das Zinn aus der stark verdünnten salzsauren Lösung in der Wärme durch Schwefelwasserstoff aus; die salzsauren Salze der Diamidbenzoëssäuren sind ausserordentlich oxydabel, und ihre Lösungen müssen im Vacuum eingedampft werden. Das salz-

¹⁾ Vergl. Dissert. S. 10. ²⁾ Diese Berichte 18, 2915 [1885].

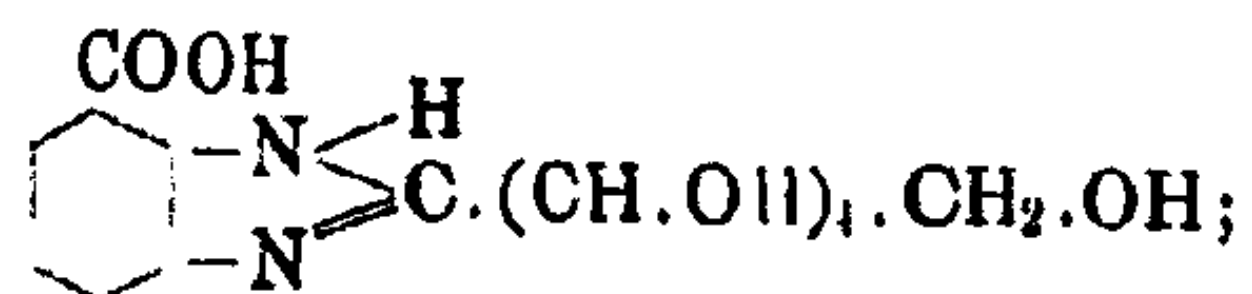
³⁾ Diese Berichte 11, 1734 [1878]. ⁴⁾ Ann. d. Chem. 173, 54 [1874].

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2], 5, 227 und diese Berichte 2, 435 [1869]; 5, 199 [1872].

saure Salz der 1.2.3-Diamidobenzoësäure hat die Zusammensetzung $C_7H_8N_2O_9 \cdot HCl$. Die nach genügendem Eindampfen in der Kälte ausfallenden, langen, weissen Nadeln des salzsauren Salzes befreit man durch Absaugen und Waschen mit etwas Wasser möglichst von der anhaftenden Salzsäure und zersetzt sie, in wenig Wasser gelöst, durch eine concentrirte Lösung von Natriumacetat. Der Schmelzpunkt der γ -Diamidobenzoësäure liegt unter Zersetzung bei $190-191^\circ$.

Glucos- γ -diamidobenzoësäure. Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Griess und Harrow verfahren und deren Beobachtungen bestätigt gefunden. Jedoch war stets die Ausbeute ausserordentlich schlecht und die Reinigung durch Umkrystallisiren aus Wasser — andere Lösungsmittel waren nicht aufzufinden — erschwert, da leicht Zersetzung eintritt. Der Schmelzpunkt liegt bei 243° .

Griess und Harrow stellen nach ihren Analysen die oben angegebene Bildungsgleichung auf. Hiernach besitzt das Condensationsproduct die zusammengezogene Formel $C_{13}H_{16}N_2O_7$. Diese wurde durch die Analyse bestätigt, jedoch liegt mit grosser Wahrscheinlichkeit ein Benzimidazolderivat folgender Constitution vor:



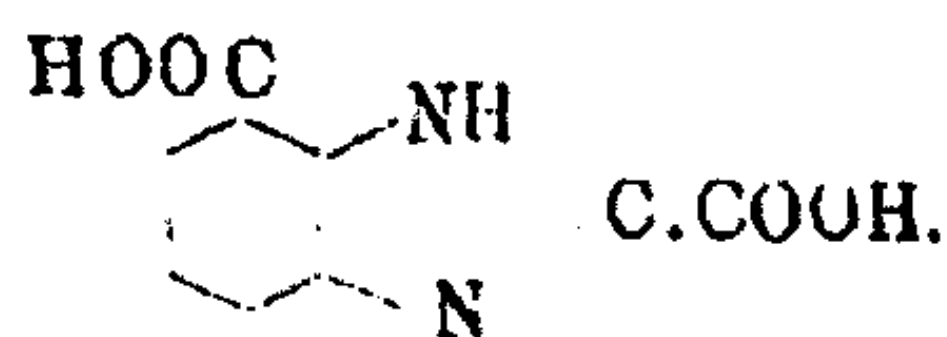
denn bei der Abspaltung des Zuckerrestes mit Kaliumpermanganat in saurer und neutraler bzw. alkalischer Lösung entsteht die Monocarbonsäure des Benzimidazols:



Die Identität derselben wurde durch die Analyse festgestellt, ferner durch Vergleich mit der aus Diamidobenzoësäure und Ameisensäure dargestellten Monocarbonsäure des Benzimidazols; bei der trocknen Destillation mit gebranntem Kalk bildete sich glatt Benzimidazol. Aus der Glucos- γ -diamidobenzoësäure selbst konnte durch Destillation mit Kalk Benzimidazol nicht erhalten werden. Ein Schmelzpunkt konnte bei dieser Monocarbonsäure bis 360° nicht aufgefunden werden. Ueber den Verbleib des der Bildung des Condensationsproductes gemäss sich abspaltenden Wasserstoffs war nichts zu ermitteln.

Malto- γ -Diamidobenzoësäure. Beim Arbeiten nach den Angaben von Griess und Harrow wurde das Condensationsproduct nicht erhalten, wohl aber nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler in concentrirter wässriger Lösung. Die Ausbeute war auch hier wiederum unter den verschiedensten Versuchsbedingungen sehr

schlecht. Der Schmelzpunkt liegt bei 235°. Die von Griess und Harrow angegebenen Eigenschaften wurden im Allgemeinen bestätigt gefunden. Zunächst resultirt aber ein Product, das 1 Mol. Wasser enthält; das wasserfreie krystallisirte in Blättchen, das wasserhaltige in Nadelchen. Bei der Behandlung mit Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) wird Dextrose abgespalten und zwar nahezu in dem Verhältniss, dass 1 Mol. Condensationsproduct 1 Mol. Dextrose liefert. Bei Behandlung mit Natronlauge in der Wärme wird der Zuckerrest nicht abgespalten im Gegensatz zum Verhalten der Osazone¹⁾ der Di- und Poly-Saccharide, welche beim Kochen mit Natronlauge Glyoxalosazon liefern. Die Abspaltung des übrigen Zuckerrestes gelingt ebenfalls mit Hilfe von Kaliumpermanganat; es resultirt aber merkwürdigerweise nicht dieselbe Monocarbonsäure des Benzimidazols wie nach der Beobachtung der Abspaltung von Dextrose durch die Säure anzunehmen war, sondern die Dicarbonsäure folgender Constitution:



Die Analysen ergaben dieses Resultat; auch wurden durch einen Titrationsversuch mittels $\frac{n}{10}$ Kalilauge 2 Carboxylgruppen nachgewiesen. Ein charakteristischer Schmelzpunkt konnte bei dieser Dicarbonsäure bis 360° nicht beobachtet werden. Die Verschiedenheit dieser Reaction im Gegensatz zu der Wirkung des Permanganats auf Gluko- γ -diamidobenzoësäure ist mit den angenommenen Formeln der Disaccharide nicht in Einklang zu bringen. Die Malto- γ -diamidobenzoësäure ist in demselben Sinne wie die Gluco- γ -diamidobenzoësäure ein Benzimidazolderivat. Benzimidazol selbst konnte aber auch nicht direct aus dem Condensationsproduct durch trockne Destillation mit gebranntem Kalk gewonnen werden.

Isomaltose und γ -Diamidobenzoësäure. Ein Syrup, wie er aus Stärke durch Oxalsäure nach den Vorschriften von Lintner und Düll²⁾ dargestellt war, wurde der Einwirkung von γ -Diamidobenzoësäure unterzogen. Es konnte zwar kein Condensationsproduct in fester Form erhalten, wohl aber in Lösung dadurch nachgewiesen werden, dass aus dem Reaktionsgemisch beim Behandeln mit Kaliumpermanganat die Benzimidazoldicarbonsäure ausfiel. Ein indirecter Beweis für die Existenz wenigstens einer anderen Zuckerart als der Maltose wurde dadurch erbracht, dass man die ursprüngliche Zuckerart vergähren liess und nach dem Abfiltriren der Hefe und Abdampfen

¹⁾ C. J. Lintner, Chemikerzeitung 20, 79 [1896].

²⁾ Diese Berichte 28, 1522 [1895].

des Alkohols den vergohrenen Zucker durch Maltose ersetzt; aus dieser Lösung wurde unter den bei den Condensationen mit Maltose ermittelten günstigsten Bedingungen die Malto- γ -Diamidbenzoëssäure glatt erhalten.

Milchzucker und γ -Diamidbenzoëssäure. Auch mit Milchzucker verbindet sich die γ -Diamidbenzoëssäure zu kleinen pyramidenförmigen Kryställchen, welche bei 206° schmelzen. Bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat fällt die Dicarbonsäure des Benzimidazols aus.

Einer allgemeinen Anwendbarkeit der γ -Diamidbenzoëssäure als Reagens auf Zuckerarten steht einmal die immerhin schwierige Zugänglichkeit dieser Säure entgegen, ferner die schlechte Ausbeute bei der Condensation und auch die nicht ganz leichte Reinigung. Immerhin ist es nicht ausgeschlossen, dass diese Condensationsproducte in einzelnen Fällen zur Identificirung von Zuckerarten herangezogen werden können. Die Schmelzpunkte z. B. sind entschieden constant als man im Allgemeinen bei den Osazonen beobachtet.

Versuche, auch die *m,p*-Diamidbenzoëssäure mit Zuckerarten zur Condensation zu bringen, hatten ein negatives Resultat.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung des Hrn. Prof. Dr. C. J. Lintner ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für sein Interesse und seine Leitung meinen besten Dank sage.

142. K. A. Hofmann und Eduard Strauss: Ueber das radioactive Blei.

(2. Mitteilung.)

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

(Eingegangen am 26. März 1901.)

Wir haben in diesen Berichten mitgetheilt¹⁾, dass aus den Mineralien Pechblende, Bröggerit, Uranglimmer und Samarskit nach den üblichen analytischen Methoden ein radioactives Bleisulfat erhalten wird, das nach Monaten seine Strahlung verliert, aber durch Kathodenstrahlen wieder fähig wird, durch Aluminiumblech, Luft, Glas und Papier hindurch auf die photographische Platte zu wirken. Da gewöhnliches Bleisulfat auch nach Zumischung der verschiedenartigsten Stoffe, z. B. inactivem Uransulfat, Wismuthsulfat, Quecksilber-, Thallium-, Platin-Sulfat sich durch Kathodenstrahlen nicht activiren liess, so schlossen wir auf die Anwesenheit eines neuen, bisher unbe-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3126 [1900]; 34, 8 [1901]; 34, 407 [1901].

kannten Stoffes in unseren Bleipräparaten. Dieser Schluss wurde besonders bekräftigt durch die quantitative Untersuchung der aus den leichter löslichen Chloridfractionen dargestellten Sulfate. Wir erhielten 41.35 und 42.00 pCt. SO_4 , während reines Bleisulfat nur 31.71 pCt. SO_4 liefern muss.

Unsere neuesten Versuche wurden mit Materialien ausgeführt, die wir theils der Güte des bekannten Forschers Dr. F. Giesel verdanken, zum grösseren Theil aber aus Bröggerit¹⁾ und Pechblende abchieden. Unsere Bleipräparate wurden stets in folgender Weise hergestellt.

Das Mineral oder die bleireichen Substanzen der Uranabfälle werden in Salpetersäure gelöst und aus 2-procentiger wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, dann mit schwefelwasserstoffhaltiger 2-procentiger Salzsäure ausgewaschen. Diese Sulfide digerirten wir mit einem Gemisch von Ammoniak und gelbem Schwefelammonium bei 30° 6 Stunden lang, dann filtrirten wir und wuschen mit dieser Mischung und schliesslich mit Wasser vollständig aus. Der Rückstand enthielt Schwefelblei, Schwefelwismuth und Schwefelkupfer. Daraus vertrieben wir mit starker Salzsäure zunächst den Schwefelwasserstoff und führten dann durch Eindampfen mit Schwefelsäure Alles in Sulfat über. Aus diesem zogen wir mit 10-procentiger Schwefelsäure Wismuth und Kupfer aus: es blieb nur unlösliches Sulfat zurück. Dieses war durch Kathodenstrahlen activirbar, woraus folgt, dass die neue Substanz dem Blei sich sehr ähnlich verhält, analytisch mit diesem verglichen werden und von diesem begleitet sein kann.

Zur specielleren Trennung führten wir das Sulfat nach der Zersetzung durch Soda in Chlorid über und krystallisirten dieses fractionirt aus Wasser. Die activirbare Substanz häuft sich dann in den leichter löslichen Theilen an. Ausserdem enthalten diese, falls sie aus Pechblende²⁾ hergestellt wurden, noch ein Metall von ganz absonderlichen Reactionen.

Zunächst beobachtet man, dass die Chloridlösung der leichtest löslichen Fractionen beim Eindampfen sich gelb bis braungelb färbt. Löst man den Rückstand in Wasser, so erhält man eine gelbliche Lösung, aus der durch Schwefelwasserstoff nach Zusatz von Salzsäure bis zu 3 pCt. ein braunes, bald schwarz werdendes Sulfid ausfällt. Dies wuschen wir wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit gelbem Schwefelammonium, rauchten mit Salzsäure und schliesslich mit Salpetersäure und Schwefelsäure ab. Dieses Sulfat war in verdünnter Schwefelsäure unlöslich und wurde durch Kathodenstrahlen stark activ. Der Vergleich

¹⁾ Ueber die quantitative Analyse dieses Minerals vergl. die nachstehende Abhandlung.

²⁾ Im Bröggerit fanden wir diese neueste Substanz nicht.

mit dem aus Bröggerit in gleicher Weise dargestellten, noch stärker activirbaren Sulfat bewies, dass in dem Präparat aus Pechblende noch eine neue Beimengung vorkommt. Reine 5-procentige Kalilauge färbte das Sulfat zunächst bräunlichgelb, beim Erwärmen entstand eine klare Lösung. Diese wurde von oben her bald braun und schied dann beim Erhitzen eine Menge violettbrauner Flocken ab. Die Flocken lösten sich in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe und hinterliessen beim Eindampfen eine braungelb tingirte Krystallmasse. Das Nitrat war im trocknen Zustande braun gefärbt, in wässriger Lösung braungelb, etwa ähnlich wie eine Ruthenchloridlösung. Daraus fielen durch Ammoniak allmählich braune Flocken heraus. Die Farbe des Jodids ist dunkelroth. Ferrocyankalium gab mit der Nitratlösung keine Farbreaction.

Zwar hat unsere Substanz manche Aehnlichkeit mit dem Ruthenium, doch ist das Ruthenisulfat eine orange gelbe, zerfliessliche, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, während unser Sulfat weiss gefärbt ist und sich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure nicht auflöst. Auch verträgt unser Sulfat eine Temperatur von 400—500° ohne sich merklich zu zersetzen. Erhitzt man dieses mit Soda bei Luftabschluss auf 450°, so geht beim nachfolgenden Ausziehen mit Wasser der grösste Theil farblos in Lösung, der Rückstand ist gelb.

Das Aequivalentgewicht dieser gefärbten Beimengung ist viel niedriger als das des Bleies. Wir analysirten das Sulfat in der früher¹⁾ mitgetheilten Weise und erhielten aus 0.0643 g Substanz 0.0762 g BaSO₄. Daraus folgt ein Gehalt von 48.75 pCt. SO₄ und ein Aequivalentgewicht des Metalles = 50.46. Ist dies zweiwerthig, dann ist das Atomgewicht = 100.92. Es wäre dies also das homologe Mangan. Doch haben wir diese Substanz noch viel zu wenig untersucht, als dass wir mehr denn Vermuthungen aussprechen könnten.

Auf die Activirbarkeit unserer Bleipräparate scheint dieser Stoff keinen Einfluss zu haben.

Die andere Componente der leichtest löslichen Fractionen steht dem gewöhnlichen Blei viel näher als die erwähnte färbende Substanz. Sie findet sich im Bröggerit in grösserer Menge als im Uranpecherz, giebt beim Fällen aus der kalialkalischen Lösung durch Bromwasser und darauffolgenden Zusatz von Essigsäure ein im Vergleich zum Bleidioxid heller gefärbtes, höheres Oxyd, das mehr dem Eisenhydroxyd ähnlich ist. Das Jodid ist gelb; das Sulfid fällt aus 4-procentiger Salzsäure durch Schwefelwasserstoff zuerst bräunlich, dann schwarz aus, ohne dass wir eine rothe Zwischenfarbe beobachteten. Die bislang reinste Substanz stellten wir aus Bröggerit dar, indem wir das Chlorid fractionirt krystallisirten; die leichtest löslichen Antheile wurden zur Trockne eingedampft, mit reinem Wasser aus-

¹⁾ Diese Berichte 34, 9 [1901].

gezogen¹⁾, dann durch Einengen und Zusatz einiger Tropfen Salzsäure noch kleine Mengen Chlorblei ausgeschieden und die Mutterlauge 4-procentig salzsauer gemacht. Schwefelwasserstoff schlug ein schwarzes Sulfid nieder, das in der früher²⁾ erwähnten Weise in Sulfat verwandelt, gewaschen und getrocknet wurde. Davon gaben 0.1086 g nach dem Zersetzen mit Soda bei 400–500° 0.0946 g BaSO₄, was einen Gehalt von 35.83 pCt. SO₄ ergibt. Das Aequivalentgewicht folgt daraus zu 85.98.

Da nun unsere Gründe für die früher angenommene Vierwerthigkeit durch die Auffindung der vorhin erwähnten, gefärbten Beimengung hinfällig geworden sind, so halten wir es im Hinblick auf die grosse Aehnlichkeit mit dem Blei für wahrscheinlich, dass das fragliche Metall im Sulfat zweiwertig ist. Aus dieser, noch zu beweisenden Annahme würde dann das Atomgewicht = 171.96 folgen, und wir hätten so das höhere Homologe des Zinns vor uns, also das Metall, das im periodischen System die Lücke zwischen Zinn und Blei ausfüllt. Doch ist diese Möglichkeit noch keineswegs als bewiesene Thatsache anzusehen. Auch können wir nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass diese Substanz die Activirbarkeit bedingt. Ausdrücklich betonen müssen wir, dass die Schwefelsäurebestimmungen im Sulfate nur in der angegebenen Weise zu brauchbaren Resultaten führen; denn wenn man mit Sodaauslösung auch längere Zeit (4 Stunden) kocht und die Flüssigkeit wiederholt erneuert, so erhält man viel zu wenig Schwefelsäure, z. B. nur 22.34 pCt. SO₄³⁾. Selbst wenn das Sulfat in reiner, verdünnter, salzsaurer Lösung direct mit Chlorbaryum gefällt wird, erhält man zu niedrige Werthe, z. B. 26.8 pCt. SO₄ und 28.7 pCt. SO₄. Es folgt daraus, dass das Sulfat im Vergleich mit dem Bleisulfat die Schwefelsäure viel schwieriger abgibt.

Ausser der vorhin mitgetheilten Analyse haben wir noch eine Reihe von Bestimmungen, die für weniger reines Material, z. B. 34.41 pCt. SO₄, 33.54 pCt. SO₄, 33.69 pCt. SO₄, also sämmtlich höhere als für Bleisulfat (31.71 pCt. SO₄) berechnete Werthe, ergaben. Um unsere Bestimmungsmethode zu controlliren, analysirten wir in genau gleicher Weise auch zwei Sulfate, die aus den schwerst löslichen Chloridfractionen erhalten wurden.

0.7428 g Sbst.: 0.5752 g BaSO₄ — 0.2440 g Sbst.: 0.1858 g BaSO₄.
PbSO₄. Ber. SO₄ 31.71. Gef. SO₄ 31.91, 31.37.

Daraus folgt also die Zuverlässigkeit unserer Methode und die Thatsache, dass die leichter löslichen, als Sulfate stark activirbaren Fractionen einen Stoff mit niedrigerem Aequivalentgewicht als das

¹⁾ Wismuth müsste hierbei als Oxychlorid zurückbleiben.

²⁾ Diese Berichte 34, 9 [1901].

³⁾ cf. unsere Annahme eines zweiten Sulfates, diese Berichte 34, 11 [1901].

Blei hat, einschliessen, während die schwerer löslichen Theile reines Bleisalz enthalten.

Unsere Versuche über die Strahlungsfähigkeit haben uns neuerdings wichtige Aufschlüsse gegeben.

Zunächst ist hervorzuheben, dass die durch Kathodenstrahlen activirten Sulfate ihre Wirksamkeit bis jetzt fünf Wochen lang beibehielten. Die Grenze der Wirkungsdauer können wir vorerst nicht angeben.

Durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Erhitzen bis zur Rothgluth wird die Strahlungsfähigkeit nicht aufgehoben, sondern nur wenig vermindert.

Chemische Umsetzungen ergaben das überraschende Resultat, dass z. B. durch Ueberführung in Sulfid (mit wässrigem Schwefelammonium) ein auch nach dem Trocknen bei 100° absolut inactives Präparat entstand. Als aber ein stark actives Sulfat mit Schwefelwasserstoff im Rose-Tiegel in Sulfid verwandelt wurde und dieses nach dem Zersetzen mit Salzsäure aus der wässrigen Lösung mit Schwefelsäure als Sulfat regenerirt wurde, war dies noch deutlich activ, wenn auch schwächer als das Ausgangspräparat.

Das stark active Sulfat verwandelten wir durch Digeriren mit Jodkaliumlösung in gelbes Jodid und liessen darauf 10 Minuten lang Kathodenstrahlen einwirken. Wir beobachteten grüne Fluorescenz und oberflächliche Zersetzung, aber dies Jodid war danach, auf die Platte gebracht, wirkungslos.

Daraus folgt, dass die Activirbarkeit durch Kathodenstrahlen dem Sulfat eigenthümlich ist, und dass auch dieses die Emissionsfähigkeit besitzt, während das Sulfid diese Eigenschaft in latenter Form zurückhalten kann.

Wichtiger noch ist der augenscheinliche Zusammenhang der Radioactivität unseres Sulfates mit der längst bekannten, sichtbaren Phosphorescenz. Wir erhitzen nämlich Radiobleisulfat (so wollen wir das activirbare Sulfat nennen), das noch viel gewöhnliches Bleisulfat enthielt, mit dem gleichen Gewichte Schwefel im Rose-Tiegel mit durchlocthem Deckel, bis keine Schwefeldämpfe mehr entwichen. Dadurch erhielten wir ein graues Präparat, das aus einem Gemisch von Sulfat und Sulfid bestand. Dies fluorescirte unter den Kathodenstrahlen mit weissem Lichte, leuchtete auch ca. 2 Minuten lang sichtbar nach, zeigte aber dann auf der Platte fast keine Wirksamkeit mehr. Dann erhitzen wir unsere Substanz, um das Sulfid zu oxydiren, und rauchten mit Schwefelsäure ab. So erhielten wir wieder reines Sulfat. Dies zeigte sich nach der Kathodenbestrahlung kräftig activ.

Die sichtbare Phosphorescenz und die für das menschliche Auge unsichtbare Radioactivität können also bei demselben Materiale nach theilweiser chemischer Umwandlung durch die Wirkung der Kathoden-

strahlen erzeugt werden. Sollte dies nicht einen engeren Zusammenhang zwischen beiden Strahlungen erkennen lassen?

Um dem Einwande zu begegnen, als handle es sich bei unseren radioactiven Sulfaten im Wesentlichen um eine schwache gewöhnliche Phosphorescenz, weisen wir auf die lange Dauer der Wirksamkeit hin und erwähnen hier noch unsere Versuche über die Durchdringungsfähigkeit der durch Kathodenstrahlen in unseren Präparaten erregten Strahlen. Ein Aluminiumblech von 1 mm Dicke wurde so leicht durchdrungen wie die Glasschicht der photographischen Platte. Ein kaum dickeres Kupfer-, Zink- oder Blei-Blech hielt dagegen die Strahlen völlig zurück. Auch eine dünne Schwefelschicht hob die Wirkung auf. Die Bromsilbergelatineschicht ist nicht durchlässig, daher die Schwärzung nur an der der Substanz zunächst liegenden Seite, wenn auch sehr stark, auftritt; eine Kautschukplatte, die für die sichtbaren Strahlen wegen ihrer schwärzlich-braunen Farbe nicht durchsichtig war, wurde ohne bemerkbare Abschwächung durchsetzt, doch zeigte sich hier eine sehr auffallende Ausbreitung der Wirkung.

Wir legten nämlich unsere Substanzen immer in Häufchen in den Innenraum eines 2 cm weiten Porzellauringes, der auf der zu durchdringenden Zwischenschicht auflag. Bestand diese aus Papier, Glas oder einer Aluminiumplatte, so zeigten sich beim Entwickeln der Platte die geschwärzten Stellen nur da, wo oben auf die Substanztheilchen gelegen hatten. Bei Anwendung von Kautschuk waren zwar diese Flecken auch sehr deutlich sichtbar, aber rundum, soweit der Porzellauring reichte, war eine kreisförmige Fläche schwach grau gefärbt. Ein Druckbild kann die Erscheinung nicht sein; wahrscheinlich erwecken die Strahlen in diesem Kautschuk eine Fluorescenz.

Die Wirkung auf das Elektroskop theilt die Strahlung unseres Sulfates mit den Becquerel-Strahlen und dem ultravioletten Lichte. Bei zwei Präparaten, die auf die photographische Platte nicht mehr sehr stark wirkten, klappten die Blättchen in 1.5 resp. 1 Minute zusammen, während dies 15 Minuten dauerte, als auf den Teller des Elektroskops die gleiche Gewichtsmenge gewöhnliches Bleisulfat gelegt wurde.

Zum Unterschiede von Kathodenstrahlen geht die Wirkung der Radiobleisulfate durch Glas und eine 1 cm dicke Luftschicht ohne bedeutende Schwächung hindurch. Wir legten das Präparat (ca. 0.8 g) in ein kleines Glasschälchen, das auf einen 2 cm weiten Porzellauring gesetzt wurde. Dieser lag dann auf der Glasseite der photographischen Platte. Nach 20-stündiger Expositionsdauer zeigte diese beim Entwickeln einen kreisförmigen schwarzen Fleck von derselben Ausdehnung wie die vom Ring umspannte Fläche. Schätzungsweise war die Wirkung hierbei etwa halb so stark, als wenn die Substanz direct auf die Glasseite gelegt wurde.

Unsere Strahlen sind zweifellos den Becquerel-Strahlen nahe verwandt und werden erregt durch Kathodenstrahlen. Da diese schon bei 5 Minuten langer Einwirkung unsere Sulfate in den Stand setzen, wochenlang Energie auszusenden, so ist die Frage von grosser Bedeutung: Welche Arbeit leisten die Kathodenstrahlen in unserem Sulfat? Eine molekulare Umlagerung ist ausgeschlossen, da nach chemischer Umsetzung und schliesslicher Wiedergewinnung das Sulfat noch activ ist.

Bekanntlich laden die Kathodenstrahlen Metalltheile elektrisch negativ, und man könnte nun glauben, unsere Präparate nähmen bei der Bestrahlung elektrische Ladung auf, wären also Accumulatoren für polare elektrische Energie. Diese Annahme widerlegten wir aber dadurch, dass wir mit Kanalstrahlen auf unser stärkst actives Radiobleisulfat 10 Minuten lang einwirkten. Die Kanalstrahlen oder Anodenstrahlen laden mit positiver Elektrizität und mussten daher die Wirksamkeit unserer durch Kathodenstrahlen erregten Präparate aufheben, falls hier eine polare Energie vorhanden ist.

Unser Radiobleisulfat fluorescirte im Anodenlichte¹⁾ weiss²⁾, war aber danach nicht nur nicht weniger activ, sondern es schien sogar noch etwas stärker³⁾ wirksam geworden zu sein. Wir nehmen daher an, dass in unserem Radiobleisulfat durch die Kathoden- und wohl auch durch die Kanal-Strahlen ein Schwingungszustand erregt wird, der dann allmählich durch Ausstrahlung verschwindet. Der Sitz dieser Schwingungen liegt wahrscheinlich nicht im Sulfatmoleküle, sondern in den Atomen des activirbaren Metalls. So wird es begreiflich, dass durch Verwandlung des activirten Sulfates in Sulfid die intraatomischen Schwingungen zwar ihre Aeusserungsfähigkeit verlieren, latent werden, dass sie aber wieder hervortreten, wenn durch die Rückverwandlung in Sulfat die frühere Form wieder hergestellt ist. Es lässt sich auch denken, dass Schwingungen innerhalb der kleinen Dimensionen der Atome kleinere Wellenlänge haben als die unserem Auge sichtbaren Strahlen des phosphorescirenden Strontium- oder Baryum-Sulfidmoleküls.

¹⁾ Wir benutzten die bekannte Anordnung von W. Wien.

²⁾ In den Kathodenstrahlen leuchtet dies Sulfat blau.

Ein radium-baryum-haltiges Sulfat wurde durch Anodenbestrahlung gleichfalls nicht geschwächt.

145. **K. A. Hofmann und W. Heidepriem:**
Eine Bröggerit-Analyse.

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

(Eingegangen am 26. März 1901.)

Das untersuchte Bröggerit wurde uns von Dr. Krantz in Bonn geliefert und stammte aus Raade bei Moss in Norwegen. Da der Eine von uns daraus radioactives Blei in erheblicher Menge erhalten hatte¹⁾, so war die quantitative und qualitative Analyse des Minerals für uns von besonderer Wichtigkeit. Dazu verwendeten wir aus dem übrigens vortrefflichen Materiale zwei schön krystallisirte Stücke, in denen nur winzige Glimmerplättchen eingesprengt waren. Da aber diese beim Aufschliessen mit Salpetersäure im Rückstande blieben, so wurden sie bei der quantitativen Analyse von der verwendeten Substanzmenge einfach abgerechnet.

Das specifische Gewicht der Krystalle fanden wir bei 15° zu 9.06, die Härte zu 5½.

Zwei Versuche mit demselben Material ergaben die Zusammensetzung:

Urandioxyd	= 50.70 pCt. und 49.30 pCt.
Urantrioxyd	= 27.28 » » 28.38 »
Thoroxyd	= 4.66 » » 5.27 »
Yttererden	= 4.27 » » 4.85 »
Eisenoxyd	= 0.40 » » 0.53 »
Wismuthoxyd	= 0.34 » » 0.37 »
Bleioxyd	= 9.28 » » 9.15 »

In welcher Form das Eisen hier vorliegt, haben wir nicht besonders festgestellt, da die Menge dieses Bestandtheiles zu geringfügig war.

Das Uran ist zum grösseren Theile als Oxydul vorhanden, wie die Titration mit Permanganat ergab. Wir schlossen dazu das feingepulverte Mineral durch 10-stündiges Erhitzen auf 280° mit 60-procentiger Schwefelsäure im Einschmelzrohr, das mit Kohlensäure gefüllt war, auf.

Bei 0.5980 g Substanz betrug der Sauerstoffverbrauch 0.0174 g = 2.91 pCt. aufgenommener Sauerstoff.

Bei 0.5529 g Substanz verbrauchten wir zur Oxydation 0.0164 g Sauerstoff = 2.96 pCt.

Daraus ergibt sich, dass auf 1 Molekül UO_2 nahezu 2 Moleküle UO_3 im Mineral enthalten sind.

¹⁾ Diese Berichte 34, S. u. 408 [1901].

Der untersuchte Bröggerit ist also ein complicirtes Salz der Uransäure mit den Basen Uranoxydul, Thor- und anderen seltenen Erden und Bleioxyd. Dieses besteht hauptsächlich aus gewöhnlichem Bleioxyd und schätzungsweise aus etwa einem Procent des radioactiven Metalloxydes.

Ueber den Gang der Analyse brauchen wir hier keine detaillirten Angaben zu machen, da wir nach dem Abrauchen des Minerals mit Salpetersäure und dann mit Salzsäure in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoff fällten und die specielleren Trennungen der Thor- und Ytter-Erden genau nach den Vorschriften, die Jannasch in seinem bekannten Leitfaden giebt, ausführten.

146. **Walther Löb: Ueber pyrogenetische Reactionen mittels des elektrischen Stromes.**

[Aus dem Bonner Universitätslaboratorium].

(Vorläufige Mittheilung).

(Eingegangen am 20. März 1901.)

Die Veröffentlichung von W. Ipatiew¹⁾ über pyrogenetische Reactionen organischer Substanzen veranlasst mich zu der kurzen Mittheilung einer im Gange befindlichen Untersuchung über Zersetzungen bei hohen, auf elektrischem Wege erzeugten Temperaturen.

Bereits im Jahre 1860 haben Buff und Hofmann²⁾ die Wirkung des Inductionsfunken, des Flammenbogens, sowie elektrisch glühender Platin- und Eisen-Drähte auf einige Gase und Dämpfe eingehend untersucht. Später hat Lepsius³⁾ den Kohlenlichtbogen zur Zersetzung von Gasen und zur Demonstration volumetrischer Beziehungen, sowie zur Darstellung von Wassergas aus flüssigem und gasförmigem Wasser benutzt. Ferner theilte Bredig⁴⁾ einige qualitative Versuche über das Verhalten einzelner organischer Flüssigkeiten gegen den Inductionsfunken und den Kohlenlichtbogen mit.

Die beobachteten Erscheinungen lassen keinen Zweifel, dass sich hier pyrogenetische Reactionen bei sehr hohen Temperaturen abspielen.

Durch den in nichtleitenden Flüssigkeiten und Dämpfen erzeugten Lichtbogen ist man im Stande elektrische Energie mittelbar — vermöge der Wärmewirkung des Stromes — in chemische Energie

¹⁾ Diese Berichte 34, 596 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. 113, 129 [1860].

³⁾ Diese Berichte 23, 1418, 1637, 1642 [1890].

⁴⁾ Ztschr. f. Elektrochemie 4, 514 [1898].

umzusetzen, während bei Elektrolyten unter gleichen Verhältnissen die Bildung eines Lichtbogens ausbleibt, da hier die elektrische Energie unmittelbar in chemische übergehen kann. Der geringe Umfang unserer Kenntnisse über diese elektrothermischen Zersetzungen veranlasste mich, das Studium dieses Gebietes in Angriff zu nehmen.

Der Grad der Zersetzung durch einen Kohlenlichtbogen von bestimmter Stärke ist natürlich im höchsten Maasse abhängig von der chemischen Natur der Flüssigkeit oder des Dampfes, in welchem der Lichtbogen erzeugt wird. Während Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol, Eisessig und andere aliphatische Flüssigkeiten und deren Dämpfe Zerlegungen ohne nennenswerthe Verkohlungen erleiden und Producte liefern, die zu den Ausgangsmaterialien im nahen chemischen Zusammenhang stehen, werden Benzol, Toluol, Nitrobenzol, Anilin, Naphthalin, Phenol und andere Glieder der aromatischen Reihe unter reichlicher Kohleabscheidung völlig zerstört. Hieraus geht hervor, dass die durch den Lichtbogen zugeführte Energie zur Erzielung pyrogenetischer Reactionen bei den genannten aromatischen Substanzen zu gross ist, und ich beschloss daher, den Lichtbogen durch Metalldrähte, die elektrisch zum Glühen gebracht werden, zu ersetzen. Es gelang so, in bequemer Versuchsanordnung bei aliphatischen und aromatischen Substanzen einfachere Reactionen zu erzielen und gleichzeitig die Abhängigkeit der Zersetzungsproducte von dem Material des glühenden Körpers, sowie von seiner Temperatur kennen zu lernen. Da meine Versuche noch nicht zum Abschluss gebracht sind, beschränke ich mich auf Angabe der Methode und einiger Resultate.

Zersetzungen mit dem Kohlenlichtbogen.

Als Zersetzungsgefäss dient ein dreifach tubulirtes Glaskölbchen ungefähr von der Form und Grösse des Beckmann'schen Siedefässes für Molekulargewichtsbestimmungen. Jeder der beiden seitlichen gleich grossen Hälse des Kölbchens nimmt einen dünnen Kohlenstab, der durch die Durchbohrung eines dicht schliessenden Pfropfens geführt ist, auf, sodass die Elektroden im Innern des Gefässes in spitzem Winkel gegeneinander stehen. Der mittlere Tubus trägt einen Rückflusskühler, welchem sich eine Vorrichtung zum Auffangen der entweichenden Gase anschliesst. Durch Bemessung des Flüssigkeitsvolumens im Zersetzungskolben hat man es in der Hand, den Lichtbogen in der Flüssigkeit oder im Dampf zu erzeugen. Im letzteren Falle wird die Substanz zum Sieden erhitzt und der Strom geschlossen, wenn die Luft durch den Dampf verdrängt ist. Mit Gleich- und Wechsel-Strom wurde dasselbe Ergebniss erhalten, und der grösseren Bequemlichkeit halber schliesslich nur der letztere be-

nutzt (110 Volt, eingeschalteter äusserer Widerstand 11 Ohm). Die Resultate sind nahezu davon unabhängig, ob der Lichtbogen in der Flüssigkeit oder im Dampf erzeugt wird. Die quantitative Zusammensetzung der Gase (in Volum-Procenten angegeben) schwankt bei den einzelnen Versuchen etwas und scheint von den zufällig getroffenen Bedingungen im Lichtbogen abhängig zu sein.

Wasser. Während Lepsius¹⁾ bei seiner Anordnung durch den Lichtbogen im flüssigen Wasser und im Wasserdampf ein Gas erhielt, welches zu gleichen Volumtheilen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand, lieferte mir die Zersetzung des Wassers im Bogenlicht ein Gas, das, neben ca. 50 pCt. Wasserstoff und 40 pCt. Kohlenoxyd, noch ungefähr 7 pCt. Kohlensäure, 0.8 pCt. ungesättigte und 2 pCt. gesättigte Kohlenwasserstoffe enthielt.

Methylalkohol liefert: Ameisensäure²⁾; ferner ca. 39 pCt. Methan, 45 pCt. Wasserstoff, sowie geringere Mengen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Acetylen. Formaldehyd entsteht hierbei nicht.

Eisessig liefert: ca. 35 pCt. Kohlenoxyd, 26 pCt. Wasserstoff, 15.5 pCt. Kohlensäure, 12 pCt. gesättigte und 7 pCt. ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Benzol. Unter starker Verkohlung färbt sich das Benzol braun, aus der Flüssigkeit ist keine reine Substanz isolirbar. Das entweichende Gas besteht aus 86—90 pCt. Wasserstoff, sowie geringen Mengen gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Ebenso liefert Naphtalin unter starker Verkohlung hauptsächlich Wasserstoff.

Zersetzungen mit glühenden Metalldrähten.

Ein Rundkolben von $\frac{3}{4}$ L Inhalt ist durch einen dreifach durchbohrten Pfropfen geschlossen. Die mittlere Durchbohrung nimmt den Rückflusskühler auf; in die beiden seitlichen Durchbohrungen sind zwei kurze Glasröhrchen eingesetzt, an deren unteren Enden je ein kurzes, starkes, hakenförmig gebogenes Kupfer- oder Nickel-Drahtstück eingeschmolzen ist.

Die Glasröhrchen sind zur Stromzufuhr mit Quecksilber gefüllt. An den beiden Drahtenden ist die aus dünnem (Platin-, Eisen-, Nickel- u. s. w.) Draht bestehende, 15—20 cm lange Glühspirale durch einfaches Umwickeln befestigt. Die im Kolben befindliche Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und nach Verdrängung der Luft die Spirale,

¹⁾ Diese Berichte 23, 1640 [1890].

²⁾ Ueber das quantitative Verhältniss der nicht gasförmigen Zersetzungsproducte zu der gesammten Gasmenge sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

die sich im Dampfraum befinden muss, je nach der angewandten Stromstärke zu mehr oder weniger intensivem Glühen gebracht.

Ich gebe nur einige Resultate unter Verwendung von kirschroth glühendem Eisendraht. Die Ausbeuten sind von der Dauer der Einwirkung abhängig.

Methylalkohol liefert: Ameisensäure, wenig Trioxymethylen, ferner ca. 72 pCt. Wasserstoff, 20 pCt. Kohlenoxyd, 6.5 pCt. Methan und Spuren von Kohlensäure.

Gegenüber den Versuchen im Lichtbogen ist das Methan erheblich gegen das Kohlenoxyd zurückgetreten und die Wasserstoffmenge sehr gesteigert.

Benzol. Es entweicht wenig Gas, das noch nicht untersucht ist. Hauptproduct der Einwirkung ist Diphenyl; daneben entstehen geringe Mengen eines höher schmelzenden Kohlenwasserstoffes, wahrscheinlich Diphenylbenzol.

Anilin färbt sich unter Ammoniakabspaltung und geringer Gasentwicklung dunkel. Es konnten Diphenylamin und Carbazol isolirt werden.

Nitrobenzol zersetzt sich unter Dunkelfärbung und reichlicher Entwicklung von Stickstoffoxyd. Gleichzeitig entsteht ein fester, noch nicht genügend charakterisirter Körper.

Alle näheren Angaben werde ich nach Abschluss meiner Versuche mittheilen.

147. Arthur Michael: Zur Kenntniss der Perkin'schen Reaction.

(Eingegangen am 26. März 1901.)

Nachdem Oglialoro¹⁾ und Fittig²⁾ gefunden haben, dass bei nicht zu hoher Temperatur die Perkin'sche Synthese unter Bildung desjenigen Zimmtsäurederivats verläuft, welches dem angewandten Natriumsalze entspricht, und nachdem später Fittig und Stuart³⁾ nachgewiesen haben, dass die Reaction auch mit Salzen solcher zweibasischer Säuren, die zur Anhydridbildung unfähig sind, ausführbar ist, wird fast allgemein angenommen, es finde die Umsetzung zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz, nicht zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid, statt⁴⁾.

¹⁾ Gazz. Chim. 8, 429; 9, 428, 433; 10, 481.

²⁾ Diese Berichte 14, 1824 [1881]; Ann. d. Chem. 216, 115.

³⁾ Diese Berichte 16, 1436 [1883]; und Chem. Soc. Transact. 53, 403.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 227, 55.

Es war indessen noch als fraglich bezeichnet worden, ob nicht der von Tiemann und Kraaz¹⁾ erhobene Einwurf, dass bei den Fittig'schen Versuchen zunächst Umsetzungen zwischen dem Essigsäureanhydrid und dem angewandten Natriumsalz stattfinden, zutrifft²⁾. Daher wurden Röhren, die mit Essigsäureanhydrid und propionsaurem, respective mit buttersaurem, normal- und iso-capronsäurem Natrium beschickt waren, kurze Zeit auf 100° erhitzt. In allen Fällen führten diese Versuche zur Bildung von essigsäurem Natrium und demjenigen Anhydride, welches dem angewandten Salze entsprach, und zwar wird das Anhydrid auf diese Weise in so guter Ausbeute gewonnen, dass die Methode die vortheilhafteste Darstellungsweise für Anhydride der einbasischen Säuren von der vierten Reihe an bietet. Da Fittig bei seinen Versuchen das Gemisch von Essigsäureanhydrid und dem Natriumsalze einer homologen Säure wochenlang auf 100° erhitzte, so ist es ersichtlich, dass schon nach kurzem Erhitzen das Natriumsalz so gut wie vollständig in das entsprechende Anhydrid verwandelt sein musste; da Fittig nur Condensationsproducte gewann, welche dem angewandten Natriumsalz entsprachen, so kann die Reaction nicht zwischen Aldehyd und Salz, sondern muss zwischen Aldehyd und Anhydrid stattgefunden haben. Die Versuche von Fittig und seinen Mitarbeitern beziehen sich sämmtlich auf die Anwendung von Essigsäureanhydrid und Natriumsalzen homologer Säuren, und es war offenbar zum Verständniss der Perkin'schen Synthese von Wichtigkeit, solche Versuche auszuführen, welche die umgekehrte Anordnung repräsentiren. Es wurden daher nicht allein Gemische von Benzaldehyd mit Buttersäure-, resp. Capronsäureanhydrid und Natriumacetat, sondern gleichzeitig Gemische von Aldehyd, Essigsäureanhydrid und buttersaurem, resp. capronsäurem Natrium längere Zeit auf 100° erhitzt. Aus Buttersäureanhydrid und Natriumacetat entstanden auf 1 Th. Zimmtsäure etwa 14 Th. Phenylangelicasäure; aus Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium bildeten sich Zimmtsäure und Phenylangelicasäure im Verhältniss von 1 zu 2 Th., aus Capronsäureanhydrid und Natriumacetat entstanden Zimmt- und Butylzimmt-Säure im Verhältniss 1:5, während aus Essigsäureanhydrid und capronsäurem Natrium auf 5 Th. ersterer, 9 Th. letzterer Säure gebildet wurden. Die Resultate, welche bei

¹⁾ Diese Berichte 15, 2061 [1882].

²⁾ Vergl. Lorenz, diese Berichte 13, 786 [1880]; 14, 786 [1881]; Conrad und Bischoff, Ann. d. Chem. 204, 188; Eddeleanu, diese Berichte 20, 616 [1887]. (Bei allen diesen Versuchen wurden stets höhere Temperaturen als 100° benutzt); Perkin, Chem. Soc. Transact. 49, 320; Fittig, diese Berichte 27, 2665 [1894]; Rebuffat, Gazz. Chim. 20, 158 [1887]; Salomonson, Rec. de trav. chim. des Pays-Bas 6, 23 [1873].

den Versuchen mit Buttersäure- und Capronsäure-Anhydrid erhalten wurden, sind nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Reaction zwischen Aldehyd und Anhydrid, aber nicht zwischen Aldehyd und Salz, stattgefunden hat. Auch die Resultate bei Anwendung von Essigsäureanhydrid und den Natriumsalzen werden von diesem Gesichtspunkte aus verständlich, wenn man in Betracht zieht, dass diese Reagentien im molekularen Verhältnisse angewandt wurden, und die Röhren daher nach kurzem Erhitzen auf 2 Mol. Benzaldehyd je 1 Mol. Essigsäure- und Buttersäure-, resp. Capronsäure-Anhydrid und 1 Mol. Natriumacetat enthielten; da also zwei Anhydride vorhanden waren, so bildeten sich stets Gemische von Zimmtsäure und Alkylzimmtsäuren. Dass trotz des Vorkommens der beiden Anhydride im molekularen Verhältnisse mehr von den substituirten Zimmtsäuren entsteht, wird durch die grössere Reactionsfähigkeit des α -Kohlenwasserstoffradicals in Buttersäure- resp. Capronsäure-Anhydrid gegenüber dem Essigsäureanhydrid erklärt¹⁾.

Bekanntlich zeigte Perkin²⁾, dass man Homologe der Zimmtsäure durch Erhitzen von Benzaldehyd mit einem Anhydrid und dem Natriumsalz der entsprechenden Säure auf 180° darstellen kann, während bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid und dem Natriumsalze einer homologen Säuren nur Zimmtsäure gebildet wird. Fittig und Slocum³⁾ erhitzen ein Gemisch von Aldehyd, Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium auf 150°, sowie auf 180° und erhielten Gemische von 2 Th., resp. 10 Th. Zimmtsäure mit 1 Th. Phenylangelicasäure. Zur Erklärung dieser Verhältnisse wurde angegeben: «Man wird kaum einen Fehlschluss machen, wenn man annimmt, dass aus dem buttersauren Natrium durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids oder der Essigsäure zunächst essigsäures Natrium gebildet wird, auf welches der Aldehyd dann unter Bildung von Zimmtsäure einwirkt⁴⁾.

Bei unseren Versuchen wurden Gemische von Benzaldehyd, Capronsäureanhydrid und Natriumacetat auf 118°, resp. auf 150° erhitzt, und wir erhielten Butylzimmtsäure mit einer Spur, resp. mit etwa 20 Procent Zimmtsäure vermischt. Gleichzeitig wurden Röhren mit Aldehyd, Essigsäureanhydrid und capronsäurem Natrium denselben Bedingungen ausgesetzt; bei 118° entstanden Zimmtsäure zu Butylzimmtsäure im Verhältniss von etwa 2 zu 5 Th., während bei 150° 1 Th. ersterer auf 2 Th. letzterer Säure gebildet wurde. Es geht aus den Resultaten mit Capronsäureanhydrid hervor, dass die obige Erklärung von Fittig und Slocum nicht richtig sein kann,

¹⁾ Vergl. Michael, Journ. für prakt. Chem. [2], 60, 361.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 31, 390. ³⁾ Ann. d. Chem. 227, 53.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 227, 57.

denn sonst hätte Zimmtsäure in grösserem Verhältnisse entstehen sollen. Auch die Resultate mit capronsaurem Natrium sind von dem Standpunkt aus verständlich, dass der Aldehyd das Anhydrid angreift, denn bei den angewandten, molekularen Verhältnissen der Reagentien müssen die Röhren nach kurzem Erhitzen ein Gemisch von Essigsäure- und Capronsäure-Anhydrid enthalten haben.

Zum Verständniss der reversibeln Bildungsverhältnisse von Zimmtsäure und Phenylangelicasäure bei 100° und bei 180° wurde ein Gemisch von Buttersäureanhydrid und Natriumacetat auf 180° erhitzt, und es wurde gefunden, dass die überdestillirende Flüssigkeit zum grössten Theil aus Essigsäureanhydrid bestand. Diese Bildung des Essigsäureanhydrids muss eine Folge seiner grösseren Flüchtigkeit dem Buttersäureanhydrid gegenüber sein, und es ist anzunehmen, dass dieselbe Umsetzung im geschlossenen Rohre zum Theil vor sich geht, wodurch die angeführten Resultate, sowie die von Perkin erklärt werden¹⁾.

Es wurde bereits an einem anderen Orte²⁾ hervorgehoben, dass die Versuche von Fittig und Stuart keineswegs den Einwand von Tiemann und Kraaz entkräften und nur scheinbar eine Bestätigung der Fittig'schen Ansicht liefern. Durch Einführung von Carboxyl an Stelle von einem Atome Wasserstoff im Methyl der Essigsäure findet eine bedeutende Lockerung der Verwandtschaft zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff statt. Dadurch wird die Reactionsfähigkeit des Kohlenwasserstoffradicals stark vermehrt, da auch in diesem Fall, wie vor Kurzem³⁾ bei der Bildung von Natriumderivaten aus organischen Estern experimentell nachgewiesen wurde, dieser Lockerung der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ein grösserer Einfluss zukommt als der gleichzeitig stattfindenden Verminderung der Verwandtschaft des betreffenden Kohlenstoffs und Wasserstoffs zum Kohlenstoff und Sauerstoff des Carbonyls im Aldehyd⁴⁾. Daher kommt es, dass, während

¹⁾ Es muss fortwährend Essigsäureanhydrid neu gebildet werden, da dasselbe zur Bildung der Zimmtsäure verbraucht wird.

²⁾ Michael, Am. Chem. Journ. 1888, 206.

³⁾ Michael, diese Berichte 33 3784 [1900].

⁴⁾ Durch diese Verhältnisse wird die zuerst von Gabriel und mir (diese Berichte 11 1015 [1878]) formulirte und experimentell bewiesene Regel, dass in jeder aus einer Fettsäure (resp. deren Anhydrid) und einem andern Körper durch Wasserentziehung hergestellten Verbindung der Rest des letzteren die α -Stellung einnimmt erklärt. Erst im folgenden Jahre sprach sich auch Fittig (Ann. d. Chem. 195, 170), aber nur vermuthungsweise für die Richtigkeit einer solchen Regel bei der Perkin'schen Synthese aus. Obwohl sich die Regel von Perkin und mir bisjetzt als gültig erwiesen hat, ist dies keineswegs der Fall bei der Markownikoff'schen Regel (Ann. d. Chem. 146, 348) über den Eintrittsort von Halogen in einbasische Fett-

man aus Benzaldehyd und Essigsäure bei keiner Temperatur eine Condensation herbeiführen kann, man Benzaldehyd nur gelinde mit Malonsäure zu erhitzen hat, um reichliche Mengen von Zimmtsäure zu erhalten¹⁾ Bei den Versuchen von Fittig und Stuart wirkt das Essigsäureanhydrid zunächst auf das Malonat ein, wahrscheinlich unter Bildung eines gemischten Anhydrides, auf welches der Aldehyd reagiert, oder es wird bei der Anwendung von Essigsäure etwas Malonsäure frei gemacht, und die nun entstehende, stark saure Benzal-malonsäure wirkt unter Bildung von mehr Malonsäure zersetzend auf das Malonat ein.

Nach Perkin²⁾ bildet sich beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat eine Doppelverbindung, und dieser Chemiker ist der Ansicht, dass dieselbe bei der Perkin'schen Synthese mit eine Rolle spielt. Selbst wenn dies der Fall ist, wird es sicherlich der Anhydridtheil der Doppelverbindung sein, welcher vom Aldehyd angegriffen wird; aber unsere Versuche mit Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium weisen keineswegs auf die Entstehung einer Doppelverbindung aus diesen Ingredientien hin, denn mittels Aethers wurde fast die theoretische Menge an Buttersäureanhydrid aus der Schmelze gewonnen. Da molekulare Verhältnisse der Reagentien angewandt wurden, so kann sich allerdings eine Doppelverbindung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gebildet haben, und wenn auch möglicherweise diese Doppelverbindung und nicht das Natriumacetat die Anlagerung vom Aldehyd an Buttersäureanhydrid bei den Versuchen mit Aldehyd, Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium inducirt haben kann, so sind die hierneben entscheidenden Versuche nicht bekannt³⁾. Es steht indessen fest, dass die Leichtigkeit der

säuren. Die Substitutionserscheinungen in der Fettsäure sind viel complicirter als man früher geglaubt hat, und die Eintrittsstelle eines Atoms oder Radicals ist auch von dessen Negativität abhängig (vgl. Michael, Journ. für prakt. Chem. (2) 60, 362). Während Brom und Propionsäure nur α -Brompropionsäure liefern, entsteht bei der Einwirkung von Chlor viel β - neben α -Chlorpropionsäure, und bei Anwendung von Propionylchlorid, liegen die Bildungsverhältnisse für das β Derivat noch günstiger. Die letztere Reaction bietet die weitaus leichteste Methode zur Darstellung einer β -Halogenpropionsäure. Es wird später über diese, und analoge Versuche mit homologen Säuren und Säurechloriden berichtet werden. Auch die Prognose (daselbst 352), dass sich bei der Einwirkung von Brom auf Hexan neben 2-Bromhexan ebenfalls 3-Bromhexan und wenig 1-Bromhexan bilden müsse, hat sich als richtig erwiesen.

¹⁾ Michael, Am. Chem. Journ. 5, 205.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 21, 185.

³⁾ Perkin (Journ. Chem. Soc. 31, 390) giebt an, dass man Bleiacetat anstatt Natriumacetat bei der Zimmtsäuresynthese anwenden kann.

Anlagerung bei der Perkin'schen Synthese von dem angewandten Natriumsalze abhängig ist, und zwar scheint es, dass, je geringer die Acidität der dem Salz entsprechenden Säure ist, desto wirksamer sich das Natriumsalz zeigt. In Uebereinstimmung mit dieser Ansicht fanden Fittig und Ott¹⁾, dass Benzaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaures Natrium eine grosse Menge von Phenylloxypivalinsäure nach zwanzigstündigem Erhitzen auf 100° liefern, während bei der Anwendung von Essigsäure, anstatt Isobuttersäureanhydrid, also durch Erhitzen eines Gemisches von Aldehyd, Isobuttersäureanhydrid und essigsaurem Natrium, unter gleichen Bedingungen nur wenig Oxyssäure entsteht.

Nach der Auffassung von J. U. Nef²⁾ über den Verlauf der Perkin'schen Synthese soll zunächst Benzalacetat entstehen, das durch essigsaures Natrium in »Phenylacetomethylen« dissociirt wird; diesem hypothetischen Radical soll die Eigenschaft zukommen, Essigsäure, bezw. deren Anhydrid anzulagern. Als Stütze dieser Ansicht führt Nef einige Versuche an, die aber sämtlich auch ohne solche, sehr hypothetische Annahmen leicht verständlich sind. Nef giebt an, dass sich reines Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd selbst beim Erhitzen auf 180° nicht verbinden; es tritt aber Benzalacetatbildung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wenn man dem Gemisch Eisessig beifügt. Zum Verständnis dieser Thatsache soll es nöthig sein, die Entstehung von nascentem Benzaldehyd anzunehmen, und in diesem Zustand soll der Aldehyd hinreichende Dissociationskraft besitzen, um »Essigsäureanhydrid auseinander zu reissen und anlagern zu können«. Es ist aber ersichtlich, dass, erstens Essigsäure leichter als Essigsäureanhydrid dem Aldehyd angelagert werden sollte, da Wasserstoff eine grössere Verwandtschaft als Acetyl zum Sauerstoff des Aldehyds besitzt; und zweitens, dass nach Aufnahme der Essigsäure ein Hydroxyderivat entsteht, worauf das Anhydrid unter Bildung von Benzalacetat und Wasser in regelrechter Weise einwirkt. Die Annahme von Nef, dass sich zunächst Benzalacetat bei der Perkin'schen Zimmtsäuresynthese bilden soll, ist unhaltbar³⁾. Diese

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 79.

²⁾ Dasselbst 298, 277 und 300.

³⁾ Auch die Meinung von Nef (dasselbst 311), dass die zur Addition von Anhydrid zum Aldehyd nöthige Essigsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natriumacetat entsteht, ist nicht stichhaltig; denn, erstens wird kein Aceton bei dieser Zimmtsäuresynthese gebildet, und zweitens lassen sich zahlreiche substituirte Zimmtsäuren bei Temperaturen darstellen, bei welchen eine solche Einwirkung des Anhydrids auf das Natriumsalz gänzlich ausgeschlossen ist.

Ansicht ist zuerst von Perkin¹⁾ vertreten worden, indem er auf die Entstehung des Benzalacetats aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid und auf die Caro'sche Synthese hinwies. Wir haben Versuche angestellt, um die Bildung von Benzalacetat durch längeres Erhitzen von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 100° und auf 121° zu constatiren, ohne dass uns dies gelang, und Nef hat ferner bewiesen, dass Benzalacetat, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat beim Erhitzen auf 180° nur Spuren von Zimmtsäure liefern, und weiter, dass Benzalacetat und Essigsäure bei 170° Benzaldehyd bilden. Es kann daher der Verlauf der Caro'schen Synthese nur darin bestehen, dass unter den angewandten Bedingungen und bei der hohen Temperatur (200°) entweder Benzalacetat in Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid zersetzt wird, oder es entsteht neben Benzalacetat gleichzeitig etwas Essigsäure, und durch gegenseitige Einwirkung dieser Reagentien wird Benzaldehyd gebildet. Die Perkin'sche Reaction, sowie jede andere Aldolcondensation²⁾ wird durch die bedeutende chemische Energie, die in dem ungesättigten Carbonyl vorhanden ist, veranlasst; durch die angeführten Versuche von Nef wird aber gerade für die Perkin'sche Synthese gezeigt, dass die Condensation nicht stattfinden kann, sobald durch Addition von einem Reagens das Carbonyl nicht mehr im Aldehyd vorhanden ist³⁾.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 31, 426; 49. 318. Perkin meint, da Benzalacetat mit Phenylacetoxymethylzimmtsäure isomer ist, dass letztere aus ersterer Verbindung durch eine unbedeutende molekulare Umlagerung entstehen könne. Es wäre aber eine derartig: Umlagerung keineswegs einfach, und man besitzt weder eine Analogie, noch theoretische Gründe, um diese Annahme zu rechtfertigen.

²⁾ Vgl. Michael, diese Berichte 33, 3738 [1900].

³⁾ Der Schluss auf die vermeintliche grössere Dissociationskraft des »Phenylacetomethylens« dem nascenten Benzaldehyd gegenüber, welchen Nef (Ann. d. Chem. 298, 310) aus der Nichtbildung von Zimmtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäure und Natriumacetat herleitet, ist unhaltbar: denn es ist eine bekannte Thatsache, dass das Kohlenwasserstoffradical in Essigsäureanhydrid reactionsfähiger als in Essigsäure ist. Wie wenig Nef bei seinen Speculationen auf sicher gestellte Thatsachen Rücksicht nimmt, ergibt sich aus folgenden Beispielen, die der citirten Arbeit entnommen sind. Auf S. 272 wird angeführt; dass nach seinen Ansichten Propyljodid und Isopropyljodid mit Natrium dasselbe Hexan liefern müssen, trotzdem dass diese Reactionen mehrfach untersucht worden sind und es sicher feststeht, dass isomere Kohlenwasserstoffe entstehen. Auf S. 263 wird eine Auffassung der Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriummalonsäureester entwickelt, die darin besteht, dass ein Alkylen zunächst gebildet wird, welches dann durch Jodwasserstoff freigemachten Malonsäureester aufnimmt. Bei der Einwirkung von Propyljodid und Isopropyljodid auf Natriummalon-

Experimenteller Theil.

(Gemeinschaftlich mit Hrn. Robert N. Hartman bearbeitet.)

Essigsäureanhydrid und Natriumsalze monobasischer Fettsäuren, äquivalente Mengen von Anhydrid und bei 180° getrocknetem isobutylelessigsäurem Natrium werden im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Darauf wurde der Inhalt des Rohres mit kaltem Wasser behandelt, dem man Natriumcarbonatlösung zusetzte, bis nach kurzem Schütteln die Alkalität bestehen blieb, und das Gemisch mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verjagen des Aethers blieb ein farbloses Oel zurück, das beinahe völlig bei 139° unter 19 mm Druck unzersetzt sott, und an Gewicht fast der theoretischen Menge (auf das angewandte Natrium-salz berechnet) entsprach¹⁾.

0.1241 g Sbst.: 0.3030 g CO₂, 0.1157 g H₂O.C₁₃H₂₂O₃. Ber. C 67.27, H 10.30.

Gef. » 66.58, » 10.35.

Ein zweiter Versuch unter den gleichen Bedingungen und nur mit dem Unterschiede, dass eine halbe Stunde erhitzt wurde, ergab gleichfalls fast das theoretische Gewicht an Isobutylelessigsäureanhydrid. Hervorzuheben ist bei diesen Versuchen, dass keine Andeutung für die Bildung eines gemischten Anhydrids beobachtet wurde.

Normales capronsaures Natrium reagirt mit Essigsäureanhydrid ebenfalls bei 100°, und nach einstündigem Erhitzen ist die Umsetzung vollendet.

Das Reactionsproduct, wie oben verarbeitet, gab eine vortreffliche Ausbeute an Capronsäureanhydrid, welches ein unzersetzt bei 254—257° siedendes Oel darstellt.

Zur Darstellung von Anhydriden nach dieser Methode ist es vortheilhafter, auf ein Aequivalentgewicht Essigsäureanhydrid zwei solche an Natrium-salz anzuwenden, da sonst die Hälfte des Anhydrids unverbraucht zurückbleibt. Bei den Capronsäureanhydriden lässt sich der Ueberschuss an Essigsäureanhydrid durch Ausschütteln des Gemisches mit verdünnter Natriumcarbonatlösung entfernen; es ist aber dieses Verfahren bei dem Buttersäureanhydrid nicht mehr anwendbar, da dasselbe zum Theil durch das Carbonat zersetzt wird.

säureester muss nach der Nef'schen Erklärungsweise in beiden Fällen Propylen entstehen, und durch Addition von Malonsäureester an dasselbe die gleiche Verbindung, und zwar Isopropylmalonsäureester, gebildet werden. Es giebt vielleicht in der organischen Chemie keine besser constatirten und bekannteren Thatsachen, als dass normale und secundäre Jodide mit Natriummalonsäureester isomere Alkylmalonsäureester liefern.

¹⁾ Ein unreines Product wurde schon von Chiozza (Ann. de chim. [3], 39, 206) durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf capronsaures Baryum dargestellt.

Buttersäureanhydrid stellt man bisher am besten durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Buttersäure dar; aber es findet schon ein sehr bedeutender Verlust bei der Umwandlung der Säure in das Chlorid statt, und ferner giebt diese Verbindung mit Buttersäure nur etwa 70 pCt. der Theorie an Anhydrid¹⁾. Vortheilhafter ist es, ein Gemisch von zwei Aeq.-Thln. trockenem Natriumbutyrat und einem Th. Essigsäureanhydrid in einem geschlossenen Gefäss drei Stdn. auf 100° zu erhitzen und das halbfeste Product mit trockenem Aether gut auszuschütteln. Bei der Destillation des Auszugs gingen nach dem Abdestilliren des Aethers nur einige Tropfen Flüssigkeit unter 160° über, und aus dem zwischen dieser Temperatur und 195° übergehenden Theile wurde durch Fractionirung Buttersäureanhydrid in guter Ausbeute erhalten.

Weniger günstig ist das Verfahren zur Darstellung des Propionsäureanhydrids. Bei einem ganz analogen Versuch, bei welchem propionsaures anstatt buttersaures Natrium verwendet wurde, sotten nach dreimaliger Fractionirung, etwa drei Viertel des Productes über 150° und zwei Viertel davon zwischen 160—166°; letztere Fraction bestand wohl aus ziemlich reinem Propionsäureanhydrid; aber es liegt der Siedepunkt dieser Verbindung dem des Essigsäureanhydrids zu nahe, als dass man das Verfahren in diesem Fall empfehlen könnte.

Buttersäureanhydrid und Natriumacetat.

Diese Substanzen, im molekularen Verhältniss angewandt, wurden in einem mit einem Kühler verbundenen Kolben zuerst zwei Stdn. auf 150° erhitzt; indessen fand bei dieser Temperatur nur eine sehr geringe Umsetzung statt, und das Bad wurde nun allmählich auf 180° gebracht und zwei Stdn. auf dieser Temperatur gehalten. Es war eine Quantität Flüssigkeit überdestillirt, die an Gewicht nahezu mit der theoretischen Menge, welche als Anhydrid aus dem Natriumacetat entstehen konnte, übereinstimmte. Beim Fractioniren der Flüssigkeit sott der grössere Theil unter 140°, und dieser Antheil bestand zum grösseren Theil aus Essigsäureanhydrid. Eine Portion desselben wurde mit Wasser zersetzt, die Lösung neutralisirt und mit Silbernitrat fractionirt gefällt, wobei man aus dem löslicheren Antheil weisse Nadeln erhielt, die analysirt wurden und für essigsaures Silber stimmende Zahlen lieferten. Durch höheres Erhitzen des Rückstandes im Kolben fand eine weitere Zersetzung statt, indem wieder etwas Essigsäureanhydrid abdestillirte.

Im Anschluss an diesen Versuch haben wir Essigsäureanhydrid und propionsaures Natrium drei Stdn. auf 130° erhitzt; das Resultat

¹⁾ Linnemann, Ann. d. Chem. 161, 180.

weist darauf hin, dass schon bei dieser Temperatur das zunächst gebildete Propionsäureanhydrid auf essigsaures Natrium theilweise zurückgewirkt hat. Aus 12 g Natriumpropionat — das Reactionsproduct wurde wie oben beim Versuche mit buttersaurem Natrium bearbeitet — sind 7 g Oel gewonnen worden, welches nach Fractionirung 1.7 g unter 145° und nur 2 g zwischen 160—168° siedende Flüssigkeit lieferten; während beim analogen Versuche durch Erhitzen auf 100° zwei Drittel des Rohproductes von 160—168° sotten. In Uebereinstimmung mit diesem Schluss stehen die Versuche von Fittig und Slocum¹⁾, welche bei Temperaturen zwischen 100° und 180° aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und buttersaurem Natrium stets Gemische von Zimmtsäure und Phenylangelicasäure gewannen; und zwar entstand verhältnissmässig um so mehr von ersterer Säure je höher die Temperatur gehalten wurde.

Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Um zu ermitteln, ob der Zusatz von Natriumacetat bei Temperaturen, unter welchen die Zimmtsäurebildung untergeordnet ist, die Addition von Anhydrid zu Aldehyd veranlasst, haben wir die Substanzen im molekularen Verhältnisse zuerst 25, dann 50 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Schmelzen wurden mit Wasser behandelt, dann mit Aether ausgezogen und die Auszüge fractionirt. Es wurden nahezu die angewendeten Mengen Benzaldehyd zuückerhalten, und es gelang nicht, die Bildung von Benzalacetat zu constatiren. Eben so wenig Erfolg hatte der Versuch beim Erhitzen des Gemisches durch 50 Stdn. auf 121°. Nach Abdestilliren des Aldehyds stieg das Thermometer sehr rasch, und bei der im Vacuum fortgesetzten Destillation ging wenig eines Oels über, das bald zum grössten Theil erstarrte und aus Zimmtsäureanhydrid bestand. Ausserdem hatten sich etwa 5 pCt. der Theorie an freier Zimmtsäure gebildet, aber kein Benzalacetat.

Benzaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumacetat.

Diese Substanzen, im molekularen Verhältnisse unter Anwendung von 6 g Aldehyd, wurden im zugeschmolzenen Rohr 225 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Inhalt des Rohres bestand aus einem dicklichen, braunen Oel, mit ein wenig gelblichen Salz, und es zeigte sich merklicher Druck beim Oeffnen des Rohres. Das Reactionsproduct wurde so lange mit Dampf behandelt, als Aldehyd überdestillirte, der Rückstand mit Aether extrahirt und dann der ätherische Auszug erschöpfend mit Natriumcarbonat-Lösung ausgezogen. Die mit Aether behandelte wässrige Lösung wurde angesäuert und mit Aether ausge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 227, 56.

zogen, wodurch 0.3 g einer Säure gewonnen wurden, die nicht scharf schmolz. Nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther wurde die Saure von 128 – 133° flüssig; die erhaltene Menge (0.15 g), wurde durch Ueberführen in das Calciumsalz und Analyse desselben weiter als aus Zimmtsäure bestehend charakterisirt. Beim Ansäuern der Natriumcarbonat-Lösung bildete sich ein reichlicher Niederschlag, und nach Ausäthern der Lösung und Verjagen des Lösungsmittels blieben 3.4 g einer krystallinischen Säure, die von 104 – 106° schmolz. Dieser Antheil enthielt eine geringe Menge (0.1 g) von Zimmtsäure, die durch Krystallisation des Gemisches aus Petroläther von der Phenylangelicasäure getrennt wurde. Der mit Natriumcarbonat behandelte, ätherische Auszug hinterliess beim Erwärmen 1.5 g eines dicken, zum grösseren Theile unter geringer Zersetzung bei 195 – 200° unter 25 mm Druck siedenden Oeles.

Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumbutyrat.

Die Substanzen wurden im molekularen Verhältniss genommen, wobei 6 g Aldehyd angewandt wurden, und der Versuch gleichzeitig mit dem vorhergehenden Experiment angestellt. Das Reactionsproduct bestand aus einem klaren, braunen Oel, gemengt mit etwas von einer festen Verbindung, und das Rohr zeigte beim Oeffnen einen bedeutend geringeren Druck als im vorhergehenden Versuche. Die Verarbeitung des Productes geschah wie beschrieben worden ist, und aus der wässrigen, angesäuerten Lösung wurden nur Spuren einer Säure gewonnen. Aus der Natriumcarbonat-Lösung wurden 2.2 g eines von 80 – 97° schmelzenden Gemisches von Säuren erhalten, das mittels Petroläther getrennt wurde und aus 7 g Zimmtsäure und 1.5 g Phenylangelicasäure bestand. Endlich enthielt der ursprüngliche Aetherauszug 2.5 g eines hellgelben, zum grösseren Theile von 178 – 182° unter 110 mm Druck siedendes Oeles. Ein Versuch, dieses Product durch Lösen in Aether und Ausschütteln des Auszuges, zunächst mit Alkali, dann mit saurem Natriumsulfit zu reinigen, zeigte, dass es dabei eine Zersetzung erlitten hatte, da der im Aether zurückbleibende Theil nun niedriger siedete als das ursprüngliche Oel. Um ein vollkommenes Bild von diesen Reactionen zu gewinnen, müsste man die Natur dieses gegen Natriumcarbonat ziemlich beständigen Oeles ermitteln. Bei diesen zwei Versuchen sind die neutralen Antheile der Reactionsproducte offenbar verschieden, da das Product beim ersten bedeutend höher siedet als beim letzten Versuche; es liegen aber die Siedepunkte der beiden Producte zu hoch, als dass dieselben Benzalacetat enthalten sollten. Wahrscheinlich bestehen sie, wenigstens zum Theil, aus den Anhydriden der Zimmt- oder Phenylangelica-Säure, die sich gegen Natriumcarbonat ziemlich stabil verhalten.

Benzaldehyd, normales Capronsäureanhydrid und
Natriumacetat.

Das Rohr enthielt die Körper in molekularen Verhältnissen unter Anwendung von 5 g Aldehyd, und es wurde dasselbe 300 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich nur geringer Druck, und das aus einem dunklen Oel und etwas fester Substanz bestehende Reactionsproduct wurde wie oben verarbeitet. Aus der wässrigen Lösung wurden beim Ansäuern 6 g Zimmtsäure erhalten, während aus der Natriumcarbonatlösung 3 g Säure gewonnen wurden. Letztere wurde bis auf eine Spur Zimmtsäure von Petroläther gelöst und schmolz nach mehrmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 83–84°. Diese α -Butylzimmtsäure bildet glänzende Blätter, die in kaltem Wasser wenig, in heissem mehr löslich sind und von den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden.

0.1420 g Sbst.: 0.3992 g CO₂, 0.1025 g H₂O.
C₁₃H₁₆O₂. Ber. C 76.45, H 7.86.
Gef. » 76.56, » 8.03.

Aus der mit Natriumcarbonat ausgezogenen ätherischen Lösung wurden 1.8 g eines braunen Oels erhalten, das zum grösseren Theil bei 205–210° unter 17 mm Druck sott.

Ein zweites, mit den gleichen Mengen der Substanzen beschicktes Rohr wurde 68 Stdn. auf 118° erhitzt und der Inhalt wie oben bearbeitet. Es wurden 4 g Butylzimmtsäure und 1 g des neutralen Oels erhalten.

Bei einem anderen Versuche wurde das Rohr 25 Stunden auf 140–150° erhitzt; es zeigte sich ein bedeutenderer Druck beim Oeffnen desselben als bei den vorhergehenden Versuchen. Erhalten wurden auf 2.9 g Butylzimmtsäure und 0.7 g Zimmtsäure.

Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und normales
Natriumcapronat.

Das Rohr enthielt die Substanzen im molekularen Verhältniss und wurde 300 Stdn. auf 100° erhitzt; angewendet: 5 g Aldehyd. Nach der Verarbeitung des Reactionsproductes wurden 1.8 g Butylzimmtsäure und 1 g Zimmtsäure erhalten, neben 2.4 g eines braunen, von 175–220° unter 17 mm Druck siedenden Oels.

Der gleiche Versuch, mit dem Unterschied, dass das Rohr 68 Stdn. auf 118° erhitzt wurde, ergab 1.2 g Zimmtsäure und 2 g Butylzimmtsäure.

Durch 25-stündiges Erhitzen von einem ganz ähnlich vorbereiteten Rohr auf 140–150° entstanden auf 1 g Zimmtsäure 2 g Butylzimmtsäure.

Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und
Natriumisobutylacetat.

Die Körper (im molekularen Verhältnisse) wurden im zugeschmolzenen Rohr zunächst 100 Stdn. auf 100°, dann 130 Stdn. auf 108° erhitzt. Das Reactionsproduct enthielt Zimmtsäure und Isobutylzimmtsäure, und zwar annähernd 2 Th. ersterer auf 3 Th. letzterer Säure. Nach mehrfacher Umkrystallisation der Isobutylzimmtsäure aus verdünntem Alkohol schmolz dieselbe bei 73°.

0.128 g Sbst.: 0.8591 g CO₂, 0.0842 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₂. Ber. C 76.45, H 7.86.

Gef. » 76.48, » 8.17.

Die Säure bildet glänzende, flache Nadeln, die spärlich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser löslich sind und von den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte leicht aufgenommen werden.

Tufts College, Mass., U. S. A.

148. Otto Fischer: Ueber Benz- und Napht-Imidazole.

(Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 1. April 1901.)

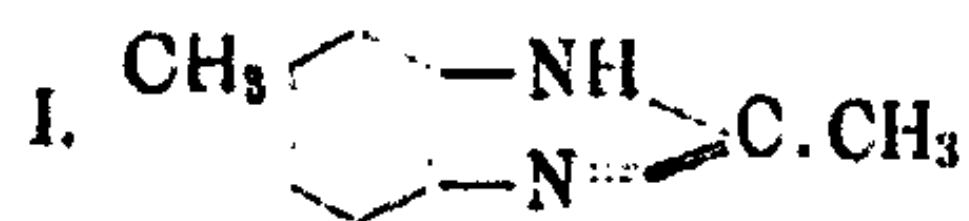
Seit meinen früheren Publicationen¹⁾ über die Imidazole sind noch eine Reihe von Versuchen angestellt worden, die den Zweck hatten, weitere Einblicke in die Constitution dieser grossen Körperklasse zu gewinnen. Zunächst ist es sehr auffallend, dass bei der Einwirkung von aliphatischen Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure etc. auf substituirte Orthodiamine wie Toluyldiamine, Naphtyldiamine etc. niemals Isomere beobachtet wurden, obsehon die verschiedene Lagerung der doppelten Bindung zwischen den μ -Kohlenstoff und den beiden Stickstoffatomen solche voraussetzen lässt. So sollte man z. B. aus 1.3.4-Toluyldiamin und Ameisensäure folgende Stellungsomere erwarten:



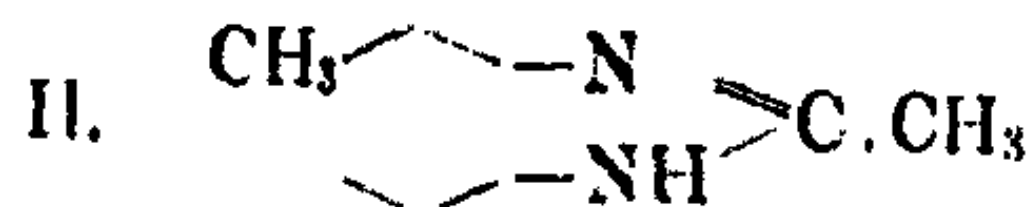
Es ist nun bemerkenswerth, dass die Entstehung derartiger Isomerer bei der Einwirkung von Carbonsäuren auf *o*-Diamine niemals beobachtet wurde. Wenigstens ist dabei bisher nur ein Derivat von bestimmter Lagerung der doppelten Bindung im Imidazolkern gewonnen worden, obsehon Abkömmlinge beider Isomerer existiren.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1312 [1899]; 26, 201 [1893]; 25, 2714, 2826 [1892]; 22, 644 [1889].

So habe ich (diese Berichte 26, 201 [1893]) nachgewiesen, dass das bei 198° schmelzende μ -Aethyltolylimidazol (aus 1.3.4-Toluyldiamin und Essigsäure) die Constitution



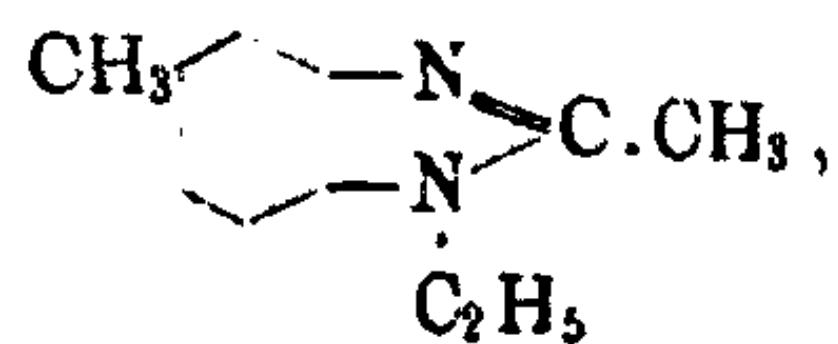
besitzen muss und nicht die von Hübner angenommene



(Ann. d. Chem. 210, 31 [1881]). Dies liess sich dadurch nachweisen, dass festgestellt wurde, dass das *N*-Aethylproduct des bei 198° schmelzenden Imidazols (siehe Hübner l. c.) den Schmp. 93° besitzt und durchaus verschieden ist von dem von mir gewonnenen *N*-Aethyltolylimidazol vom Schmp. 166°, dessen Constitution (da es aus

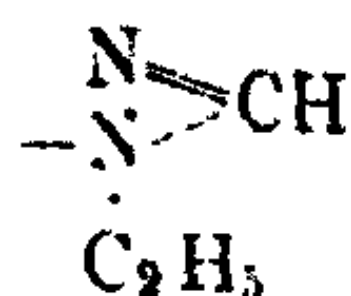


und Essigsäure entsteht), nur die folgende sein kann:



sodass es als ein Aethylderivat des bisher unbekanntes Tolyimidazols II (s. o.) erscheint.

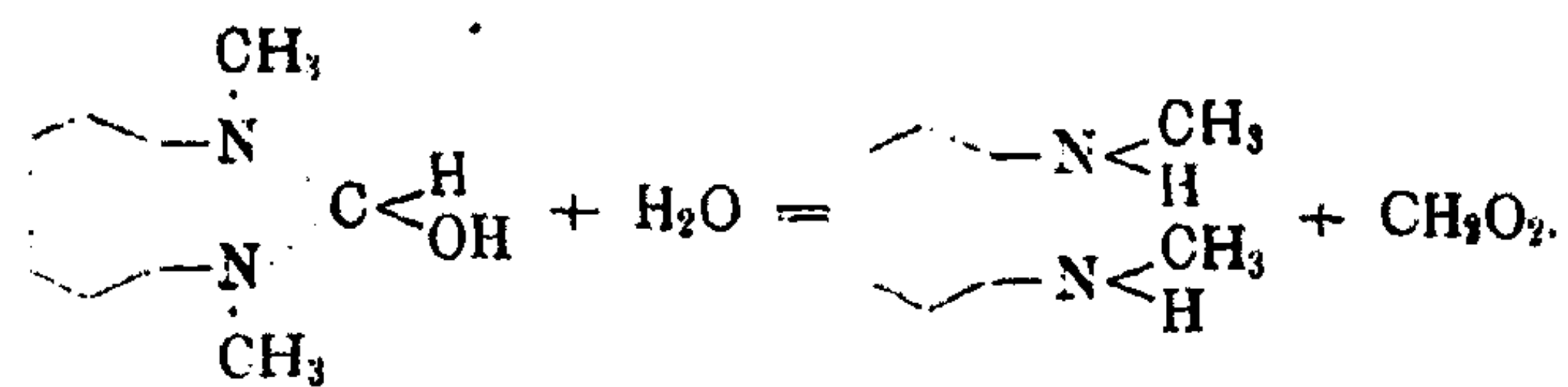
Ferner wurde auf analogem Wege (s. experimenteller Theil) gefunden, dass das bei 174° schmelzende Naphtimidazol (aus α, β -Naphtylendiamin und Ameisensäure) die doppelte Bindung zwischen dem β -Stickstoff und dem Methinkohlenstoff enthält, denn dessen *N*-Aethylderivat ist ein bei 130° schmelzender Körper, während das aus Aethyl- β -Naphtylendiamin und Ameisensäure entstehende Isomere



bisher nur als Oel gewonnen wurde. Nicht nur wegen dieser Isomerie, sondern auch wegen des Wirrwarrs in der Bezeichnung der so überaus zahlreichen Imidazole wäre es sehr wünschenswerth, wenn bald eine rationelle Nomenclatur dieser Körperklasse durch eine internationale Commission eingeführt würde.

Dann aber wurden auch Versuche gemacht, eine anderweitige Aufspaltung des Imidazolkerns zu erreichen als dies Bamberger und Berlé Ann. d. Chem. 278, 342 [1893]) bekanntlich durch Anwendung der Schotten-Baumann'schen Benzoylirungsmethode ge-

tungen ist. Diese Aufspaltung ist nämlich, wie besonders Niementowsky (diese Berichte 32, 1460 [1899]) gezeigt hat, keineswegs allgemein anwendbar, beschränkt sich vielmehr auf einige einfache Imidazole (wie Glyoxalin und Benzimidazol), versagt aber bei einigermaßen complicirten Imidazolen. Ich kann dem hinzufügen, dass diese Aufspaltungsmethode auch beim Naphtimidazol bisher versagt hat, denn dieses erleidet beim Benzoyliren nach Schotten-Baumann keine Ringspaltung, sondern giebt ein Monobenzoylderivat. Thatsächlich haben wir nun auch gefunden, dass man den Imidazolring auch durch mehrfaches Methyliren am Stickstoff und Hydrolyse dieser Producte aufspalten kann. So wird das *N*-Dimethylbenzimidazon äusserst leicht durch Natronlauge in Ameisensäure und *symm.*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin zerlegt:



Eine analoge Spaltung habe ich schon früher bei complicirten Naphtimidazolen (s. diese Berichte 26, 191 [1893]) nachgewiesen.

Aber auch diese Reaction ist keineswegs eine allgemeine. Sie versagt z. B. schon bei dem von Pinnow und Sämann (diese Berichte 32, 2181 [1899]) studirten *N*-Dimethyl- μ -äthylbenzimidazon; ebenso blieb das entsprechende *N*-Dimethylnaphtimidazon beim Kochen mit Natronlauge unverändert — in Uebereinstimmung mit der früher constatirten, grossen Beständigkeit des *N*-Diäthyl- μ -Aethylnaphtimidazolons (diese Berichte 26, 191 [1893]).

Immerhin hat die oben geschilderte Spaltung einiges Interesse, da man auf diesem Wege die interessanten und sehr reactionsfähigen symmetrischen Dimethyl-*o*-Phenylendiamine gewinnen kann.

Experimenteller Theil.

1. Ueber Naphtimidazole.

(Bearbeitet von Dr. L. Reindl und O. Fezer.)

Naphtimidazol vom Schmp. 174° wurde mit 1 Mol.-Gew. Jodäthyl und etwas absolutem Alkohol 4 Stunden unter Druck auf 110° erhitzt. Das dicke, ölige Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und mit verdünnter Kalilauge heiss digerirt, dann das abgeschiedene, dicke, helle Oel mit Aether aufgenommen und sorgfältig mit Aetzalkali getrocknet. Die schön blau fluorescirende, ätherische Lösung hinterliess das μ -Aethylnaphtimidazol in schönen farb-

losen, säulenartigen Krystallen, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 129–130° schmolzen. Bemerkenswerth ist, dass sich das jodwasserstoffsäure Aethylnaphtimidazol durch kalte wässrige Natronlauge nicht vollständig umsetzt, leicht aber in der Hitze, am besten aber durch kurzes Digeriren mit alkoholischer Kalilauge.

0.1611 g Sbst.: 0.4702 g CO₂, 0.0898 g H₂O. — 0.1792 g Sbst.: 22.5 ccm N (14°, 736 mm).

C₁₃H₁₂N₂. Ber. C 79.5, H 6.17, N 14.3.
Gef. » 79.58, » 6.2, » 14.28.

(Die Substanz war bei 100° getrocknet.)

Das Platinsalz krystallisirt aus heisser alkoholischer Lösung in schönen, strahlenförmigen, hellgelben Nadeln.

0.1170 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0284 Pt.

C₂₆H₂₆N₄Cl₆Pt. Ber. Pt 24.28. Gef. Pt 24.28.

Charakteristisch ist das in schönen, langen, farblosen Nadeln aus verdünntem Alkohol krystallisirende, schwerlösliche Quecksilberdoppelsalz, welches bei 162° schmilzt.

α-Methylnaphtimidazol. Dasselbe wurde aus Naphtimidazol in concentrirter Methylalkohollösung mit der berechneten Menge Jodmethyl nach 3–4-stündigem Erhitzen auf 100° gewonnen. Das dunkelgefärbte Reactionsproduct wurde mit Kalilauge durchgekocht und die abgeschiedene Base mit Aether aufgenommen. Die sorgfältig mit Aetzkali getrocknete ätherische Lösung schied bei geeigneter Concentration schöne farblose Nadeln vom Schmp. 88° ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in feinen weissen Nadelchen.

0.1026 g Sbst.: 14.2 ccm N (20.5°, 741 mm).

C₁₂H₁₀N₂. Ber. N 15.4. Gef. N 15.36.

Das Platinsalz dieser Base bildet aus verdünntem heissem Alkohol schöne, gelbe, voluminöse, schwerlösliche Nadeln, welche, bei 100° getrocknet, ergaben:

0.1029 g Sbst.: 0.0407 g Pt.

C₂₄H₂₂N₄Cl₆Pt. Ber. Pt 25.18. Gef. Pt 25.0.

Das Goldsalz, welches sich bei längerem Stehen aus alkoholischer Lösung abschied, wurde in centimeterlangen goldgelben Nadeln gewonnen.

Acetyl-α-naphtimidazol. 3 g der Anhydrobase wurden in wenig Pyridin gelöst und unter Kühlung mit Acetylchlorid im Ueberschuss geschüttelt, dann Wasser zugesetzt, welches das abgeschiedene salzsaure Pyridin löst, dagegen die Acetylverbindung des α-Naphtimidazols krystallinisch abscheidet. Letztere wurde aus Benzol in langen weissen Nadeln vom Schmp. 153° gewonnen.

0.1360 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3715 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1131 g Sbst.: 13.1 ccm N (15°, 738 mm).

$C_{13}H_{10}ON_2$. Ber. C 74.2, H 4.8, N 13.3.
Gef. » 74.5, » 4.8, » 13.2.

Benzoyl- α -Naphthimidazol. Nach Schotten-Baumann dargestellt, bildet diese Verbindung aus absolutem Alkohol farblose Nadelchen vom Schmp. 120° .

0.1474 g Sbst.: 13.6 ccm N (14.5° , 737 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O$. Ber. N 10.3. Gef. N 10.46.

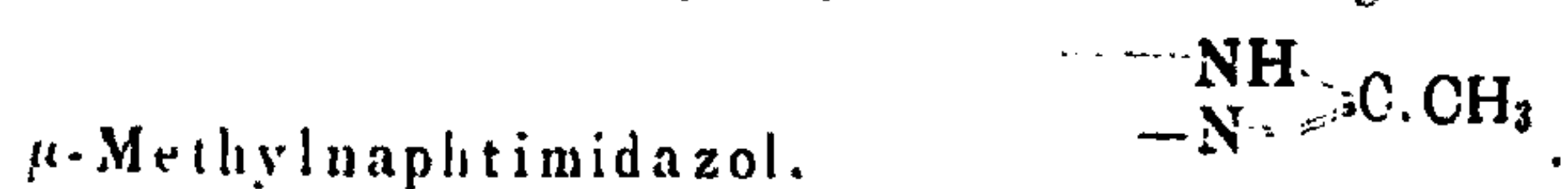
Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, gelang eine Aufspaltung des Imidazolrings bei dieser Verbindung nicht.

Aethyl- β -Naphthimidazol. Dieses Isomere des obenbeschriebenen α -Products wird durch Einwirkung von Ameisensäure auf β -Aethyl-Naphthylendiamin¹⁾ gewonnen. Man kochte das Diamin mit dem doppelten Gewicht reiner Ameisensäure etwa 6—8 Stunden, destillierte die überschüssige Ameisensäure ab, kochte den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure aus, entfärbte die dunkelgefärbte saure Lösung mit Thierkohle und fällte das Aethyl- β -naphthimidazol mit Natronlauge, wobei ein hellgelbes dickes Öl gewonnen wurde, welches unter stark vermindertem Druck überdestilliert wurde. Es wurde bisher nicht im krystallinen Zustande gewonnen. Dagegen bildet es gut krystallisierende Salze. So wurde das salzsaure Salz aus alkoholischer Lösung in schönen farblosen Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen gegen 210° sich etwas bräunten und bei ca. 226° unter Zersetzung schmolzen.

0.1303 g Sbst.: 0.03 g AgCl.

$C_{13}H_{13}N_2Cl$. Ber. Cl 15.2. Gef. Cl 15.19.

Charakteristisch ist das Quecksilberdoppelsalz, welches aus alkoholischer Lösung der Base mit Sublimatlösung in schwerlöslichen feinen weissen Nadeln vom Schmp. 182° erhalten wurde. — Im Anschluss an diese Untersuchungen seien noch kurz die μ -Methyl- und μ -Phenyl-Verbindung des Naphthimidazols beschrieben, welche aus α - β -Naphthylendiamin und Eisessig resp. Benzoesäure dargestellt wurden.



30 g salzsaures α - β -Naphthylendiamin wurden mit 22 g geschmolzenem Natriumacetat und 80—100 g Eisessig gut durchgerührt und die dünnbreiige Masse 12 Stunden auf 130 — 140° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs blieb eine dunkelgefärbte krystallinische Masse zurück, welche man mit Wasser auskochte und mit Thierkohle entfärbte. Das Filtrat schied nach geeigneter Concentration farblose Nadelchen des salzsauren μ -Methylnaphthimidazols ab, welche nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt liegt über 300° .

¹⁾ Diese Berichte 26. 133 [1893].

0.1584 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3841 CO₂, 0.0768 g H₂O. —
0.188 g Sbst.: 21.4 ccm (16°, 741 mm). — 0.1535 g Sbst.: 0.104 g AgCl.

C₁₂H₁₀N₂.HCl. Ber. C 65.8, H 5.08, N 12.8, Cl 16.2.
Gef. » 66.1, » 5.38, » 12.9, » 16.7.

Die Base C₁₂H₁₀N₂ wurde durch Zusatz von Soda zur heissen Lösung des salzsauren Salzes und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in warzenförmigen Krystallen vom Schmp. 168—169° erhalten. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aether, leicht löslich in Methylalkohol. Aus Letzterem wurde sie in derben diamantglänzenden Säulen gewonnen.

Von den Salzen ist das Quecksilberchloriddoppelsalz schwer löslich und wird in schönen, weissen Säulen gewonnen.

Das Goldsalz bildet aus verdünntem Alkohol schöne orange-farbene Nadeln und ist krystallwasserfrei.

0.3555 g Sbst.: 0.1332 Au.

C₁₂H₁₁N₂Cl₄Au. Ber. Au 37.7. Gef. Au 37.5.

Das Platinsalz krystallisirt aus heissem Wasser resp. verdünnter Salzsäure mit 3 Mol. Krystallwasser, welche bei 110—120° ausgetrieben werden.

0.2396 g Sbst.: 0.06 g Pt.

C₂₄H₂₂N₄Cl₆Pt. Ber. Pt 25.17. Gef. Pt 25.04.

Erhitzt man die Base mit Jodmethyl oder Methylalkohol einige Stunden auf 100°, so entsteht das jodwasserstoffsäure Salz des *N*-Methyl- μ -Methylnaphtimidazols, welches aus heissem Wasser nach Reinigung mit Thierkohle in farblosen zu Drusen vereinigten Nadelchen erhalten wird.

Die aus diesem Salz mittels Natronlauge abgeschiedene Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 143—144° schmelzenden Nadeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

0.1806 g Sbst.: 22.8 ccm N (15°, 731 mm).

C₁₃H₁₂N₂. Ber. N 14.2. Gef. N 14.3.

Das Gold- und Platin-Salz dieser Base krystallisiren in gelben Nadeln.

μ -Phenylnaphtimidazol. 30 g salzsaures α,β -Naphtylendiamin wurden mit 37 g benzoësaurem Natrium und 16 g Benzoësäure ca. 7 Stdn. im Oelbad auf 160° erhitzt. Die überschüssige Benzoësäure wurde mit Wasserdampf abgetrieben, wodurch gleichzeitig das benzoësaure Natrium durch das heisse Wasser entfernt wurde.

Der schwer lösliche Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen und die Lösung mit Thierkohle gekocht. Aus dem eingeengten, blau fluorescirenden Filtrat schied sich das benzoësaure μ -Phenylnaphtimidazol in weissen, warzenförmigen Krystallen ab.

0.1292 g Subst.: 9 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{17}H_{17}N_2, C_6H_5, COOH$. Ber. N 7.6. Gef. N 7.9.

Aus der alkoholischen Lösung des Benzoats wurde die Base mit Soda und Wasser abgeschieden und aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 217° schmelzenden, weissen Krystallen erhalten. Ihr salpetersaures und schwefelsaures Salz krystallisiren in langen, weissen Nadeln. Das Golddoppelsalz bildet aus verdünntem Alkohol rothbraune Prismen vom Schmp. 207°.

0.193 g Subst.: 0.0656 g Au.

$C_{17}H_{13}N_2Cl_4Au$. Ber. Au 33.7. Gef. Au 33.98.

Das Platinsalz bildet aus Wasser schöne, hellgelbe, schwer lösliche Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser.

0.21 g Salz verloren bei 110° 0.0077 g H_2O . — 0.2023 g Subst. (getrocknet): 0.0448 g Pt.

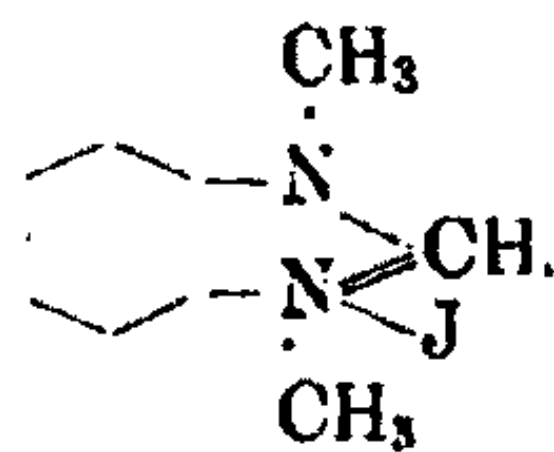
$C_{34}H_{26}N_4Cl_6Pt + 2H_2O$. Ber. H_2O 3.9. Gef. H_2O 3.7.

$C_{34}H_{26}N_4Cl_6Pt$. Ber. Pt 21.7. Gef. Pt. 21.8.

2. Erschöpfende Methylierung der Imidazole.

(Bearbeitet von Dr. E. Fussenegger.)

Benzimidazol giebt je nach der Temperatur mit Jodmethyl entweder das früher (diese Berichte 22, 644 [1889]) beschriebene Monomethylproduct oder bei höherer Temperatur direct Dimethylbenzimidazol. Bei 3-stündigem Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Jodmethyl und etwas Holzgeist auf 90–100° bleibt der Röhreninhalt meist flüssig und ist der Hauptsache nach das jodwasserstoffsaurer Monomethylproduct gebildet. Beim Behandeln mit Alkali und Extrahiren mit Aether gewinnt man die *N*-Methylbase vom Schmp. 33°, welche, wie hier angemerkt sei, ein bei 228° schmelzendes salzsaures Salz giebt. Das *N*-Monomethylbenzimidazol vermag nun abermals Jodmethyl zu addiren, wie dies auch schon früher an dem analogen μ -Methylbenzimidazol festgestellt wurde (diese Berichte 25, 2841 [1892]). Diese Dimethylproducte lassen sich aber auch direct darstellen. Erhitzt man z. B. Benzimidazol mit Jodmethyl und Methylalkohol längere Zeit auf 140–150°, so ist der Röhreninhalt vollständig erstarrt; das entstandene Product ist das bei 144° schmelzende *N*-Dimethylbenzimidazoljodid:

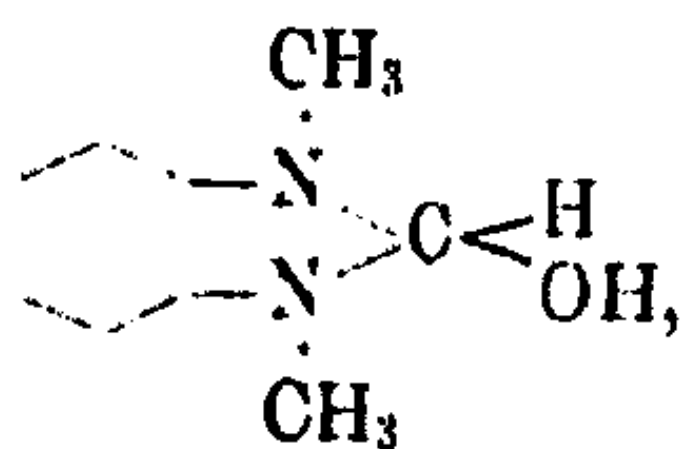


0.2501 g Subst.: 0.2129 g AgJ.

$C_9H_{11}N_2J$. Ber. J 46.3. Gef. J 46.01.

Durch Auflösen in heissem Wasser, Fällen mit Natronlauge und Ausäthern gewann man die entsprechende Base, welche aus Ligroin

in schönen weissen Nadeln vom Schmp. 74–75° krystallisirt. Sie ist stark basisch und giebt schön krystallisirende Salze, von denen das salzsaure Salz bei 247° schmilzt. Diese Base ist keine Ammoniumverbindung, sondern besitzt die Carbinolform



wie dies sicher dadurch bewiesen wurde, dass sie auch bei der Einwirkung von Ameisensäure auf *symm.*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin entsteht (s. unten).

Auch Niementowski (diese Berichte 20, 1887 [1887]), sowie Pinnow und Sämann (diese Berichte 32, 2182 [1899]) haben bereits diese Carbinolform bei analogen Benzimidazolbasen in Betracht gezogen.

0.1434 g Sbst.: 0.3455 g CO₂, 0.0991 g H₂O. -- 0.1042 g Sbst.: 16 ccm N (17°, 736 mm).

C₉H₁₂ON₂. Ber. C 65.7, H 7.3, N 17.10.
Gef. » 65.6, » 7.6, » 17.25.

Platin- und Gold-Salz sind sauerstofffrei. Ersteres bildet schöne, rothe Prismen, Letzteres goldgelbe Nadeln.

0.1242 g Sbst.: 0.0345 g Pt (Sbst. bei 110° getrocknet).

C₁₂H₂₂N₄Cl₆Pt. Ber. Pt 27.7. Gef. Pt 27.75.

0.156 g Sbst.: 0.0627 g Au (Sbst. bei 110° getrocknet).

C₉H₁₁N₂Cl₄Au. Ber. Au 40.4. Gef. Au 40.2.

Hydrolyse des *N*-Dimethylbenzimidazolons.

Durch Kochen mit Alkalien wird die Base (resp. ihre Salze) äusserst leicht in *symm.*-Dimethyl-*o*-phenylendiamin und Ameisensäure gespalten. Daher kommt es, dass die aus dem Jodmethyl mit Alkali gewonnene Rohbase bereits etwas Dimethyl-*o*-phenylendiamin enthält, was man an der charakteristischen Rothfärbung mit Eisenchlorid erkennt. Das reine *N*-Dimethylbenzimidazol, sowie auch das *N*-Methylbenzimidazol¹⁾ werden nämlich durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die vollständige Hydrolyse wird am einfachsten so ausgeführt, dass man die bei 74° schmelzende, oder noch einfacher, das bei 144° schmelzende jodwasserstoffsäure Salz in verdünnter Natroulauge löst und Wasserdampf durchleitet. Das übergehende gelbliche Oel wird rasch mit Aether extrahirt und die Lösung scharf mit Aetzkali getrocknet. Der Aetherrückstand destillirt fast vollständig zwischen 245--255° und erstarrt alsbald in der Kälte krystallinisch. Aus

¹⁾ Diese Berichte 22, 644 [1889].

Ligroin wurden schöne, farblose Prismen vom Schmp. 34–35° gewonnen.

Ist das Dimethyl-*o*-phenylendiamin nicht vollkommen trocken, so wird es äusserst rasch durch Luft und Licht in dunkle Massen verwandelt. Von seinem kürzlich gewonnenen Isomeren, dem *o*-Amido-dimethylanilin (diese Berichte 32, 1668 und 1905 [1899]) unterscheidet es sich durch höheren Siedepunkt und Schmelzpunkt, sowie durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid. Das *symm.* Dimethyl-*o*-phenylendiamin bildet schön krystallisirende Salze; das salzsaure Salz schmilzt bei 180°.

0.163 g Sbst.: 0.4212 g CO₂, 0.13 g H₂O. — 0.2262 g Sbst.: 41.5 ccm (20°, 747 mm).

C₈H₁₂N₂. Ber. C 70.5, H 8.8, N 20.5.
Gef. » 70.4, » 8.8, » 20.6.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Eisenchlorid. Versetzt man eine nicht zu concentrirte Lösung der Base in Salzsäure mit Eisenchlorid, so färbt sich die Lösung schön roth, und nach kurzer Zeit scheiden sich grünmetallisch schimmernde Blättchen eines eisenfreien salzsauren Salzes ab, das in Wasser leicht löslich, in Alkohol schwer löslich ist. Die Base ist gelb. Der interessante Körper wird noch genauer untersucht.

Verhalten des *symm.*-Dimethyl-*o*-phenylendiamins gegen Ameisensäure und Essigsäure.

Die Spaltung des *N*-Dimethylbenzimidazolons in Dimethyl-*o*-phenylendiamin und Ameisensäure ist eine umkehrbare Reaction. Denn erhitzt man beide Componenten (1 Th. Dimethyl-*o*-phenylendiamin und 3 Th. conc. Ameisensäure) einige Zeit auf 140°, so bildet sich das bei 74° schmelzende Ausgangsproduct zurück. Zur Isolirung desselben wurde die überschüssige Ameisensäure abdestillirt und der Rückstand in wässriger Lösung mit Natronlauge versetzt. Die mit Aether aufgenommene und gereinigte Base erwies sich nach Eigenschaften und nach Analysenbefund mit dem Ausgangsmaterial identisch.

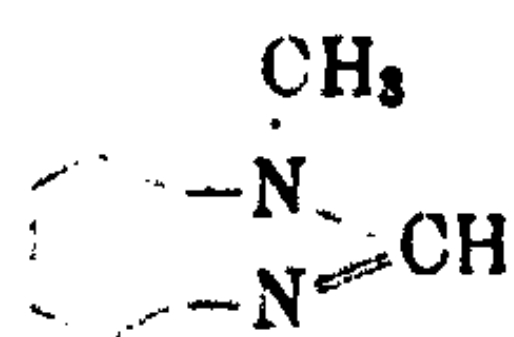
Uebergiesst man Dimethyl-*o*-phenylendiamin mit Essigsäure-Anhydrid, so erwärmt sich die Masse und scheidet theils von selbst, theils auf Zusatz von Wasser schöne weisse Nadeln von Schmp. 164° ab, welche sich als identisch erwiesen, mit dem von Pinnow und Saemann aus *N*-Dimethyl- μ -methylbenzimidazolochlorid (diese Berichte 32, 2191 [1899]) mittelst Alkali gewonnenen Körper, dem

die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} < \text{OH} \\ \backslash \quad / \\ \text{N} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ zuertheilt wird. Wie die ebengeschilderte Synthese lehrt, ist diese Formel thatsächlich die richtige.

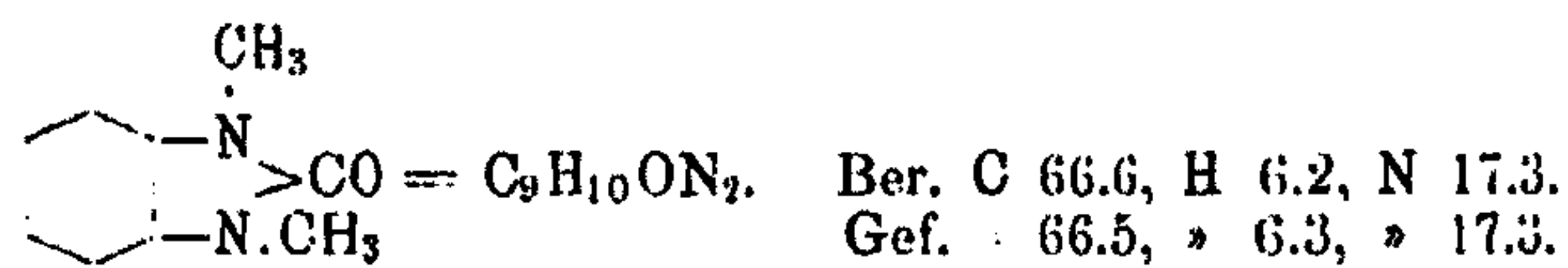
0.136 g Sbst.: 20 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{10}H_{14}N_2$. Ber. N 15.6. Gef. N 15.8.

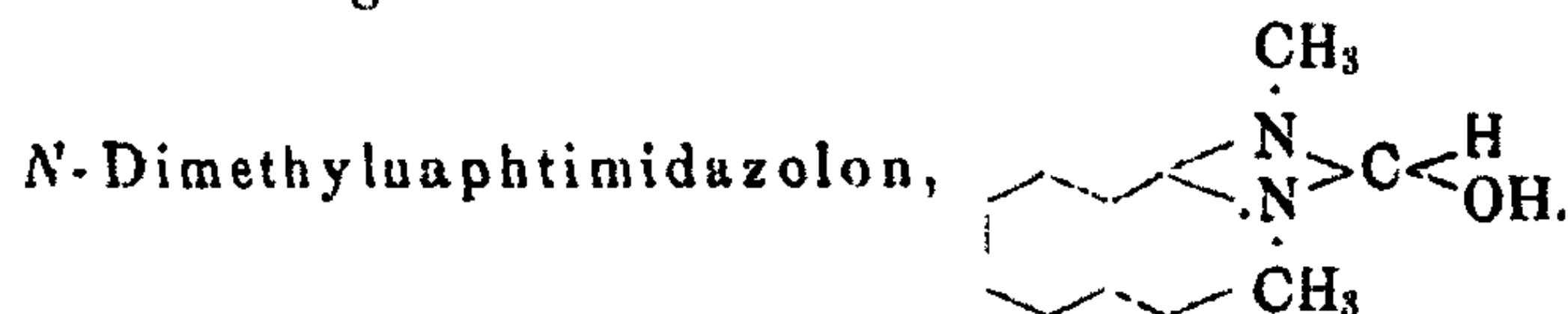
Wie bereits in der Einleitung bemerkt wurde, liess sich dieses Product in keiner Weise durch Natronlauge in Dimethyl-*o*-phenylendiamin und Essigsäure hydrolysiren. Wie Pinnow und Saemann (l. c.) gefunden haben, lässt sich das *N*-Dimethyl- μ -Methylbenzimidazolon durch Permanganat zum Dimethylphenylenharnstoff oxydiren. Es war daher zu erwarten, dass das Dimethylbenzimidazolon vom Schmp. 74° sich noch leichter in diesen Harnstoff umwandeln lässt. Dies ist der Fall. Dasselbe wird durch Kaliumpermanganat bereits in der Kälte unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff zu diesem Harnstoffderivat oxydirt. Interessant ist es aber, dass diese Oxydation auch durch Erhitzen des Dimethylbenzimidazolons erfolgt. Destillirt man das Letztere aus einer Retorte, so besteht das Destillat, welches in der Kälte halbfest wird, aus verschiedenen Substanzen, von denen zwei isolirt wurden. Das Gemisch liess sich nämlich durch Destillation mit Wasserdampf zerlegen. Es verflüchtigte sich ein Oel, welches nach geeigneter Reinigung durch fractionirte Destillation sich in der Hauptsache als *N*-Methylbenzimidazol



erwies. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Antheil schied sich zum Theil schon aus dem Wasser beim Abkühlen in Krystallen ab, die allerdings stark verunreinigt waren. Durch geeignete Behandlung mit Thierkohle wurden aus heissem Wasser schöne seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 63° erhalten. Diese wasserhaltigen Krystalle wurden geschmolzen und entwässert und krystallisirten dann aus Aether oder Benzol in feinen Nadeln vom Schmp. 113°.



Wie schon Pinnow und Saemann beobachtet haben, ist dieser Harnstoff ungemein beständig gegen Säuren und Alkalien. Wir können dies bestätigen.



Das obenbeschriebene *N*-Monomethylnaphthimidazol vom Schmp. 88° addirt bei 110–130° nochmals Jodmethyl. Dieses bei 244° schmelzende Product lässt sich auch direct aus Naphthimidazol, Jodmethyl und Methylalkohol gewinnen, wenn man diese Substanzen einige

Stunden unter Druck auf 130—150° erhitzt. Durch Behandeln mit Alkali und Ausäthern gewann man die entsprechende Base vom Schmp. 125° in schönen, farblosen Prismen.

0.1261 g Sbst.: 0.336 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1357 g Sbst.: 16 ccm (16°, 728 mm).

C₁₃H₁₄NO₂. Ber. C 72.8, H 6.6, N 13.10.
Gef. » 72.6, » 6.8, » 13.15.

Auch dieses Product konnte durch Kochen mit Alkalien nicht gespalten werden; jedoch tritt hierbei eine allmähliche Oxydation ein, denn nach mehrstündigem Kochen mit Natronlauge schmolz die Substanz nunmehr bei 171° und erwies sich bei der Analyse als *N*-Dimethylnaphtylenharnstoff, den man auch durch Destillation des *N*-Dimethylnaphtimidazolons, sowie auch leicht daraus durch Oxydation erhalten kann. Derselbe ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig, krystallisirt sehr leicht aus Alkohol in weissen Prismen und ist überhaupt ein vollkommenes Analogon des Dimethylphenylenharnstoffes.

0.1388 g Sbst.: 0.3732 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1229 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 727 mm).

C₁₃H₁₂ON₂. Ber. C 73.5, H 5.7, N 13.2.
Gef. » 73.3, » 5.7, » 13.4.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

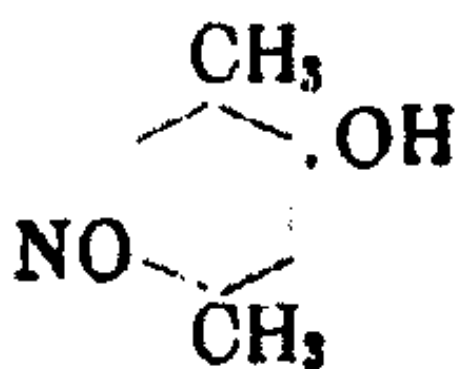
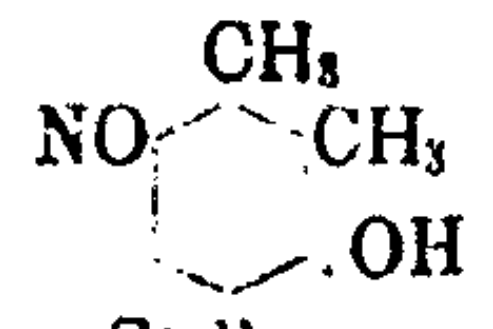
149. Otto Fischer: Zur Kenntniss der Isorosindulin- resp. Isorosindon-Reaction.

[Mittheilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. April 1901.)

Nachdem die bisherigen Untersuchungen über diese Reactionen ergeben haben, dass die Nitrosobasen des Anilins (Nitrosoanilin, Nitrosomonomethylanilin, Nitrosodimethylanilin etc.) sowie das Nitrosophenol resp. Nitroso- α -Naphtol überaus leicht mit β -Alkyl- resp. Alkyl-Naphtylaminen unter Bildung von Isorosindulinen resp. Isorosindonen reagiren, schien es wünschenswerth, die Grenzen dieser Reactionen festzustellen. Dabei hat sich nun herausgestellt, dass die Nitrosotoluidine (z. B. Nitrosomethyl-*o*- und -*m*-Toluidin) sowie Nitroso-*o*- und -*m*-Kresole ebenso leicht mit β -Naphtylaminen (z. B. β -Methyl- resp. Phenyl-Naphtylamin) reagiren wie die Nitrosoaniline resp. Nitrosophenol. Dagegen versagen diese Reactionen, wenn in das Molekül des Nitrosoanilins resp. Nitrosophenols zwei Alkyle in den Benzolkern, einerlei in welcher Stellung, eintreten. Untersucht wurden in dieser Richtung Nitroso-*p*-Xylenol, Nitroso-*p*-Thymol und -Carvacrol.

Diese Substanzen wirken zwar auf β -Phenylnaphtylamin leicht ein, dabei Farbstoffe von meist unerquicklichen Eigenschaften bildend, niemals wurden aber bei der Condensation mit Säuren oder Chlorzink und ähnlichen Mitteln Farbstoffe erhalten, welche auch nur eine entfernte Analogie mit dem Isorosindon zeigten. Es wurden ferner die p -Nitrosoderivate des *symm.* Xylenols (1.3.5) und des *o*-Xylenols (1.2.3) sowie die entsprechenden p -Nitrosomonoalkylxylylidine¹⁾ in dieser Richtung untersucht, ohne dass Isorosindone resp. Isorosinduline gewonnen wurden.

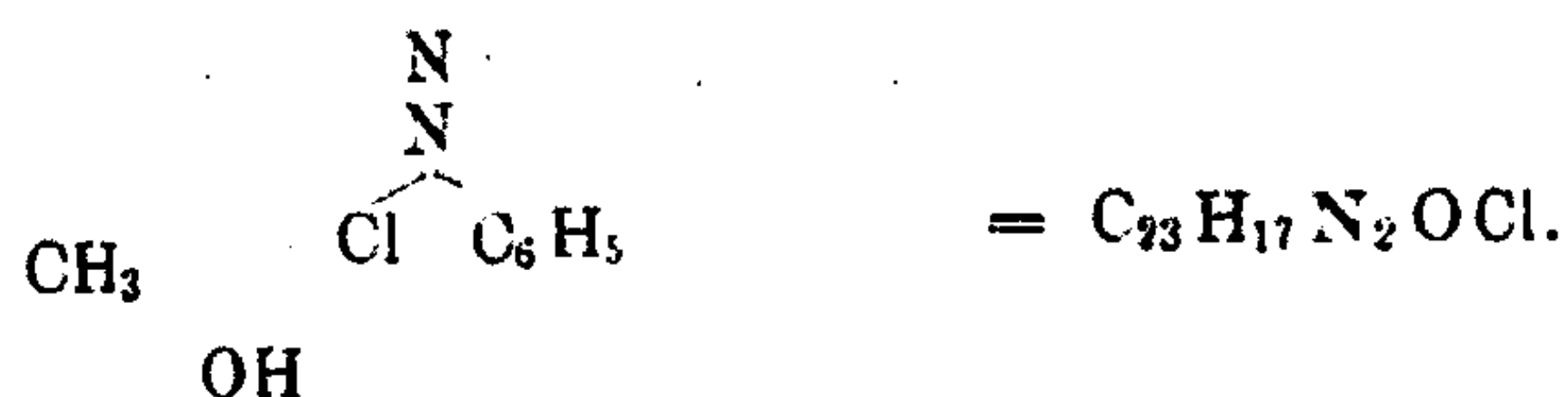
Da im p -Nitroso- p -Xylenol, , resp. p -Nitroso- o -Xylenol, , die für den Eingriff des Naphtylamins geeigneten Stellungen frei sind, so hat man es also auch hier mit einer sterischen Beeinflussung der Moleküle zu thun.

1. Ueber das B -Orthomethylisorosindon.

(Bearbeitet von Dr. G. A. Bruhn.)

Dieses Product wird im Wesentlichen nach demselben Recept gewonnen wie das Isorosindon (Diese Berichte 29, 2755 [1896]).

13 g Nitroso- o -Kresol und 17.5 g Phenyl- β -Naphtylamin wurden in ca. 300 g Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 10 g concentrirte Salzsäure unter Kühlen zugesetzt. Die Masse färbt sich alsbald unter Erwärmen braungelb, später dunkelbraun. Nach etwa zweistündigen Stehen wurde auf dem Wasserbade erwärmt und ungefähr 100 g heisses Wasser zugefügt. Beim Erkalten war das salzsaure Indon krystallisirt abgeschieden. Es wurde aus stark verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol in hellrothen, feinen, seidenglänzenden Nadeln gewonnen.



0.155 g Subst. (bei 110° getrocknet): 0.0582 g AgCl.
Ber. Cl 9.5. Gef. Cl 9.67.

Die Base wurde aus heisser alkoholischer Lösung des Salzes durch Ammoniak und vorsichtigen Zusatz von heissem Wasser in voluminösen feinen Nadeln gewonnen, die nach dem Umkrystallisiren aus

¹⁾ Ann. d. Chem. 263, 327 (1891) u. 255, 172 (1889).

70 procentigem Alkohol schöne, rothbraune, metallisch glänzende, lange Nadeln darstellten. Sie ist leicht löslich mit fuchsinrother Farbe in Alkohol und in Benzol, wenig in Aether, fast garnicht in Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie dicbröitisch roth und violet aufgenommen, beim Verdünnen gelb werdend und das schwerlösliche Sulfat abscheidend. Der Schmelzpunkt wurde bei 258° beobachtet. Nach dem Trocknen bei 140° ergab die Base:

0.129 g Sbst.: 0.3914 g CO₂, 0.1035 g H₂O. — 0.125 g Sbst.: 9 ccm N (15°, 749 mm).

C₂₃H₁₆N₂O. Ber. C 82.08, H 4.8, N 8.35.
Gef. » 82.36, » 5.04, » 8.4.

Das *B-o*-Methylisorosindon ist nur schwach basisch; es bildet zwar meist sehr schön krystallisirende Salze, welche aber durch Wasser und Alkohol dissociiren. Das Jodid bildet rothe, besenförmig vereinigte Nadeln, das bromwasserstoffsäure Salz fällt leicht amorph aus, verwandelt sich aber bald in mikroskopische, verfilzte, rothe, haarfeine Nadeln.

Das Nitrat krystallisirt aus Alkohol in langen Spiessen von goldgelber Farbe.

0.1322 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 12.1 ccm N (11.5°, 729 mm).

C₂₃H₁₇N₃O₄. Ber. N 10.55. Gef. N 10.4.

Das Sulfat bildet in verdünnter Schwefelsäure schwer lösliche, gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln.

Das Goldchloridsalz bildet aus verdünnter Salzsäure granatrothe Prismen. Es ist von anormaler Zusammensetzung.

0.2716 g Sbst. (bei 140° getrocknet): 0.053 g Au. — 0.1041 g Sbst.: 0.0205 g Au. — 0.26 g Sbst.: 0.0521 g Au.

(C₂₃H₁₆N₂O)₂HAuCl₄. Ber. Au 19.47, Gef. Au 19.51, 19.70, 19.69.

Das Platinsalz scheidet sich aus heisser, verdünnter Salzsäure in zu Büscheln vereinigten, orangerothen Nadeln ab.

0.2849 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0508 g Pt.

(C₂₃H₁₆N₂O.HCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 18.0. Gef. Pt 17.84.

Das Eisenchloriddoppelsalz fällt aus heisser alkoholischer Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid in prächtigen, grün schimmernden, das Licht roth durchlassenden Tafeln aus.

Auch das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt schön in langen, concentrisch gruppirten Prismen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Mit Phosphoroxychlorid übergossen und mit 1 Mol.-Gew. Pentachlorid versetzt, wurde das *B-o*-Methylisorosindon so lange erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Man setzte nun wasserfreien Aether zu, der ein paar Tropfen Alkohol enthielt, und erhielt so ein ziegelrothes Krystallpulver, dass aus Alkohol-Aether umkrystallisirt, rothgelbe, zu Krusten

vereinigte Nadeln bildete. Das Chlorid ist in Alkohol und in Wasser mit goldgelber Farbe ziemlich leicht löslich. Aus der wässrigen Lösung lässt es sich mit Kochsalz leicht aussalzen, wobei sich wasserfreie, braunrothe Nadeln abscheiden. Das *B*-*o*-Methylchlorphenyl-naphthobenazoniumchlorid gleicht durchaus dem Isorosindonchlorid. Die Chloratome sind ungleichartig gebunden, das Azoniumchlor lässt sich nämlich in kalter, wässriger oder alkoholischer Lösung mit Leichtigkeit gegen J, Br, NO₃ etc. umtauschen.

0.1517 g Sbst.: 0.1124 g AgCl.

C₂₃H₁₆N₂Cl₂. Ber. Cl 18.12. Gef. Cl 18.25.

Setzt man zur warmen Lösung des Chlorids in verdünntem Alkohol Bromkaliumlösung, so fällt das ziemlich schwer lösliche Bromid in braunrothen Spiessen oder glänzenden, flachen Tafeln aus.

0.2614 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.2006 g AgCl + AgBr.

C₂₃H₁₆N₂ClBr. Ber. Cl + Br 26.5. Gef. Cl + Br 26.7.

Das analog durch Umsetzen mit Jodkalium gewonnene Jodid bildet dunkelgrüne, krystallinische Blättchen.

Sehr schön krystallisirt auch das schwer lösliche Nitrat in grün-glänzenden, braunen Tafeln.

0.1495 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 13.5 ccm (14°, 735 mm).

C₂₃H₁₆N₂ClO₃. Ber. N 10.0. Gef. N 10.28.

Das Platinsalz bildet aus stark verdünnter, heisser Salzsäure gelbrothe, büschelförmige Nadeln.

0.1653 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0285 g Pt.

(C₂₃H₁₆N₂Cl₂)₂PtCl₄. Ber. Pt 17.4. Gef. Pt 17.24.

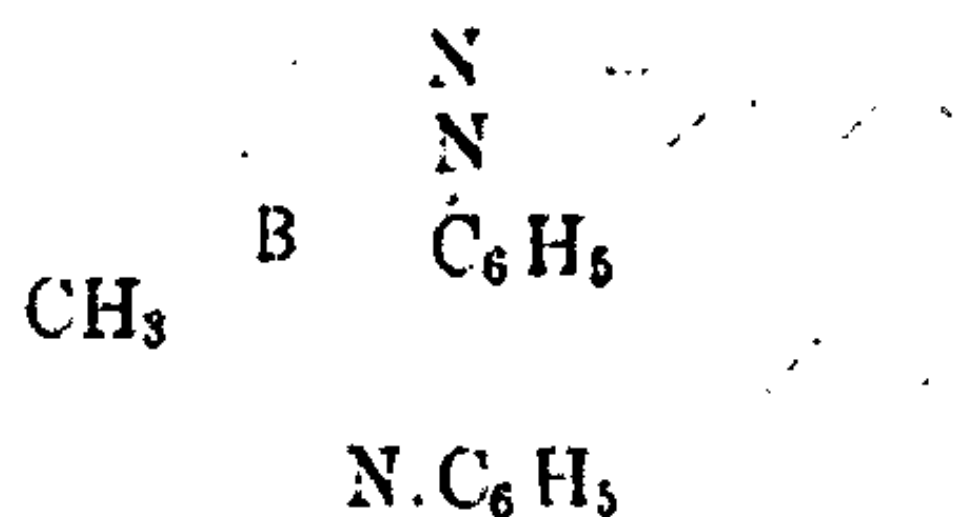
Das Goldsalz bildet schwer lösliche, orangefarbige, verfilzte Nadeln.

0.132 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0371 g Au.

C₂₃H₁₆N₂Cl₂.AuCl₃. Ber. Au 28.38. Gef. Au 28.1.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet ein schweres, zinnberrothes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, das Eisenchloridsalz scheidet sich in schönen, gelben Prismen, das Chlorzinksalz in rothgelben Tafeln ab.

B-Orthomethyl-phenylisosindulin,



Zur Darstellung desselben kocht man die alkoholische Lösung des Chlorids mit 2 Mol.-Gew. Anilin einige Stunden am Rückflusskühler.

Die tiefviolette Brühe setzt nach dem Einengen kupferrothe krystallinische Aggregate ab, die, aus Alkohol umgelöst, in schönen, derben, messingglänzenden Prismen erhalten wurden. Das gebildete salzsaure Salz obiger Base ist in Wasser und in Alkohol mit rothvioletter Farbe ziemlich leicht löslich. Es wurde bei 110° getrocknet.

0.1966 g Sbst.: 0.0617 g AgCl.

$C_{29}H_{27}N_3Cl$. Ber. Cl 7.9. Gef. Cl 7.73.

Schwerer löslich ist das bromwasserstoffsäure Salz, welches aus verdünntem Alkohol goldglänzende Blättchen bildet; das jodwasserstoffsäure Salz ist noch schwerer löslich und fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes in Alkohol mit Jodkaliumlösung in verfilzten, metallglänzenden Nadeln aus.

Das Nitrat bildet ziemlich schwer lösliche, anscheinend quadratische, goldglänzende Blättchen.

Das bei 110° getrocknete Nitrat ergab:

0.164 g Sbst.: 16.6 ccm (12°, 739 mm).

$C_{29}H_{27}N_4O_3$. Ber. N 11.83. Gef. N 11.63.

Die den Salzen entsprechende Base bildet aus Benzol kupferglänzende, derbe Krystalle; ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist blau. Das in analoger Weise gewonnene *B-o*-Methyl-*p*-tolylisorosindulin (aus dem Chlorid mit Paratoluidin) krystallisirt aus 70-procentigem Alkohol in dunkelblauen, metallglänzenden, derben Krystallen. Sie zieht, wie alle Isorosindulinbasen, leicht Kohlensäure an. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 225–226° gefunden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base grünlich-blau. Sie wurde bei 140° getrocknet.

0.1702 g Sbst.: 0.5252 g CO_2 , 0.0846 g H_2O .

$C_{30}H_{23}N_3$. Ber. C 84.60, H 5.46.

Gef. » 84.15, » 5.52.

Ihr salzsaures Salz ist leicht löslich; schwerer löslich ist ihr Nitrat, welches aus verdünntem Alkohol in bronceglänzenden Blättchen erhalten wurde.

Das aus dem Chlorid durch 3-stündiges Kochen mit 2 Mol.-Gew. β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung gewonnene *B-o*-Methyl- β -naphthylisorosindulin ist ebenfalls ein rothvioletter Farbstoff, dessen lichtblaue Base aus wenig Benzol in derben prismatischen Krystallen von graumetallischem Oberflächenschimmer erhalten wurde. Ihr salzsaures Salz krystallisirt aus Alkohol in grauschwarzen, stahlglänzenden Tafeln.

0.143 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.04 g AgCl.

$C_{23}H_{24}N_3Cl$. Ber. Cl 7.1. Gef. Cl 6.9.

Das Nitrat bildet kupferglänzende, derbe Krystalle (aus Alkohol).

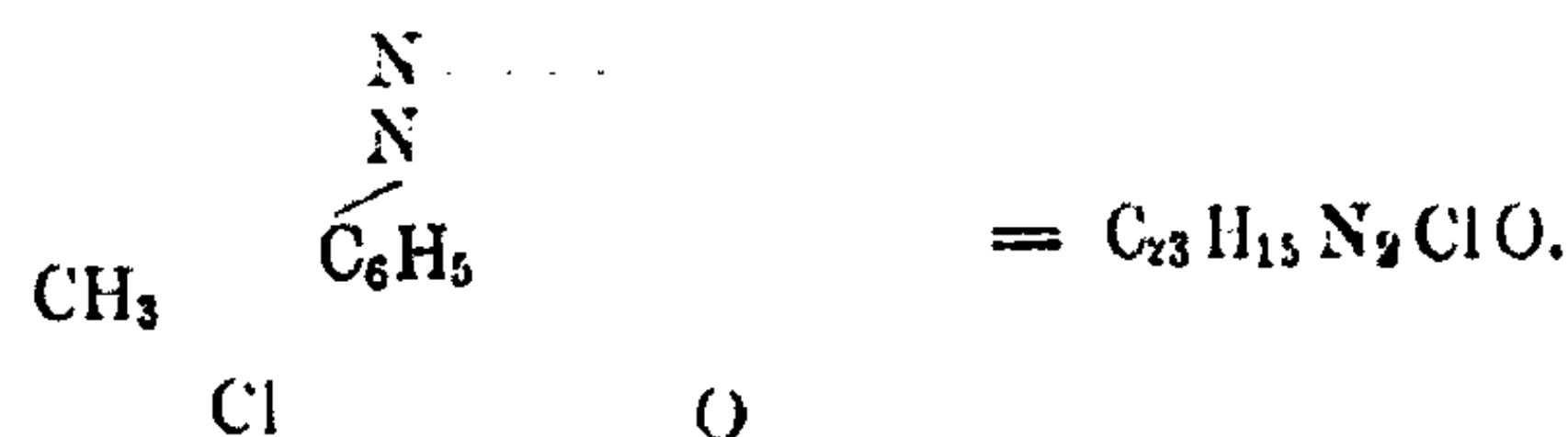
Base und Salze werden von concentrirter Schwefelsäure tiefblau gelöst — beim Verdünnen rothviolet.

Auch das entsprechende α -Naphthylaminderivat wurde dargestellt. Seine Salze lösen sich bordeauxfarbig in Wasser und in Alkohol.

Ueberführung des *B-o*-Methylisorosindonchlorids
(*o*-Methylchlorphenylnaphthphenazoniumchlorids) in
B-o-Methylchlorrosindon.

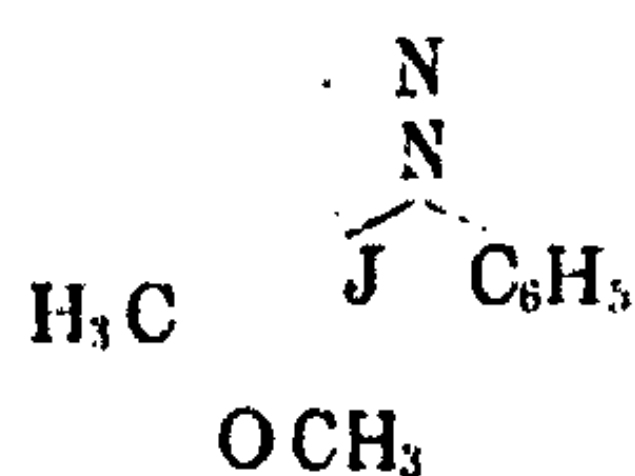
Geradeso wie Isorosindonchlorid durch Alkali, Natriumacetat, Natriumphosphat u. s. w. in Chlorrosindon (diese Berichte 33, 1485 [1900]) übergeht, verwandelt sich das obige Chlorid in die entsprechende Methylverbindung. Kocht man z. B. die wässrige Lösung des Dichlorids mit 2 Mol.-Gew. Natriumacetat, so wird die anfangs goldgelbe Lösung bald dunkel, später braun und scheidet einen meist amorphen, schmutzigbraunen Niederschlag ab. Derselbe wurde, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, mit absolutem Alkohol ausgekocht und die rothe, braun fluorescirende Lösung eingeengt. Sie scheidet nach einiger Zeit gelbbraune, feine Nadelchen ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet die nun rein gelbrothe, braun fluorescirende Lösung broncefarbene Blättchen ab. (Auch beim Erhitzen für sich gehen die feinen braunen Nadelchen in bronceglänzende Blättchen über.) Die Substanz sublimirt gegen 300° theilweise unzersetzt. Sie löst sich, wie Rosindon, in Mineralsäuren gelb, in concentrirter Schwefelsäure dichroïtisch, im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden Lichte blau, beim Verdünnen gelbrothe Flocken abscheidend. Die Eisessiglösung ist gelbroth; setzt man hierzu etwas Salzsäure, so wird die Lösung gelb und grünlich fluorescirend. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht auch in Benzol, schwer in Ligroïn und Aether.

0.145 g Subst. (bei 140° getrocknet): 0.395 g CO_2 , 0.0568 g H_2O . —
0.177 g Subst.: 2.3 ccm N (18° , 739 mm). — 0.1654 g Subst.: 0.0636 g AgCl.
Ber. C 74.45, H 4.10, N 7.57, Cl 9.56.
Gef. » 74.29, » 4.35, » 7.60, » 9.50.



B-o-Methyl-methoxyphenylnaphthazonium.

So wie Isorosindon (diese Berichte 31, 30 [1898]) leicht Jodmethyl und Jodäthyl addirt, also auch *B-o*-Methylisorosindon, wenn man Letzteres mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Das aus Alkohol umkrystallisirte Jodid,



bildet grünschimmernde Nadeln, welche sich braungelb in Alkohol lösen. In Wasser wenig löslich, wird es von verdünntem Alkohol hellroth mit grüner Fluorescenz aufgenommen.

0.2054 g Stst.: 0.1002 g AgJ.

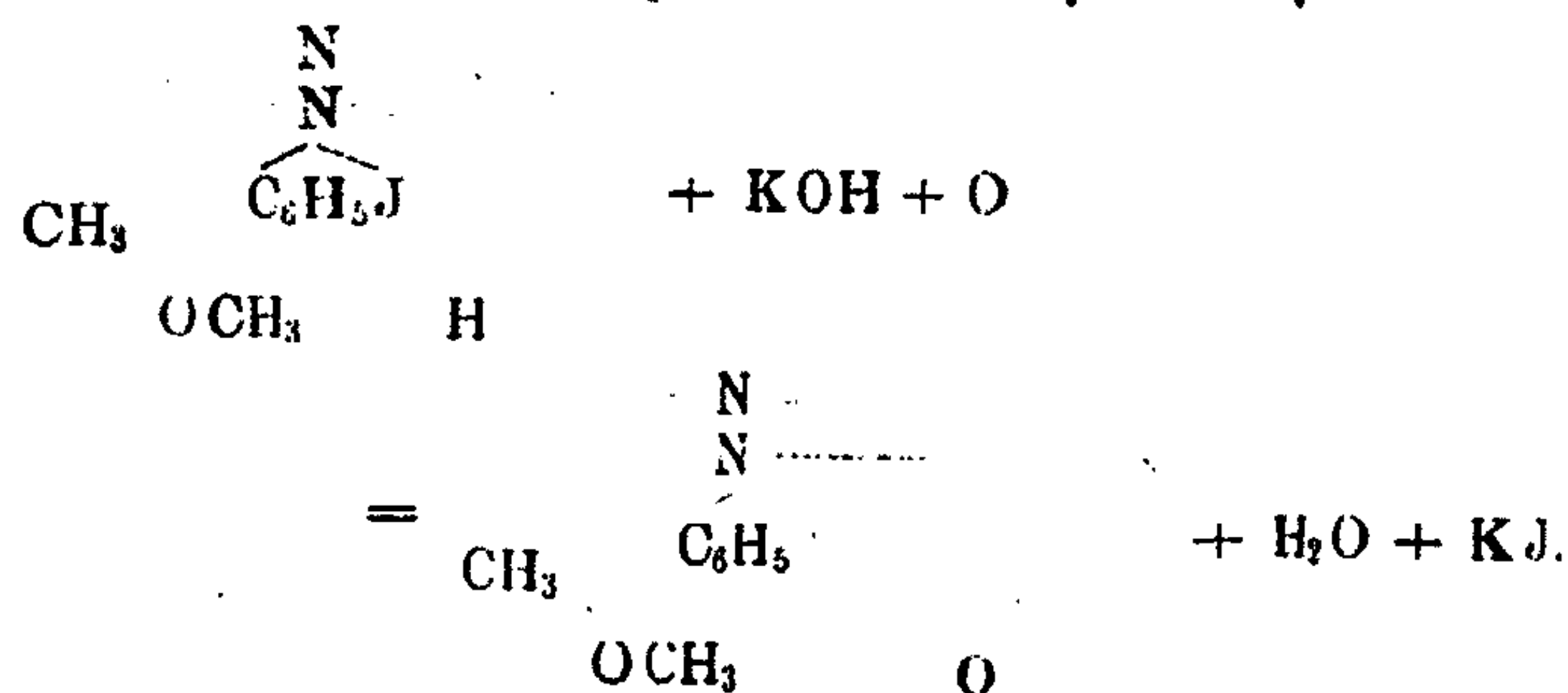
$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OJ}$. Ber. J 26.5. Gef. J 26.33.

Das durch Umsetzung mit Salpeterlösung daraus gewonnene Nitrat bildet schwer lösliche, grünlich schillernde Nadeln.

Das analog mit Jodäthyl bei 125° gewonnene Jodäthylat (*B-o*-Methyläthoxyphenylphenazoniumjodid) bildet grünlich glänzende rothbraune Kryställchen.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das *B-o*-Methyl-methoxyphenylphenazoniumjodid.

Das aus Isorosindon mit Jodmethyl erzeugte Jodmethylat (diese Berichte 31, 307 [1898]), giebt mit alkoholischer Kalilauge Methoxyrosindon. Analog giebt das *o*-Methylisorosindonjodmethylat mit alkoholischer Kalilauge das entsprechende *o*-Methylmethoxyrosindon:



Die Lösung des Jodmethylats in verdünntem Alkohol wurde mit concentrirter Kalilauge versetzt. Die hellrothe Farbe schlug dabei in Fuchsinroth um, und alsbald schieden sich rothbraune Flocken aus, die nach längerem Stehen krystallinisch wurden. Der ausgewaschene Niederschlag wurde nun aus Alkohol krystallisirt, wobei die rothbraune, stark bräunlich-gelb fluorescirende Lösung nach dem Erkalten glänzende, braunrothe Nadeln vom Schmp. $287-288^\circ$ abschied. Die Substanz ist in Wasser fast unlöslich, schwer in Alkohol und Aether, leichter in Benzol löslich. Die Farbe der concentrirten Schwefelsäurelösung ist im durchfallenden Lichte rothviolett, im auffallenden aber kirschroth; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung gelb und scheidet braune Flocken nach und nach ab.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

0.1385 g Sbst.: 0.3999 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1445 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 742 mm).

C₂₄H₁₃N₂O₂. Ber. C 78.60, H 4.96, N 7.66.
Gef. » 78.74, » 5.50, » 7.95.

Wie man aus den mitgetheilten Thatsachen ersieht, ist das aus Nitroso-*o*-Kresol und β -Phenylnaphtylamin entstehende Indon in allen Stücken ein Analogon des Isorosindons.

2. Ueber das *B-m*-Methylisosindon.

(bearbeitet von Dr. M. von Cammerloher.)

Auch dieses Isomere des *o*-Methylisosindons ist dem Isorosindon zum Verwechseln ähnlich. Es wird aus Nitroso metakresol und β -Phenylnaphtylamin gewonnen, man muss aber wegen der leichten Löslichkeit des salzsauren Salzes concentrirter arbeiten. 20 g Nitroso-*m*-Kresol wurden mit 24 g β -Phenylnaphtylamin in wenig absolutem Alkohol gelöst und nun unter Köhlen etwa 16 g concentrirte Salzsäure nach und nach zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald braungelb, später dunkelgelbbraun. Nach beendigter Reaction setzt man etwas Aether hinzu, wonach sich allmählich das salzsaure Salz des Indons abscheidet.

Dasselbe wurde aus wenig absolutem Alkohol und Zugabe von Aether nebst einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisirt und so in braungelben, feinen, metallglänzenden Prismen gewonnen.

0.2328 g Sbst.: 0.1092 g AgCl.

Ber. Cl 9.5. Gef. Cl 9.3 (Sbst bei 110° getrocknet).

Das freie *m*-Methylisosindon krystallisirt aus verdünntem Alkohol in goldbronceglänzenden Nadeln. Die Base löst sich fuchsinfarbig sehr leicht in Alkohol und Benzol, sowie Chloroform; ihre Salze dissociiren leicht durch Wasser. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine schöne rothviolette Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser durch braun in rothgelb übergeht und beim Erkalten das schwer lösliche Sulfat abscheidet.

Zur Analyse wurde die bei 220° schmelzende Base im Toluolbade getrocknet.

0.3104 g Sbst.: 0.9368 g CO₂, 0.138 g H₂O. — 0.1544 g Sbst.: 11.3 ccm N (17°, 741 mm).

C₂₃H₁₆N₂O. Ber. C 82.08, H 4.80, N 8.3
Gef. » 82.30, » 4.95, » 8.3.

Von den Salzen der Base, die sich leicht durch doppelten Umtausch des salzsauren Salzes mit KBr, KJ, KNO₃ etc. gewinnen lassen, bildet das jodwasserstoffsäure aus heisser alkoholischer Lösung ziemlich schwer lösliche, grün metallisch glänzende Nadeln,

das bromwasserstoffsäure gelbe Nadeln, das Nitrat, welches auch aus der Base durch Zusatz sehr verdünnter Salpetersäure in alkoholischer Lösung leicht gewonnen werden kann, bildet schöne bronceglänzende Prismen aus verdünntem Alkohol.

0.121 g Subst.: 11 ccm N (14°, 732 mm).

$C_{23}H_{16}N_2O \cdot HNO_3$. Ber. N 10.5. Gef. N 10.57.

Das Platinsalz krystallisirt aus heisser, alkoholischer, angesäuerter Lösung in zinnberrothen metallglänzenden Prismen.

0.2589 g Subst.: 0.0469 g Pt.

$C_{16}H_{34}N_4O_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 18.0. Gef. Pt 18.1.

Das salzsaure Salz giebt in alkoholischer Lösung mit concentrirter Quecksilberchlorid-Lösung ein schwer lösliches, in sternförmig-gruppirt, hochrothen Nadeln sich abscheidendes Doppelsalz. Auch in seinem sonstigen Verhalten ist dieses Metaindon dem oben beschriebenen Orthoderivat durchaus analog.

Anhang. Die in der Einleitung erwähnten Nitrosoxylenole und das 2-Nitroso-1.3.5-äthylxylydin hat Hr. von Cammerloher dargestellt. Da dieselben meines Wissens noch nicht beschrieben sind, seien sie hier festgelegt.

2-Nitroso-1.3.5-xylenol. Dasselbe wurde aus dem bei 64° schmelzenden *s*-Xylenol nach bekannten Methoden gewonnen. Sehr gut eignet sich auch zu seiner Darstellung die kürzlich erwähnte Methode (diese Berichte 32, 1516 [1899]) von A. Klages. Das rohe Nitrosoxylenol wurde aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 175° gewonnen. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ammoniak.

0.1622 g Subst.: 0.3775 g CO₂, 0.0874 g H₂O. — 0.0829 g Subst.: 7.2 ccm N (20°, 726 mm).

$C_8H_7NO_2$. Ber. C 63.50, H 6.0, N 9.30.

Gef. » 63.47, » 6.0, » 9.48.

6-Nitroso-1.2.3-xylenol. Dasselbe wurde aus bei 75° schmelzendem 1.2.3-Xylenol dargestellt. Es bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 166° und ist in Alkohol, Benzol, Holzgeist, Ammoniak leicht, in Wasser schwer löslich.

0.2163 g Subst.: 0.5033 g CO₂, 0.1166 g H₂O. — 0.136 g Subst.: 11.7 ccm N (21°, 743 mm).

$C_8H_7NO_2$. Ber. C 63.5, H 6.00, N 9.30.

Gef. » 63.5, » 5.98, » 9.58.

2-Nitroso-1.3.5-äthylxylydin. *symm.* Xylidin vom Sdp. 220—221° (Ann. d. Chem. 207, 95 [1881]) wurde mit 1 Mol.-Gew. Bromäthyl solange am Wasserbad erhitzt, bis die Masse fast vollständig erstarrt war. Man kochte nun mit Wasser aus, fügte Natronlauge zu und extrahirte das Basengemenge mit Aether. Der Aetherrückstand

wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, gut gekühlt und vorsichtig mit Nitrit das Nitrosamin der secundären Base gefällt. Dasselbe wurde rasch mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als aromatisch riechendes, grünlichgelbes Oel gewonnen. Das Nitrosamin wurde nun in wenig Alkohol gelöst und mit 1 Theil alkoholischer Salzsäure umgelagert. Aus der nach einigen Stunden braungelb gewordenen Masse fällte Aether die salzsaure Nitrosobase in gelben, krystallinischen Aggregaten. Das hieraus mit Ammoniak gefällte 2-Nitroso-1.3.5-äthylxyldin bildet, so gewonnenen, smaragdgrüne Nadelbüschel. Aus Benzol werden stahlblau-schimmernde Prismen vom Schmp. 138° gewonnen.

0.1747 g Sbst.: 0.4313 g CO₂, 0.1249 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 732 mm).

C₁₀H₁₃ON₂. Ber. C 67.3, H 7.9, N 15.7.

Gef. » 67.3, » 7.94, » 15.9.

Die gelben Nadeln des salzsauren Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100°:

0.1552 g Sbst.: 0.1016 g AgCl.

C₁₀H₁₃ON₂Cl. Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.17.

150. Alfred Stock: Ueber die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Borbromid.

(I. Chem. Institut der Universität Berlin.)

[Eingegangen am 6. April 1901.]

Doppelverbindungen der Metalloïdhalogenverbindungen mit Ammoniak sind in grosser Zahl bekannt; häufig bildet das Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen mehrere, vollkommen charakterisirte Verbindungen mit demselben Körper. Aehnlich dem Ammoniak vereinigt sich auch der ihm in den meisten Beziehungen so ähnliche Phosphorwasserstoff PH₃ mit den Fluoriden, Chloriden, Bromiden und Jodiden der Metalloïde; eine ganze Reihe solcher Körper, wie 2BF₃, PH₃¹⁾, oder BCl₃, PH₃²⁾ und BBr₃, PH₃³⁾ finden sich in der Litteratur beschrieben. Die Verbindungsverhältnisse scheinen für den Phosphorwasserstoff stets einfachere zu sein als beim Ammoniak; die entstehenden Körper unterscheiden sich durch grössere Zersetzlichkeit von den entsprechenden Ammoniakverbindungen.

¹⁾ A. Besson, Compt. rend. 110, 81 [1890].

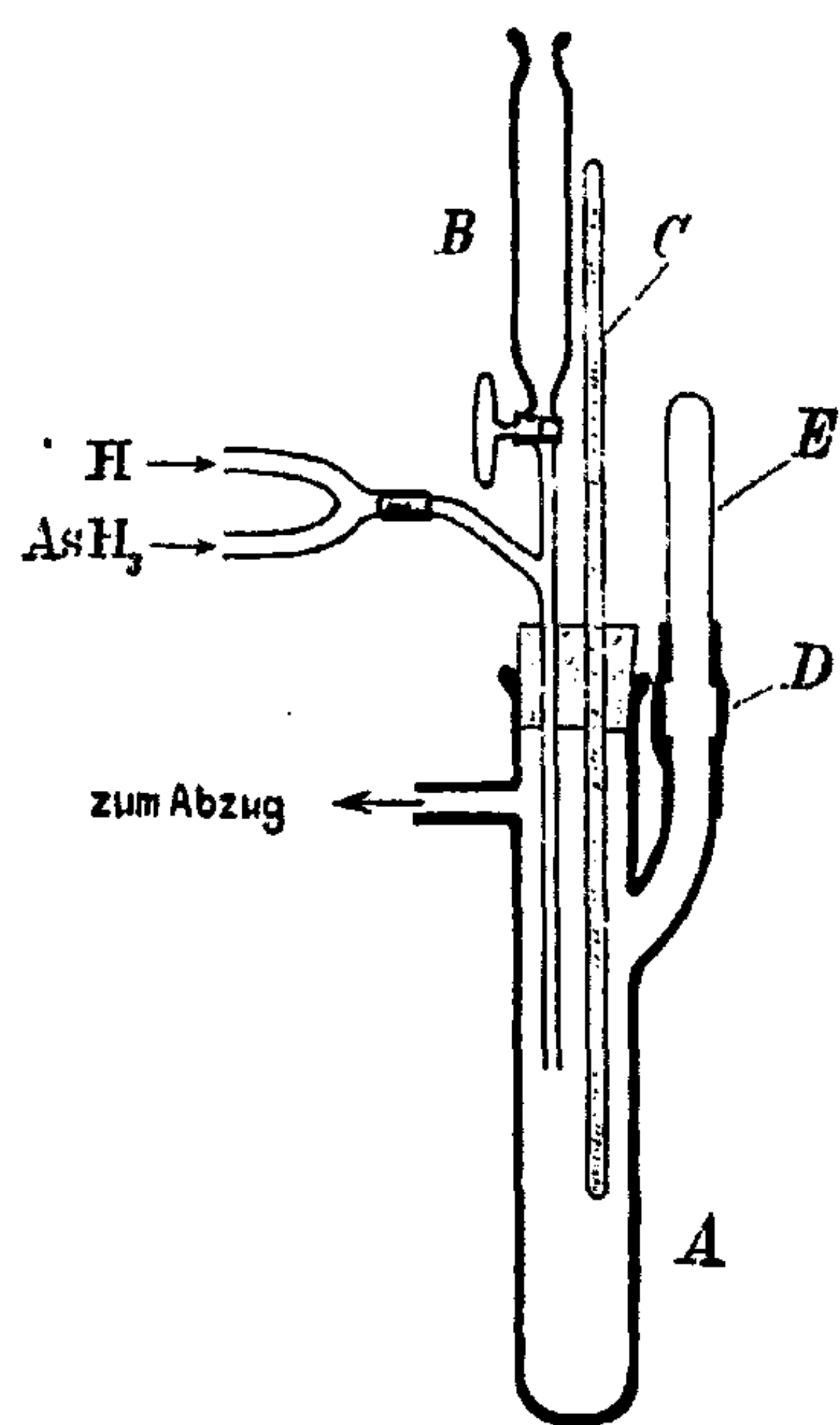
²⁾ A. Besson, Compt. rend. 110, 516 [1890].

³⁾ A. Besson, Compt. rend. 113, 78 [1891].

Ich habe nun gefunden, dass auch der Arsenwasserstoff in ähnlicher Weise zu reagiren vermag. Die so entstehenden Verbindungen übertreffen die Phosphorwasserstoffverbindungen noch erheblich an Zersetzlichkeit. Als erster dieser neuen Körper sei im Folgenden die Verbindung $\text{BBr}_3, \text{AsH}_3$ beschrieben.

Bei gewöhnlicher Temperatur, desgleichen bei 0° reagiren Arsenwasserstoff und Borbromid nicht mit einander. Während sich das Borbromid mit dem Gase langsam verflüchtigt, zersetzt sich ein Theil des Arsenwasserstoffes zu Arsen und Wasserstoff, wie es ja auch unter dem Einflusse starker Säuren geschieht. Zu demselben Ergebniss gelangt man, wenn man den Arsenwasserstoff auf eine Lösung des Bromides in Schwefelkohlenstoff wirken lässt.

Die Vereinigung der beiden Körper gelingt nur, wenn man bei genügend niedriger Temperatur, mit verflüssigtem Arsenwasserstoff, arbeitet. Man kann z. B. über einigen Cubikcentimetern Borbromid unter hinlänglicher Kühlung Arsenwasserstoff verflüssigen, bis ein Ueberschuss an Letzterem zu bemerken ist; beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur bleibt dann die feste, weisse Doppelverbindung zurück. Für die Darstellung ist die geschilderte Arbeitsweise aber



deshalb nicht zu empfehlen, weil das Borbromid ¹⁾ bei der zur Verflüssigung des Arsenwasserstoffes nöthigen Temperatur fest ist und die Reaction darum leicht unvollständig bleibt. Das so erhaltene Material enthält gewöhnlich einen Ueberschuss an Borbromid.

Zweckmässiger ist folgendes Verfahren. Man muss wegen der weiter unten näher geschilderten Empfindlichkeit der entstehenden Verbindung gegen Sauerstoff für peinlichste Fernhaltung der Luft sorgen. Das gelingt leicht mit dem durch die Figur erläuterten Apparate.

In dem Rohre A, welches, wie alle Theile des Apparates, sorgfältig getrocknet sein muss, verflüssigt man 10–15 ccm Arsenwasser-

¹⁾ Ich fand den in der Literatur nicht angegebenen Schmelzpunkt des Borbromides zu -42.5° .

stoff¹⁾. Man verschliesst dann das Zuleitungsrohr für den Arsenwasserstoff und leitet einen nicht zu langsamen Wasserstoffstrom hindurch. Es ist selbstverständlich, dass die Gase mit Phosphorpentoxyd von jeder Spur Feuchtigkeit befreit sein müssen. In den Tropftrichter B, der, wie das aus der Abbildung ohne Weiteres ersichtlich ist, an seinem unteren Theile ein der Zuleitung der Gase dienendes, schräg ange-setztes Rohr trägt, giebt man einige Cubikcentimeter Borbromid; man lässt dieselben dann langsam in den flüssigen Arsenwasserstoff hin-eintropfen. Die Temperatur des Arsenwasserstoffes wurde mit Hilfe eines durch flüssige Luft gekühlten Alkoholbades auf -80 bis -100° gehalten. Sehr wesentlich ist es, den Wasserstoffstrom während des Zutropfens des Borbromides nicht zu unterbrechen; anderenfalls ver-stopft sich das Abflussrohr des Tropftrichters augenblicklich an seinem unteren Ende, indem das Borbromid mit den Arsenwasserstoffdämpfen reagirt. Sobald alles Borbromid zugegeben ist, schliesst man den Hahn des Tropftrichters wieder und lässt den über-schüssigen Arsenwasserstoff durch Erwärmung auf gewöhnliche Temperatur ver-dampfen.

An dem weiteren seitlichen Stutzen des Rohres A hat man mit Hilfe eines weiten dünnwandigen Gummischlauches das Gefäss befestigt (in der Figur ist es ein Wägeröhrchen E), in welches man die Substanz, ganz oder theilweise, überzuführen wünscht. Das gelingt leicht durch entsprechendes Neigen des Apparates. Der in der zweiten Bohrung des Gummistopfens leicht gleitend befestigte Glasstab C dient dazu, die Substanz zu zerkleinern und von den Wandungen loszulösen. Hat man eine Portion in der geschilderten Weise entnommen, so verschliesst man den Schlauch D durch einen Quetsch-hahn und ersetzt das Wägeröhrchen E durch ein anderes Gefäss.

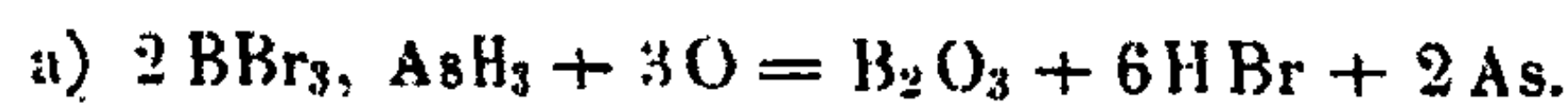
Der so erhaltene, weisse, amorphe Körper ist die Verbindung $BBr \cdot AsH_3$, wie aus den am Schluss gegebenen Analysen hervorgeht. Ueber seine physikalischen Eigenschaften ist wenig zu sagen. Er zersetzt sich vollständig, ohne zu schmelzen. Die Dichte konnte ich wegen seiner Veränderlichkeit nicht bestimmen. Mit einiger Vorsicht kann man ihn durch Sublimation in einem geschlossenen Gefässe, an dem man eine Stelle stark abkühlt, in sehr lichtbrechenden, glitzernden, farblosen Kryställchen erhalten, welche sich unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrößerung als schön ausgebildete, recht-

¹⁾ Zur Darstellung des Arsenwasserstoffes bediente ich mich des käuf-lichen Arsenzinks mit 40 pCt. Arsen. 100 g davon wurden mit etwa 200 ccm Wasser übergossen und zur Vermeidung des sehr lästigen Schäumens mehrere Millimeter hoch Rüböl darüber geschichtet. Auf Zugabe von erwärmter Schwefelsäure (1:1) erhält man einen längere Zeit anhaltenden, gleichmässigen Gasstrom.

winklige Tafeln und Prismen erweisen; die Kanten abstumpfende Flächen geben den Krystallen häufig hexagonales Aussehen.

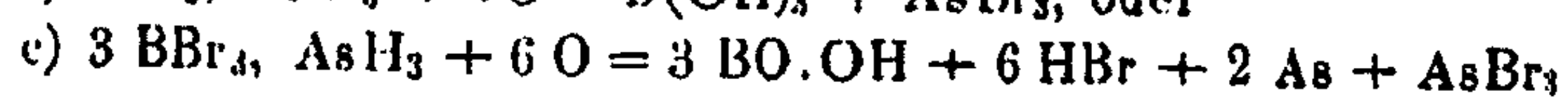
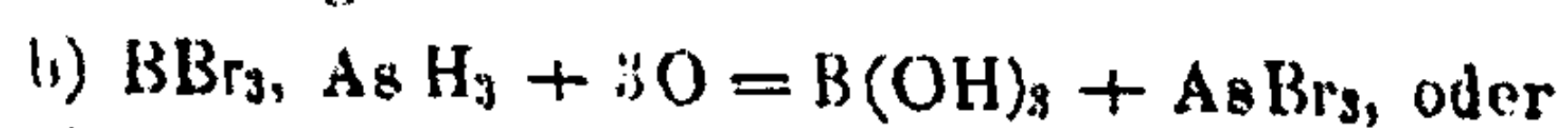
Was das chemische Verhalten der Verbindung anbelangt, so ist ihre merkwürdigste Eigenschaft ihre äusserst leichte Oxydirbarkeit. Sobald sie mit der Luft in Berührung kommt, beginnt eine heftige, von starker Erwärmung begleitete Reaction. Hat die Luft ungehinderten Zutritt, so erfolgt meistens Entzündung; dieselbe tritt immer ein, sobald man die Luft durch reinen Sauerstoff ersetzt, und zwar auch noch bei einer Temperatur von -30° . Unterhalb -40° dagegen wirkt Sauerstoff nicht mehr ein. Diese Selbstentzündlichkeit muss sehr auffallen. Zwar finden wir sie wieder bei dem oben erwähnten von Besson dargestellten Borbromid-Phosphorwasserstoff; doch ist sie in diesem Falle keineswegs überraschend, sie beruht eben auf der Selbstentzündlichkeit des nur locker gebundenen Phosphorwasserstoffes. Besson erwähnt, dass auch der bei der Zersetzung der Phosphorverbindung mit Wasser entwickelte Phosphorwasserstoff sich sofort an der Luft entzündet; wahrscheinlich war auch der zur Darstellung verwendete Phosphorwasserstoff bereits selbstentzündlich. Beim Arsenwasserstoff war dagegen von einer derartig leichten Oxydirbarkeit bisher nichts bekannt. Ich habe darum die Vorgänge bei dieser Oxydation eingehend untersucht und werde etwas ausführlicher darüber berichten.

An der Luft verbrennt die Substanz, sobald sie einmal Feuer gefangen hat, zu Borsäure, Arsenrioxyd und Bromwasserstoff; eine kleine Menge Arsen scheidet sich dabei elementar ab. Anders jedoch ist die Reaction, sobald man durch gemässigten Sauerstoffzutritt und Kühlung jede Erwärmung verhindert. Unter diesen Umständen verläuft sie grösstentheils nach der Formel



Das Arsen scheidet sich als rothbraune amorphe Masse ab, die bei längerem Stehen, besonders in Berührung mit Wasser, schwarz wird. Merkwürdiger Weise enthielt nun aber der Rückstand, welcher nach der obigen Gleichung nur aus Borrioxyd und elementarem Arsen hätte bestehen sollen, immer noch erhebliche Mengen Brom und einer durch Wasser ausziehbaren Arsenverbindung, und zwar, wie meine Versuche ergaben, in der Form von Arsentribromid. Dasselbe liess sich durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff in krystallisirter Form isoliren; der Rückstand besteht alsdann nur noch aus Boroxyd und Arsen, er enthält also kein Arsenrioxyd. Die Menge des zurückbleibenden Arsenbromides ist keineswegs unbedeutend. Bei einer Reihe von Analysen war das als Tribromid bleibende Arsen ein Viertel bis die Hälfte des elementar abgeschiedenen. Da es also unzweifelhaft bewiesen war, dass ein grosser Theil des ursprünglich

vorhandenen Broms nicht, wie es die angeführte Gleichung fordert, als Bromwasserstoff fortgeht, sondern eben als Arsenbromid zurückbleibt, so entstand die Frage: Was wird aus dem diesen Brom entsprechenden Wasserstoff? In Gasform fand er sich in den bei der Oxydation entstehenden Gasen nicht vor; ebensowenig war er, wie ich zunächst annahm¹⁾, an Arsen gebunden; denn das zurückbleibende Arsen enthält keine wasserstoffärmere feste Arsenwasserstoffverbindung, erwies sich vielmehr als reines Arsen. Es blieb also nur die Annahme übrig, dass dieser Wasserstoff, der nicht in Form von Bromwasserstoff entweicht, an das Bortrioxyd, als Wasser, gebunden zurückbleibt, dass also die Reaction nur zum Theil nach obenstehender Gleichung a) verläuft, während ein anderer Theil nach einer Gleichung wie



reagirt. Die Gleichung c) ergiebt einen Theil Arsenbromid auf 2 Theile elementares Arsen, ein Verhältniss, welches ich bei mehreren meiner Analysen sehr nahe bestätigt fand. Bei anderen Versuchen, besonders wenn die Oxydation bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen wurde, war allerdings die Menge des Arsenbromides geringer und ging, wie ich schon oben erwähnte, bis zur Hälfte des durch Gleichung c) geforderten Werthes herab. In diesen Fällen reagirt also ein grosser Theil der Substanz nach der ersten Gleichung a). Den directen Nachweis, dass sich wirklich ein Hydrat des Bortrioxydes bilde, konnte ich nicht erbringen; dagegen gelang es mir, auf zwei Arten zu beweisen, dass in der That eine grössere Menge Sauerstoff gebunden wird als der Gleichung a) entspricht.

Einmal bestimmte ich das Gesamtgewicht des bei der Oxydation einer bekannten Substanzmenge bleibenden Rückstandes, sowie die Menge des in ihm noch enthaltenen Arsens und Broms. Die Differenz gab das Gewicht der gebildeten Boroxydverbindung; dasselbe entsprach in der That etwa der Metaborsäure.

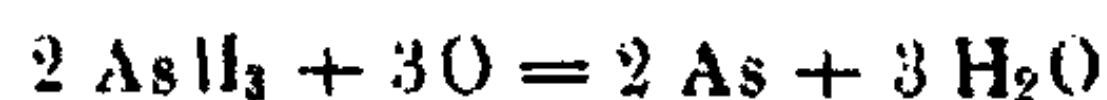
Zweitens bestimmte ich direct die Menge des bei der Oxydation verbrauchten Sauerstoffes. Es wurde ein Ueberschuss reinen trocknen Sauerstoffes, dessen Menge genau bekannt war, bei -20° über eine abgewogene Probe der Substanz geleitet und in den entweichenden Gasen, nach Absorption des Bromwasserstoffes durch Kalilauge, die Menge des unveränderten Sauerstoffes mittelst alkalischer Pyrogallolösung festgestellt. Ich fand so bei einem Versuch:

¹⁾ Diese Vermuthung war veranlasst durch eine Beobachtung Besson's. Der von ihm dargestellte Körper $2\text{BF}_3, \text{PH}_3$ (Comptes rendus, 110, 81 [1890]) zersetzt sich nämlich beim Erwärmen in ABF_3 und PH_3 , neben freiem Wasserstoff und festem Phosphorwasserstoff.

Verbraucht 0.1288 g O
 Berechnet nach Formel a) 0.0992 g O
 Berechnet nach Formel c) 0.1323 g O;

nach hier lag also augenscheinlich hauptsächlich Metaborsäure vor.

Obschon nach meinen Versuchen über die Endproducte der Oxydation kaum noch ein Zweifel möglich ist, so ist damit das Wesen der Reaction doch nur sehr unvollkommen erklärt. Gleichung a) erscheint ja plausibel, wenn man annimmt, dass der Arsenwasserstoff in dieser Verbindung eine ihm sonst nicht zukommende leichte Oxydationsfähigkeit annehme und dass das nach der Gleichung



gebildete Wasser dann auf das Borbromid einwirke. Völlig unvereinbar aber sind mit dieser Voraussetzung die Gleichungen b) und c). Die Gleichung b) wäre leicht erklärlich, wenn dem Körper etwa die Constitution $\text{BH}_3, \text{AsBr}_3$ zukäme. Vielleicht ist der reine Borwasserstoff, über den wir noch so gut wie nichts wissen, ein selbstentzündliches Gas, ähnlich dem Siliciumwasserstoff, und bei der Vereinigung von Arsenwasserstoff mit Borbromid lagern sich die beiden Körper wenigstens theilweise um zu Arsenbromid und Borwasserstoff. Ohne nähere Kenntniss der Eigenschaften des Letzteren, mit dessen Studium ich begonnen habe, bleibt freilich diese Vermuthung noch sehr ungewiss; denn alle anderen Reactionen stehen in bestem Einklang mit der Annahme, dass wir es mit einer Verbindung von Borbromid mit Arsenwasserstoff zu thun haben.

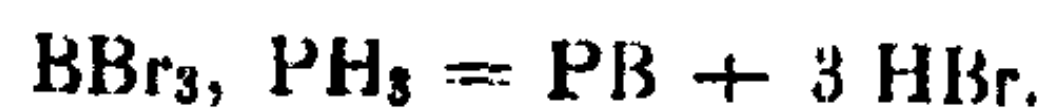
Ich fahre jetzt mit der Beschreibung der chemischen Eigenschaften des neuen Körpers fort.

Schon bei 0° findet ein langsamer Zerfall in die Componenten statt; beim Ueberleiten von Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure, d. h. wenn man den abgespaltenen Arsenwasserstoff stetig entfernt, verflüchtigt sich die Substanz unter schwacher Arsenabscheidung rasch, wobei natürlich, entsprechend der leichteren Flüchtigkeit des Arsenwasserstoffes, der Rückstand immer reicher an Borbromid wird. Diese Flüchtigkeit complicirte die behufs Untersuchung der Vorgänge bei der Oxydation ausgeführten Analysen, deren Resultate ich oben kurz wiedergegeben habe, insofern, als ein Theil der zu oxydirenden Substanz stets unverändert mit den Bromwasserstoffdämpfen sich verflüchtigte. Das so fortgehende Arsen wurde durch Absorption in concentrirter Salpetersäure bestimmt (bei den einzelnen Versuchen 10—20 pCt. des gesammten Arsens), aus seiner Menge die Quantität des unverändert verdampften Borbromides berechnet und bei der Berechnung des Analysenresultates berücksichtigt. Bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausschluss des Lichtes im zugeschmolzenen Rohr

aufbewahrt, hat sich die Substanz nach einigen Wochen quantitativ nach der Gleichung



zersetzt. Durch Erwärmen wird die Zersetzung sehr beschleunigt; bei 20° beginnt ein regelmässiger Gasstrom sich zu entwickeln, welcher anfangs fast reiner Arsenwasserstoff ist, bei stärkerem Erwärmen aber immer reicher an Wasserstoff wird. Nach längerem Erhitzen auf 90° bis zum Siedepunkt des Borbromids, bleibt nur ein Gemenge von Borbromid und Arsen; eine Vereinigung des Bors mit Arsen findet dabei nicht statt. Die Phosphorwasserstoffverbindung zersetzt sich beim Erwärmen nach:



Mit Wasser reagirt die Substanz unter Bildung von Borsäure, Bromwasserstoff und Arsenwasserstoff; daneben scheidet sich etwas Arsen ab, dessen Menge aber sehr gering ist, wenn man die bei der Reaction entstehende Erwärmung durch Kühlen hintanhält.

Concentrirte Schwefelsäure ist ohne augenblickliche Einwirkung; concentrirte Salpetersäure dagegen oxydirt unter heftiger Erwärmung und starkem Zischen und Spritzen.

In trockenem Chlor findet sofort Entzündung statt, und die Substanz verbrennt vollständig mit schwach leuchtender bläulicher Flamme. Es entsteht schliesslich ein fester schneeartiger Körper, vielleicht eine Verbindung von Borchlorid mit Arsenchlorid. Auch auf Brom geworfen, reagirt die Verbindung heftig unter Bildung einer fahlen Flamme.

Arsenrichlorid wirkt noch bei -50° sofort ein: Es reagirt einerseits in bekannter Weise mit dem Arsenwasserstoff nach der Gleichung



andererseits setzt es sich mit dem Borbromid um in Arsenbromid und Borchlorid¹⁾. Diese beiden Körper sind also neben elementarem Arsen die Endproducte der Reaction.

Ammoniak substituirt den Arsenwasserstoff. Bei +10° entsteht, neben etwas abgeschiedenem Arsen, eine feste, weisse, an der Luft Ammoniak abdunstende Substanz von der Zusammensetzung



Gef. Br 73.15, NH₃ 23.61.

Ber. » 73.28, » 23.36.

Besson²⁾ erhielt denselben Körper, als er auf die bei höherer Temperatur dargestellte Verbindung $\text{BBr}_3, 4\text{NH}_3$, Ammoniakgas bei

¹⁾ Vergl. Tarible, Comptes rendus 182, 207 [1801].

²⁾ Comptes rendus, 114, 542 [1802].

+ 10° einwirken liess. Bei niederer Temperatur, bei — 25° z. B., ist die Ammoniakabsorption viel stärker, und es bildet sich ein flüssiger Körper, der aber beim Erwärmen den Ueberschuss an Ammoniak wieder abgibt. Aehnliches ist für das Borjodid bekannt, dessen bei gewöhnlicher Temperatur beständige Ammoniakverbindung $\text{BJ}_3, 5\text{NH}_3$ ¹⁾ bei 0° gleichfalls unter Verflüssigung Ammoniak bis zur Formel $\text{BJ}_3, 15\text{NH}_3$ aufnimmt.

Um die Aufzählung der Eigenschaften des Körpers zu beschliessen, sei hinzugefügt, dass er in seinen beiden Componenten erheblich löslich ist. Unlöslich ist er in Schwefelkohlenstoff. Bleibt Letzterer bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit mit ihm in Berührung, so löst er nur Borbromid heraus, während Arsenwasserstoff entweicht.

Zur Analyse wurde die Substanz entweder in einem langsamen Wasserstoffstrom der Selbstzersetzung überlassen, die nach einigen Tagen beendet war, oder durch einen sehr mässigen Luftstrom zersetzt. In beiden Fällen wurde der entwickelte Bromwasserstoff durch Absorption in Kalilauge (Lösung I) fixirt; zur Absorption des entweichenden Arsenwasserstoffes diente ein mit concentrirter Salpetersäure gefüllter, hinter die Kaliabsorptionsgefässe geschalteter Liebig'scher Kugelapparat. Alles elementar abgeschiedene Arsen wurde abfiltrirt und in Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wurde mit derjenigen aus der Kugelvorlage vereinigt (Lösung II). Die Bor- und Brom-Bestimmungen wurden in Lösung I ausgeführt. Zur Arsenbestimmung wurden gleiche Theile von Lösung I und II zusammengegeben, die resultirende salpetersaure Lösung zur Trockne verdampft und das Arsen nach dem Aufnehmen mit Wasser als Magnesiumammoniumarseniat abgeschieden.

Ber. für $\text{BBr}_3, \text{AsH}_3$	Gefunden		
	I	II	III
B 3.34 pCt.	3.55 pCt.	3.49 pCt.	3.48 pCt.
Br 72.95 »	73.36 »	73.17 »	73.49 »
As 22.80 »	22.13 »	22.33 »	22.57 »
H 0.91 »	—	—	—
100.00 pCt.			

¹⁾ Besson. loc. cit.

151. **Wilhelm Koenigs und Eduard Knorr: Ueber einige Derivate des Traubenzuckers und der Galactose.**

[Mittheilung¹⁾ aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. März 1901.)

Durch Behandlung von Traubenzucker mit Acetylchlorid hat Colley²⁾ die sogenannte Acetochlorhydrose, $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4$, dargestellt, welche bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure überging in die krystallisirte Acetonitrose³⁾, $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.O.NO_2$. Colley giebt an, dass es ihm nur zwei Mal gelungen sei, die Acetochlorhydrose in krystallisirtem Zustande zu erhalten, während dieselbe gewöhnlich einen farblosen zähen Syrup bilde.

A. Michael⁴⁾ und nach ihm Dronin⁵⁾, sowie Hugh Ryan⁶⁾ liessen die Acetochlorhydrose, welche sie ebenfalls in Form eines Syrups gewannen, einwirken auf die Kaliumsalze von Phenolen und erhielten so eine ganze Reihe von gut charakterisirten Glucosiden. H. Ryan hat auch aus der Galactose mittels Acetylchlorid ein entsprechendes amorphes Derivat dargestellt, welches er als Acetochlorgalactose⁷⁾ bezeichnet, während er die isomere Verbindung von Colley Acetochlorglucose nennt.

Bei Versuchen über das Verhalten der Acetochlorhydrose empfanden wir es als einen grossen Uebelstand, dass man bei der syrupösen Beschaffenheit dieser Verbindung keine genügende Garantie für die Reinheit derselben besitzt. So hatten Erwig und Königs schon früher unter den Producten der Reduction von Acetochlorglucose mit Eisessig und Zink oder Eisenfeile die Pentacetylglucose vom Schmp. 112° aufgefunden, von der wir aber damals nicht wussten, ob dieselbe nicht etwa schon in dem syrupösen Ausgangsmaterial enthalten war. Nach Hugh Ryan soll in der That jene Pentacetylglucose entstehen durch Einwirkung von viel überschüssigem Acetylchlorid auf trockne Glucose.

¹⁾ Vgl. unsere kurze Notiz: »Ueber einige Derivate des Traubenzuckers« (die Acetobromglucose und einige Umsetzungsproducte derselben) in den Sitzungsberichten der math.-phys. Klasse der königl. bayerischen Akademie der Wissenschaften Bd. 30, 108 [1900] und das Referat im Chem. Centralblatt 1900 II, 179.

²⁾ Colley, Annales de chimie et de physique (IV) 21, 363 [1870].

³⁾ Colley, Compt. rend. 76, 436 [1873].

⁴⁾ Michael, American chem. Journal 1, 305 [1879]; 6, 336 [1885].

⁵⁾ Dronin. Bull. soc. chim. [3] 13, 5.

⁶⁾ Hugh Ryan, Journ. Chem. Soc. 75, 1054 [1899].

⁷⁾ E. Fischer u. E. F. Armstrong, Sitzungsber. der königl. preussischen Akademie der Wissenschaften (7. Febr. 1901) 7, 123.

Es gelang uns nun, durch Behandlung von Traubenzucker mit 5 Mol.-Gew. Acetyl bromid das der Acetochlorglucose entsprechende Bromderivat, die »Acetobromglucose« $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4Br$, zu gewinnen. Dieselbe krystallisiert leicht, und ihre Reinheit lässt sich durch die Bestimmung des Schmelzpunktes rasch kontrollieren. Die Acetobromglucose ist rechtsdrehend, schmilzt bei $88-89^\circ$ und reducirt kochende Fehling'sche Lösung. Das Halogen lässt sich in derselben mit ähnlicher Leichtigkeit vertreten wie in der Acetochlorhydrose.

Beim Schütteln einer Lösung von Acetobromglucose in Eisessig mit Silberacetat wird das Brom durch die Acetoxygruppe ($O.C_2H_3O$) ersetzt unter Bildung der bei 131° schmelzenden Pentacetylglucose, $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_5$.

Durch Umsetzung der Acetobromglucose mit Phenolkalium und mit β -Naphthokalium in absolutem Methylalkohol erhielten wir neben Essigsäuremethylester das Phenolglucosid $C_6H_7O(OH)_4.OC_6H_5$ von Michael und das β -Naphtholglucosid $C_6H_7O(OH)_4.OC_{10}H_7$ von Hugh Ryan.

Am bemerkenswerthesten erscheint uns aber die Leichtigkeit, mit welcher das Brom ausgetauscht wird gegen Methoxyl oder Aethoxyl, wobei β -Alkylglucoside oder deren Acetyl-derivate entstehen. Schüttelt man die Lösung der Acetobromglucose in absolutem Methyl- oder Aethyl-Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur mit Silbercarbonat, so entwickelt sich reichlich Kohlensäure, und es bilden sich die bisher noch nicht bekannten, schön krystallisirenden Tetracetylverbindungen des β -Methyl- resp. β -Aethyl-Glucosids $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.OCH_3$, resp. $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.OC_2H_5$. Dieselben Verbindungen entstehen auch beim Schütteln der betreffenden alkoholischen Lösungen der Acetobromglucose mit einer wässrig-alkoholischen Lösung von Silbernitrat, wodurch sofort das Brom quantitativ ausgefällt wird. Diese Tetracetylalkylglucoside sind linksdrehend, reduciren nicht mehr kochende Fehling'sche Lösung und werden durch Schütteln mit Normal-Natronlauge oder mit Barytwasser bei Zimmertemperatur leicht verseift zu β -Methylglucosid und β -Aethylglucosid. Die letztere Verbindung konnten wir allerdings nicht in krystallisirtem Zustand, sondern nur in Form eines zähen, farblosen Syrups gewinnen. Dieselbe lässt sich durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren sowohl wie auch — analog dem β -Methylglucosid nach E. Fischer — durch 24-stündiges Erwärmen mit Emulsin und Wasser auf 37° spalten in Aethylalkohol und Traubenzucker, während die Enzyme der Hefe ohne Einwirkung sind. Das β -Methylglucosid entsteht auch bei längerem Stehen einer Lösung von Acetobromglucose in absolutem Methylalkohol. Aethylalkohol wirkt bedeutend träger ein. Die Tetracetyl- β -Alkylglucoside können auch durch Erwärmen von Acetobromglucose

in Methyl- oder Aethyl-Alkohol mit Baryumcarbonat oder mit Pyridin gewonnen werden.

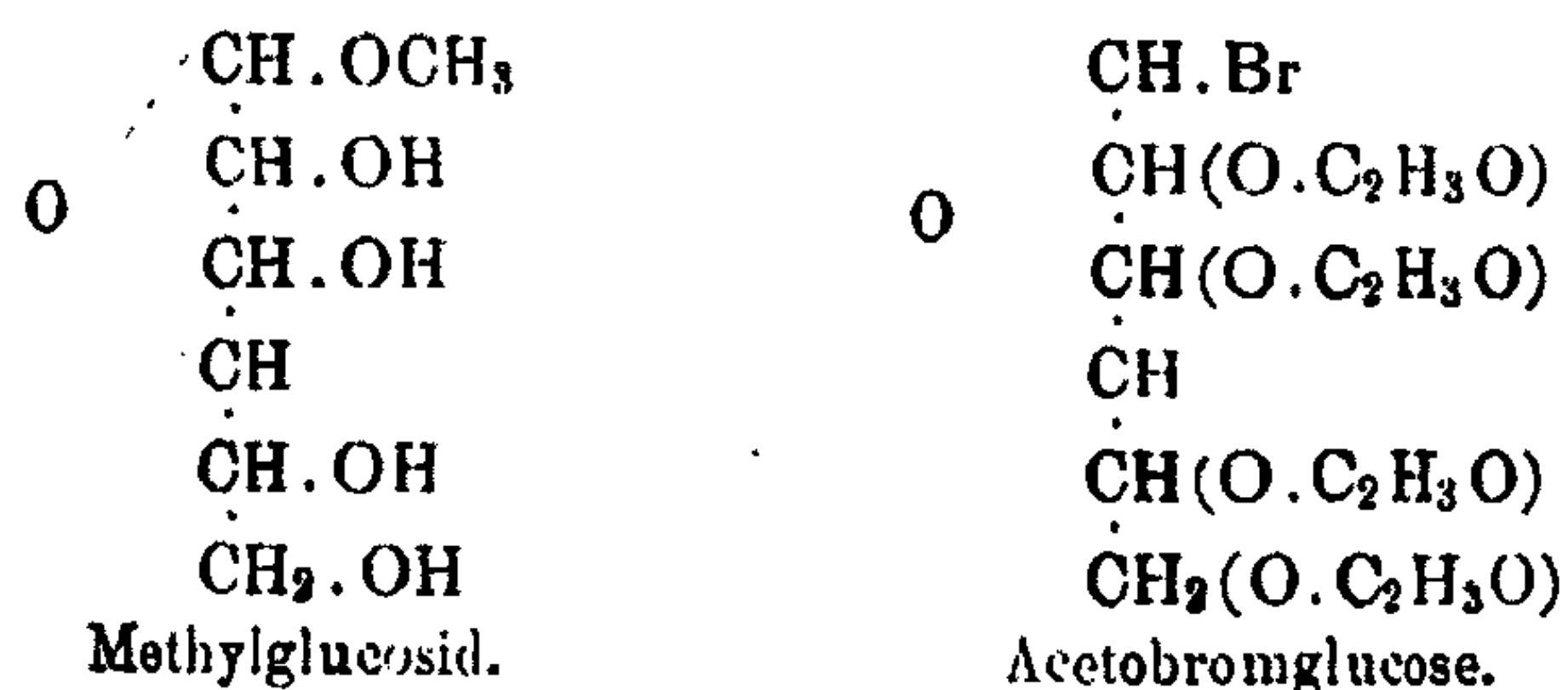
Bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetobromglucose in Chloroform wurde das Brom durch den Salpetersäurerest verdrängt, und es resultirte die prächtig krystallisirte »Acetonitrose« (oder Acetonitroglucose) $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.O.NO_2$ von Colley.

Die in der folgenden Tabelle vereinigten Derivate des Traubenzuckers sind aus der Acetobromglucose erhalten worden und gehören daher derselben stereochemischen » β «-Reihe an. Man wird also die bei 131° schmelzende Pentacetylglucose jetzt zweckmässig als β - und nicht mehr als α -Verbindung bezeichnen müssen. Die eingeklammerten Vorzeichen sollen an die Drehungsrichtung der betreffenden Derivate erinnern.

- (+) Acetobromglucose, Schmp. 89° , $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.Br$.
 (+) Pentacetylglucose, Schmp. 131° , $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4(O.C_2H_3O)$.
 (+) Phenolglucosid, Schmp. 172° , $C_6H_7O(OH)_4.O.C_6H_5$.
 β -Naphtholglucosid, Schmp. $184-186^\circ$, $C_6H_7O(OH)_4.O.C_{10}H_7$.
 (-) Tetracetyl- β -Methylglucosid, Schmp. 105° ,
 $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.OCH_3$.
 (-) Tetracetyl- β -Aethylglucosid, Schmp. 107° ,
 $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.O.C_2H_5$.
 (-) β -Methylglucosid, Schmp. $104-105^\circ$, $C_6H_7O(OH)_4.OCH_3$.
 (-) β -Aethylglucosid (syrupförmig), $C_6H_7O(OH)_4.O.C_2H_5$.
 (+) Acetonitroglucose, Schmp. 151° , $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.O.NO_2$.

Das Tetracetyl- α -Methylglucosid, welches wir aus dem α -Methylglucosid nach dem Liebermann'schen Acetylierungsverfahren darstellten, schmilzt bei 101° und ist rechtsdrehend.

Da die Acetobromglucose sich glatt in Tetracetyl- β -Methylglucosid und in β -Methylglucosid überführen lässt, so ergibt sich aus der von E. Fischer begründeten Structurformel des β -Methylglucosids ohne Weiteres diejenige der Acetobromglucose.



Die dem α -Methylglucosid entsprechende stereoisomere α -Acetobromglucose konnten wir aus der Mutterlauge von der β -Verbindung nicht isoliren.

Die Zugehörigkeit des Phenolglucosids zur β -Reihe der Glucoside folgt übrigens nicht nur aus ihrer Bildung aus der β -Acetobromglucose, sondern sie ist schon von E. Fischer aus dem Umstand abgeleitet worden, dass das Phenolglucosid (und ferner auch das Salicin, Arbutin, Coniferin) ebenso wie das β -Methylglucosid wohl von Emulsin, nicht aber von den Enzymen der Hefe hydrolysiert wird. Da Rohrzucker und Maltose dagegen sich nach E. Fischer dem α -Methylglucosid ähnlich verhalten und nicht durch Emulsin, wohl aber durch die Hefen-Enzyme gespalten werden, so gehören diese beiden wichtigen Disaccharide zur Reihe der α -Glucoside.

Der glatte Uebergang der Acetobromglucose einerseits in die Pentacetylglucose vom Schmp. 131° und andererseits in die Acetonitroglucose legte den Gedanken nahe, zu versuchen, die Acetonitroglucose aus jener leicht zugänglichen und beständigen Pentacetylverbindung darzustellen. Das gelingt nun in der That mit überraschender Leichtigkeit bei Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Chloroform. Die nunmehr sehr leicht darstellbare, schön krystallisierende Acetonitroglucose haben wir etwas eingehender untersucht und fanden, dass der in derselben enthaltene Salpetersäurerest in ähnlich glatter Weise gegen andere Radicale ausgetauscht werden kann wie das Brom in der Acetobromglucose. So wird durch Erwärmen von Acetonitroglucose mit Natriumacetat und Eisessig die Pentacetylglucose vom Schmp. 131° regeneriert. Ebensogut gelang die Ueberführung in Tetracetyl- β -Methylglucosid durch Erwärmen der Acetonitroglucose mit Methylalkohol und Baryumcarbonat oder Pyridin. Ferner liess sich auch die Bildung von Phenolglucosid aus Acetonitroglucose nachweisen, indessen müssen in diesem Falle die günstigsten Versuchsbedingungen erst noch ermittelt werden. Die Darstellung einer stereoisomeren (α -)Acetonitroglucose aus der bei 112° schmelzenden Pentacetylglucose ist uns nicht gelungen.

Mit gutem Erfolg haben wir nun die in der Traubenzucker-Reihe erprobte Methode auf die krystallisierte Pentacetylgalactose übertragen. Durch Behandlung derselben mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Chloroform erhielten wir die bisher nicht bekannte Acetonitrogalactose, welche wir in Tetracetyl- β -Methylgalactosid überführen konnten. Die letztere Verbindung ging bei der alkalischen Verseifung über in das β -Methylgalactosid von E. Fischer.

In der folgenden kleinen Tabelle haben wir diese gut krystallisierenden Derivate der Galactose zusammengestellt, welche derselben stereochemischen (β -)Reihe angehören.

- (+) Pentacetylgalactose, Schmp. 142° , $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4.(O.C_2H_5O)$.
 (+) Acetonitrogalactose, Schmp. $93-94^{\circ}$, $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4.O.NO_2$.

- (—) Tetracetyl- β -Methylgalactosid, Schmp. 93–94°,
 $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4.OCH_3$.
 (+) β -Methylgalactosid, Schmp. 175°, $C_6H_7O(OH)_4.OCH_3$.

Die beiden ersten Verbindungen dieser Reihe reduciren kocheude Fehling'sche Lösung, die beiden letzten dagegen nicht. Da sich das β -Methylgalactosid nach E. Fischer's Aetherificirungsverfahren nur in geringer Menge — bis zu 5 pCt. — neben sehr viel α -Galactosid bildet, so dürfte für die Darstellung der β -Verbindung das neue Verfahren den Vorzug verdienen.

Wir sind zur Zeit mit Versuchen beschäftigt, in derselben Weise die höchsten Acetylirungsstufen von solchen Kohlehydraten, welche Osazone liefern und Fehling'sche Lösung reduciren, in die zugehörigen »Acetonitrosen« und Alkylglucoside überzuführen. So darf man vielleicht hoffen, dass es gelingen wird, aus den Octacetylverbindungen des Milchsuckers und der Maltose, welche beiden Disaccharide sich ja nach den Versuchen von Will und Lenze¹⁾ ohne Invertirung vollständig nitriren lassen, die Methylglucoside zu gewinnen, welche sich nach dem Aetherificirungsverfahren nicht darstellen liessen.

Der nachfolgende experimentelle Theil zerfällt in die drei Hauptabschnitte: 1. Acetobromglucose, 2. Acetonitroglucose, 3. Acetonitroglucose. In jeder dieser Rubriken sind die zugehörigen Umwandlungsproducte beschrieben. Zum Schluss sind kurz einige Versuche erwähnt zur Synthese von Disacchariden mit Hilfe der Acetobrom- und Acetonitro-Glucose, welche bisher nicht zu dem gewünschten Ziel geführt haben, die wir indessen unter anderen Bedingungen fortzusetzen gedenken.

Experimenteller Theil.

I. β -Acetobromglucose, $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4Br$.

1) Darstellung und Eigenschaften derselben.

5 g reiner, wasserfreier, fein gepulverter Traubenzucker, bei 100° getrocknet, werden mit 17 g Acetylbromid (5 Mol.) in einem mit Glas- kugeln beschickten langhalsigen Rundkolben digerirt, der mittels einer kleinen Turbine in Rotation gehalten und durch ein Chlorcalciumrohr vor Zutritt von Feuchtigkeit geschützt wird. Nach kurzer Zeit tritt bei Zimmertemperatur Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Man kühlt nun zweckmässig den Kolben mit Eiswasser und lässt denselben unter Lichtabschluss so lange rotiren, bis aller Traubenzucker gelöst ist, was nach etwa 6 Stunden der Fall ist.

Das syrupöse, schwach gelblich gefärbte Reactionsproduct wird dann in reinem Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Eis-

¹⁾ Will und Lenze, diese Berichte 31, 68 [1898].

wasser, dem etwas Bisulfit zugesetzt ist, darauf mit eiskalter überschüssiger Sodalösung und schliesslich wiederum mit Eiswasser geschüttelt und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Lässt man nun die abfiltrirte Aetherlösung im Vacuumexsiccator verdunsten, so scheidet sich die Acetobromglucose als schwach gelbliche Krystallmasse ab; dieselbe wird zwischen Filtrirpapier scharf ausgepresst. Die Menge dieses Bromderivats betrug 3.9 g. Zur völligen Reinigung wurde dasselbe nochmals aus reinem, völlig trockenem Aether umkrystallisirt, bis es den constant bleibenden Schmelzpunkt 88–89° zeigte. Die Ausbeute an diesem reinen Product betrug im besten Fall 2.9 g. also 58 pCt. vom Traubenzucker.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuumexsiccator über Aetzkali, Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Die Verbrennung wurde mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale ausgeführt. Das Brom wurde im ersten Falle nach Carius, im zweiten Falle durch Erwärmen der Substanz mit verdünnter Salpetersäure und überschüssigem Silbernitrat im offenen Gefäss bestimmt.

0.2123 Sbst.: 0.3153 CO₂, 0.0912 H₂O. — 0.1455 Sbst.: 0.0673 AgBr.
— 0.1474 Sbst.: 0.0670 AgBr.

C₁₄H₁₉O₉Br. Ber. C 40.88, H 4.62, Br 19.46.
Gef. » 40.50, » 4.77, » 19.68, 19.34.

Die Acetobromglucose krystallisirt aus reinem trockenem Aether, in welchem sie sehr leicht löslich ist, in strahlig angeordneten, glänzenden, weissen Nadeln. Sie ist kaum löslich in Wasser. Von Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol wird sie leicht aufgenommen. 1 g Substanz braucht etwa 20 ccm absoluten Alkohol zur Lösung bei Zimmertemperatur, in Methylalkohol löst sie sich leichter. Sie lässt sich aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiren, in welchem sie in der Kälte nur wenig löslich ist.

Die Acetobromglucose ist stark rechtsdrehend. Eine Lösung von 2.339 Substanz in 20 g Chloroform hatte bei 19° das spec. Gewicht 1.481 und zeigte im 1-Decimeterrohr eine Rechtsdrehung von 30° 43'. Hieraus würde sich das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +198^{\circ} 10'$ berechnen.

Beim Stehen mit Wasser, rascher beim Erwärmen, wird die Acetobromglucose unter Verseifung gelöst. Schon nach kurzem Stehen mit Wasser lässt sich die Bildung von Bromwasserstoff nachweisen. Fehling'sche Lösung wird beim Kochen sehr rasch reducirt. Man kann die Acetobromglucose in festem Zustande nicht lange aufbewahren. Beim Liegen an der Luft hält sie sich, wenn in flacher Schicht ausgebreitet, einige Zeit, bei Einwirkung von Sonnenlicht aber zersetzt sie sich allmählich, ebenso im geschlossenen Gefäss. Im Exsiccator über Aetznatron auf einer Schale ausgebreitet, hält sie sich länger,

am besten aber in trockner, absolut ätherischer Lösung bei Lichtabschluss.

Zur Prüfung, ob vielleicht in der Mutterlauge von der bei 89° schmelzenden Acetobromglucose ein Stereoisomeres enthalten sei, wurde das Filtrirpapier (oder die Thonscherben), zwischen welchen dasselbe ausgepresst worden war, mit reinem trockenem Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers im Exsiccator blieb ein flüssiger Rückstand, der nicht krystallisiren wollte. Durch Lösen dieses Rückstandes in absolutem Methylalkohol hofften wir nach längerem Stehen vielleicht das α -Methylglucosid zu erhalten. Indessen ist es uns nicht gelungen, die Bildung desselben zu constatiren. Ebenso wenig Erfolg hatte die Behandlung von Traubenzucker mit Acetyl bromid ohne Kühlung mit Eiswasser und Verlängerung der Einwirkungsdauer auf 24 Stunden. Das Reactionsproduct wurde ebenso behandelt wie oben bei der Darstellung der β -Acetobromglucose angegeben wurde. Auch in diesem Falle krystallisirte zunächst — in schlechter Ausbeute — die β -Verbindung aus dem Aether aus, welche durch Aufstreichen auf Thonscherben von der Mutterlauge befreit wurde. Diese Thonscherben wurden mit kaltem absolutem Methylalkohol ausgezogen und diese Lösung mit Silbercarbonat geschüttelt. Selbst nach einwöchentlichem Stehen war die methylalkoholische Lösung noch nicht ganz bromfrei. Es liess sich so lediglich das vierfach acetylrte β -Methylglucosid, nicht aber das gesuchte α -Derivat gewinnen.

2) Ueberführung in die Pentacetylglucose $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_5$
vom Schmelzpunkt 131°.

1 g Acetobromglucose wurde mit 25 ccm Eisessig und 0.8 g Silberacetat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis eine Probe des Filtrats bromfrei war. Die von den Silbersalzen abfiltrirte Lösung wurde mit Wasser versetzt, mit Soda übersättigt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es wurden 0.5 g Pentacetylglucose vom Schmp. 130—131° gewonnen, der sich auch nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht mehr änderte.

0.1052 g Sbst.: 0.1882 CO_2 , 0.0581 H_2O .
 $C_{18}H_{27}O_{11}$. Ber. C 49.23, H 5.64.
Gef. » 48.79, » 5.61.

Eine quantitative Verseifung ergab folgendes Resultat: 0.1690 g Sbst. erforderte nach sechsständigem Kochen mit 50 ccm Zehntel-Normalschwefelsäure zur Neutralisation — unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator — 71.55 ccm Zehntel-Normalnatronlauge. Die Differenz von 21.55 ccm entspricht 0.1293 g oder 76.51 pCt. Essigsäure, während sich für Pentacetylglucose 76.92 pCt. berechnen.

3) Ueberführung in Phenolglucosid $C_6H_7O(OH)_4 \cdot OC_6H_5$, und in β -Naphtholglucosid $C_{10}H_7O(OH)_4 \cdot OC_{10}H_7$.

1 g Acetobromglucose wurde in 9 ccm Methylalkohol gelöst und mit 1 ccm einer Lösung von 1.88 g Phenol und 1.12 g Kalilauge in 8 ccm Methylalkohol versetzt. Allmählich schied sich Bromkalium aus, und es trat der Geruch von Essigsäuremethylester auf. Nach langem Stehen wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und im Vacuumexsiccator eingedunstet. Der zähflüssige, harzige, gelb gefärbte Rückstand, der stark nach Phenol roch, wurde mit einigen Tropfen Wasser übergossen, in dem sich fast Alles löste, Kohlensäure eingeleitet, um etwa vorhandenes Phenolkalium zu zersetzen, und dann mit viel reinem Aether übergossen. Am Boden der Schale schied sich eine ölige Schicht ab, welche nach kurzem Kratzen mit dem Glasstab zu einer krystallinischen weissen Masse erstarrte. Zur Entfernung des nicht in Reaction getretenen Phenols wurde der Aether abgegossen und das nahezu feste Product wiederholt mit frischem Aether durchgeknetet. Schliesslich wurde die in Aether unlösliche Substanz mit wenig Wasser auf das Filter gebracht, scharf abgesaugt und wiederholt aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich schöne, farblose, lange und feine, verfilzte Nadeln ab, welche nicht mehr nach Phenol rochen, Fehling'sche Lösung nicht reducirten und den Schmp. 172° des Phenolglucosids von Michael zeigten.

Zur weiteren Identificirung wurde 0.1 g dieses Productes längere Zeit mit 5 ccm Normalsalzsäure gekocht und die entstandenen Verseifungsproducte, das Phenol und der Traubenzucker, durch Ueberführung in das Tribromphenol und das Phenylglucosazon, sowie durch die Reduction Fehling'scher Lösung charakterisirt.

Das Phenolglucosid scheint in der wässrigen Lösung von Phenolkalium bedeutend leichter löslich zu sein als in reinem Wasser.

Zur Darstellung des β -Naphtholglucosids¹⁾ wurde eine Lösung von 4 g Acetobromglucose in 60 ccm absolutem Methylalkohol mit einer methylalkoholischen Lösung von 0.55 g Kalihydrat und 1.5 g β -Naphthol gemischt. Nach dreistündigem Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade wurde vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und das Filtrat eingedampft.

Der Rückstand wurde mit Wasser und mit Aether gewaschen, dann aus Wasser und schliesslich aus Aethylalkohol umkrystallisirt. Es krystallisirten 0.33 g β -Naphtholglucosid in Nadeln aus, welche den Schmp. $186-187^\circ$ zeigten und kochende Fehling'sche Lösung nicht reducirten.

¹⁾ Vergl. Hugh Ryan, Journ. Chem. Soc. 75, 1054 [1899].

Eine Probe wurde durch dreistündiges Erwärmen mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Schwefelsäure verseift. Der entstandene Traubenzucker wurde mittels Fehling'scher Lösung nachgewiesen und das abgespaltene β -Naphthol durch den Krystalhabitus und den Schmp. 122° erkannt.

Ausser dem β -Naphtholglucosid hatte sich unter den oben angegebenen Bedingungen auch etwas β -Methylglucosid gebildet.

4. Verhalten der Acetobromglucose gegen Methylalkohol; Bildung von β -Methylglucosid, $C_6H_7O(OH)_4OCH_3$.

1 Theil Acetobromglucose wurde, in der 15-fachen Menge reinen absoluten Methylalkohols gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Lösung nahm bald saure Reaction an. Nach 2–3-tägigem Stehen wurde die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt und mit reinem Baryumcarbonat geschüttelt. Um das entstandene Brombaryum in das in absolutem Alkohol unlösliche Chlorbaryum überzuführen, wurde die vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirte, neutrale Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, das Filtrat vom Halogensilber auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen und das alkoholische Extract mit reiner Thierkohle gekocht. Aus der eingeengten Lösung schieden sich schöne, farblose Krystalle ab, die sich als bromfrei erwiesen und unscharf gegen 108° schmolzen.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder besser aus sehr viel reinem heissem Essigester, in welchem Letzterem die Verbindung bedeutend schwerer löslich ist, stellte sich der Schmelzpunkt bei $108-110^{\circ}$ ein, der sich auch nach weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol, Aceton oder Essigester nicht mehr änderte. Auffallender Weise sank der Schmelzpunkt auf $104-105^{\circ}$ nach zweistündigem Erwärmen im Dampftrockenschrank.

Die Verbindung ist in Wasser leicht, in Aether kaum löslich. Aus Alkohol krystallisirt dieselbe in harten, glasglänzenden, tafelförmigen Krystallen, aus der 200-fachen Menge heissen reinen Essigesters in schillernden, farblosen Blättchen. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reducirt. Als aber eine Probe der Verbindung dreiviertel Stunden im Wasserbad erwärmt und dann mit Natronlauge übersättigt wurde, trat beim Kochen mit Fehling'scher Lösung sofort Reduction derselben ein.

Zur Analyse wurde die aus Essigester umkrystallisirte, aschenfreie Verbindung im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1960 g Subst.: 0.2966 g CO_2 , 0.1293 g H_2O .

$C_7H_{11}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 41.38, H 7.39.

Gef. » 41.27, » 7.33.

In Zusammensetzung, Krystallwassergehalt und in ihrem ganzen Verhalten stimmt also unsere Verbindung überein mit dem β -Methylglucosid von Alberda van Ekenstein¹⁾. Sie ist ebenso wie dieses linksdrehend²⁾.

0.7193 g unserer Substanz, in 10 ccm Wasser bei 15° gelöst, drehte bei 15° im 1-dm-Rohr 2021' nach links. Leider wurde aus Versehen die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Lösung unterlassen. Wir beabsichtigen, das spezifische Drehungsvermögen des von uns aus Acetobromglucose und Methylalkohol erhaltenen Products nach Beschaffung neuen Materials noch nachträglich zu bestimmen.

Aus Acetochlorhydrose (sowohl wie auch aus der bei 134° schmelzenden Pentacetylglucose) hat E. Fischer³⁾ durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die methylalkoholische Lösung das α -Methylglucosid erhalten. Wahrscheinlich bildet sich auch in diesem Falle zunächst die β -Verbindung, welche aber, wie van Ekenstein (l. c.) gezeigt hat, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die methylalkoholische Salzsäure allmählich in die isomere α -Verbindung umgelagert wird.

5. Tetracetyl- β -Methylglucosid, $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.OCH_3$.

8.4 g krystallisierte Acetobromglucose wurden in 126 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und mit 8.5 g trockenem, gepulvertem Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Anfangs entweicht viel Kohlensäure; wenn die Entwicklung derselben nachlässt — etwa nach einer Stunde —, bringt man die Stöpselflasche, in welcher sich die methylalkoholische Lösung der Acetobromglucose und das Silbercarbonat befinden, in eine Schüttelmaschine und setzt das Schütteln unter zeitweiligem Lüften des Stopfens so lange fort, bis eine Probe der Lösung sich als bromfrei erweist. Das war nach etwa 6 Stunden der Fall.

Jetzt wurde die Lösung vom gebildeten Bromsilber und dem überschüssigen Silbercarbonat abfiltrirt und der Niederschlag mit Aether gut ausgewaschen. Das methylalkoholische Filtrat, welches schwach sauer reagirte, wurde mit Wasser und mit einer geringen Menge reinen Baryumcarbonats versetzt, abfiltrirt, im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet und der Trocken-Rückstand mit Wasser und Aether geschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Sodalösung und schliesslich mit Wasser ge-

¹⁾ Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 13, 183 [1894].

²⁾ In der vortrefflichen Chemie der Zuckerarten von Lippmann ist in Folge von Verwechslung der Vorzeichen das β -Methylglucosid als rechtsdrehend aufgeführt (II. Auflage S. 229).

³⁾ Diese Berichte 26, 2407 [1893].

waschen und mittelst geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine schön krystallisirte Substanz, welche Fehling'sche Lösung beim Kochen noch schwach reducirte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus möglichst wenig Methylalkohol zeigte die Substanz kein Reduktionsvermögen mehr. Sie wurde nun noch aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisirt. Die Ausbeute an dieser reinen Verbindung, welche das bisher unbekannte Tetracetyl- β -Methylglucosid darstellt, betrug 3.75 g aus 8.4 g Acetobromglucose. Die Bildung von β -Methylglucosid neben der Tetracetylverbindung liess sich nicht nachweisen.

Das Tetracetyl- β -Methylglucosid sintert bei 102° und schmilzt bei 104–105°.

Die Substanz, welche sich als brom- und aschen-frei erwies, wurde zur Analyse im Vacuum-Exsiccator getrocknet. Zu den beiden Verbrennungen wurden Präparate von zwei verschiedenen Darstellungen benutzt.

0.1833 g Sbst.: 0.3348 g CO₂, 0.1005 g H₂O. — 0.1868 g Sbst.: 0.3400 g CO₂, 0.1006 g H₂O.

C ₂₈ H ₃₈ O ₁₉ (Octacetyldiglucose)	Ber. C 49.56,	H 5.60.
C ₁₅ H ₂₂ O ₁₀ (Tetracetyl- β -Methylglucosid)	» 49.72,	» 6.08.
	Gef. » 49.81, 49.64,	» 6.09, 5.98.

Da die Bildung einer Octacetyldiglucose aus der Acetobromglucose nach dem oben beschriebenen Verfahren durchaus nicht unmöglich erschien, und da ferner die Analyse in diesem Falle nicht entscheidend ist, so wurde zur Controlle zunächst eine kryoskopische Bestimmung in reinem Benzol ausgeführt.

1. 0.1502 g Sbst. in 20 g Benzol zeigten eine Gefrierpunktniedrigung von 0.12°. — 2. 0.4654 g Sbst. in 20 g Benzol eine solche von 0.35°. — 3. 0.6951 g Sbst. in 20 g Benzol eine solche von 0.5°.

Das Mol.-Gew. M wurde also hiernach gefunden

	I	II	III
M	306	326	341.

Für Tetracetyl- β -Methylglucosid C₁₅H₂₂O₁₀ berechnet sich M=362, für die Octacetyldiglucose C₂₈H₃₈O₁₉ M=678.

Sprachen schon die kryoskopischen Bestimmungen entschieden zu Gunsten des Tetracetyl- β -Methylglucosids, so wurden die letzten Zweifel beseitigt durch die Verseifung mittelst Alkali, wodurch in der That das β -Methylglucosid erhalten wurde.

Die quantitative Verseifung wurde unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator ausgeführt.

1. 0.2313 g Sbst. wurden mit 120 ccm Zehntel-Normalnatronlauge versetzt. Die feingepulverte Substanz löste sich bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenigen Stunden klar auf. Nach eintägigem Stehen wurde titirt; es

wurden zur Neutralisation 94.1 ccm Zehntelnormalschwefelsäure verbraucht. Die Differenz entspricht also 25.9 ccm Zehntelnormalsäure.

2. 1.000 g Sbst., feingepulvert, mit 50 ccm Normalnatronlauge $1\frac{3}{4}$ Tage lang stehen gelassen unter zeitweiligem Schütteln, war klar gelöst. Zur Neutralisation wurden 38.85 ccm Normalsalzsäure verbraucht. Die Differenz entspricht 11.15 ccm Normalsäure.

Tetracetylmethylglucosid	Ber. Essigsäure	66.3.
Octacetyldiglucose	"	70.8.
	Gef. "	67.2, 66.9.

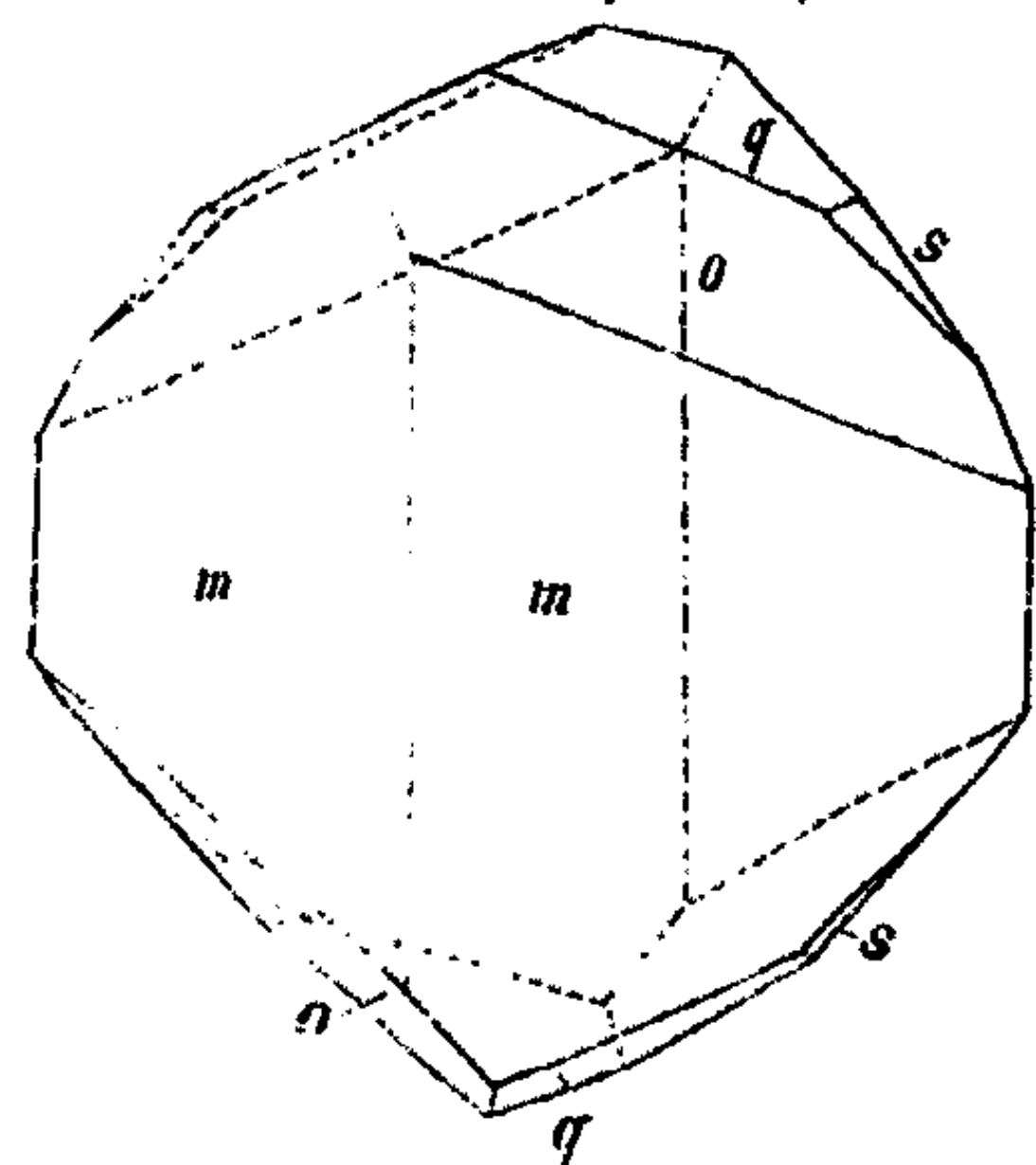
In beiden Fällen konnte das β -Methylglucosid gewonnen werden, bei Verseifungsversuch II 0.2 g. indem die neutralisirten und dann mit einer Spur Soda versetzten Lösungen auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und der Rückstand mit viel heissem Essigester extrahirt wurde. Beim Erkalten krystallisirten concentrisch gruppirte Blättchen aus vom Aussehen des β -Methylglucosids. Dieselben schmolzen lufttrocken unscharf bei 110° ; nach mehrstündigem Trocknen bei 100° sank auch in diesem Fall der Schmelzpunkt auf $104-106^\circ$. Die Substanz zeigte Linksdrehung. Sie stimmt also im Schmelzpunkt, Krystallhabitus, Drehungsvermögen und im Verhalten gegen Lösungsmittel überein mit dem β -Methylglucosid.

Man darf also nach alledem das durch Einwirkung von Silbercarbonat auf die methylalkoholische Lösung der Acetobromglucose erhaltene Product als das vierfach acetylrte β -Methylglucosid betrachten.

Das Tetracetyl- β -Methylglucosid besitzt ein grosses Krystallisationsvermögen. In besonders schön ausgebildeten, glasglänzenden, derben Krystallen scheidet es sich aus Methylalkohol ab, in welchem es auch in der Kälte ziemlich leicht löslich ist.

Hr. Stephanowitsch hatte die Güte, diese Krystalle im hiesigen mineralogischen Institut zu messen. Hr. Prof. Groth theilte uns die folgenden Resultate dieser Messung mit:

$$m = 110, o = 121, q = 011, s = 021$$



(Tetracetyl- β -Methylglucosid)

»Rhombisch bisphenoidisch.

$$a : b : c = 0.7634 : 1 : 0.4638.$$

Combinationsen:

$$m \{110\}, q \{011\}, s \{021\}, o \{121\}.$$

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = *74^\circ 43'$$

$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = *49^\circ 46'$$

$$o : m = (121) : (110) = 45^\circ 33'$$

$$\text{ber. } 45^\circ 32'$$

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Ebene der optischen Axen (001).«

Die Krystalle werden beim Pulvern im Achatmörser sehr stark elektrisch.

Das Tetracetyl- β -Methylglucosid ist in Aether, Benzol, Essigester, Aceton, Eisessig und Chloroform sehr leicht löslich, bedeutend weniger löslich in heissem, hochsiedendem Ligroin, aus welchem es beim Erkalten schön auskrystallisirt. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, aus heissem Wasser krystallisirt es ebenfalls.

Das Tetracetyl- β -Methylglucosid ist linksdrehend.

2.8955 g Subst. in 22.159 g Benzol drehten im 1 dm-Rohr $2^{\circ} 25'$ nach links und zeigten ein spec. Gewicht = 0.905 bei 15° . Daraus berechnet sich das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{15} = -23^{\circ} 6'$.

Fehling'sche Lösung wird von Tetracetyl- β -Methylglucosid auch beim Kochen nicht reducirt.

Dieselbe Verbindung entstand auch, als wir in der Absicht, die Acetonitrose darzustellen, eine concentrirte wässrige Lösung von Silbernitrat auf die in Methylalkohol gelöste Acetobromglucose einwirken liessen.

1 g Acetobromglucose wurde in 8 ccm Methylalkohol kalt gelöst und dazu eine kalte Lösung von 0.5 g Silbernitrat in 8 ccm Methylalkohol und 2 ccm Wasser hinzugegeben und kräftig geschüttelt. Sofort fiel ein reichlicher Niederschlag von Bromsilber aus, von welchem abfiltrirt wurde. Das Filtrat enthielt keine bromhaltige Substanz mehr. Der Niederschlag wurde mit Aether ausgewaschen, das Filtrat mit Baryumcarbonat geschüttelt, um die frei gewordene Salpetersäure zu binden, wiederum filtrirt, im Vacuum-Exsiccator an der Luftpumpe bei Zimmertemperatur eingeengt, darauf mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die vereinigten, ätherischen, mit Natriumsulfat getrockneten Lösungen hinterliessen beim Verdunsten 0.5 g schön krystallisirte, farblose Substanz. Dieselbe erwies sich beim Glühen mit Kalium als stickstofffrei. Da sie noch schwach Fehling'sche Lösung reducirt, so wurde sie aus wenig Methylalkohol umkrystallisirt, bis sie kein Reduktionsvermögen mehr zeigte. Die Krystalle hatten ganz das Aussehen des Tetracetyl- β -Methylglucosids. Nachdem dieselben schliesslich noch aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisirt waren, schmolz die Substanz bei 104° und denselben Schmelzpunkt zeigte auch eine Probe derselben, die zusammengemischt war mit Tetracetyl- β -Methylglucosid, welches mittels Silbercarbonat dargestellt war.

Hrn. Karl Bernhart verdanken wir die folgende Analyse, welche die Identität des aus Acetobromglucose, Silbernitrat und Methylalkohol erhaltenen Productes mit Tetracetyl- β -Methylglucosid bestätigt.

0.1988 g Subst. (im Vacuumexsiccator getrocknet): 0.3589 g CO_2 , 0.1107 g H_2O .
 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$. Ber. C 49.72, H 6.08.
 Gef. » 49.24, » 6.19.

Ferner erhielten wir Tetracetyl- β -Methylglucosid, als wir 0.5 g Acetobromglucose mit 0.1 g Pyridin und 10 ccm Methylalkohol vier

Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad kochten. Beim Eindampfen der farblosen Lösung hinterblieb ein krystallinisch erstarrender Syrup. Derselbe wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser, darauf mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich wiederum mit Wasser ausgeschüttelt und mittels Natriumsulfat getrocknet. Der Aether hinterliess beim Eindampfen das Tetracetyl- β -Methylglucosid, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 104–105° schmolz, die charakteristische Krystallform zeigte und Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte.

Am leichtesten lässt sich das Tetracetyl- β -Methylglucosid gewinnen aus der jetzt so leicht zugänglich gewordenen Acetonitroglucose durch Erwärmen der methylalkoholischen Lösung mit Baryumcarbonat (s. später).

6. Tetracetyl- α -Methylglucosid, $C_6H_7O(OC_2H_3O)_4 \cdot OCH_3$.

Wir haben dasselbe dargestellt behufs Vergleichung mit der isomeren β -Verbindung. Das α -Methylglucosid gewannen wir nach der vortrefflichen Vorschrift von E. Fischer¹⁾.

4 g α -Methylglucosid wurden eine Stunde lang mit 2 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid im kochenden Wasserbad erhitzt und darauf die Hauptmenge der gebildeten Essigsäure durch Eindampfen in einer Schale auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand wurde in Eiswasser gegossen, welches mehrmals abgegossen und erneuert wird. Nach mehrstündigem Verweilen unter Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird das Reactionsproduct fest und krystallinisch. Dasselbe wird aufs Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an reinem krystallisirtem Tetracetyl- α -Methylglucosid betrug 4.3 g. Dasselbe schmilzt bei 101°, reducirt nicht Fehling'sche Lösung und ist zum Unterschiede von dem isomeren β -Derivat rechtsdrehend.

Eine Lösung von 0.8092 g Sbst. in 14.2 g Benzol hatte bei 20° das spec. Gewicht 0.893 und drehte im 1-dm-Rohr 8° 28' nach rechts. Hieraus würde sich berechnen das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +175^{\circ} 35'$.

Die quantitative Verseifung ergab die Anwesenheit von vier Acetylgruppen in dem von uns dargestellten Acetylringsproduct des α -Methylglucosids.

1 g Sbst. wurde fein zerrieben mit 50 ccm Normalnatronlauge bei gewöhnlicher Temperatur verseift. Nach zwei Tagen wurde die klare Lösung zurücktitrirt unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator. Zur Neutralisation wurden 39 ccm Normal-Salzsäure verbraucht. Die Differenz von 11 ccm Normal-Säure entspricht 66 pCt. Essigsäure, während aus dem Tetracetyl-methylglucosid 66.30 pCt. Essigsäure abgespalten werden sollten.

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 28, 1159 [1895].

Die neutralisirte Lösung wurde durch eine Spur Soda alkalisch gemacht, zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Aceton ausgezogen, die Acetonlösung eingedampft und die zurückbleibende Substanz aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es konnten so 0.25 g reines α -Methylglucosid wiedergewonnen werden, welches in farblosen Nadeln vom Schmp. 165–166° krystallisirte.

7. Tetracetyl- β -Aethylglucosid, $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4.OC_2H_5$,
und β -Aethylglucosid, $C_6H_7O(OH)_4.OC_2H_5$.

Schüttelt man die Lösung von Acetobromglucose in der 25-fachen Menge absoluten Aethylalkohols mit einem grossen Ueberschuss von trockenem Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur in einer Stöpsel- flasche längere Zeit, zunächst mit der Hand unter öfterem Lüften des Stopfens, später in einer Schüttelmaschine, bis kein Brom mehr in Lösung ist, so erhält man das schön krystallisirte Tetracetyl- β -Methyl- glucosid, welches in derselben Weise isolirt und gereinigt wird, wie es beim Methylderivat angegeben ist. Auch in diesem Falle entsteht gleichzeitig eine geringe Menge einer Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirenden Substanz, welche beim Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus kochendem absolutem Alkohol in der Mutter- lauge bleibt. Das reine Tetracetyl- β -Aethylglucosid reducirt nicht mehr Fehling'sche Lösung beim Kochen. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwa 70 pCt. von der angewandten Acetobrom- glucose.

Das Tetracetyl- β -Aethylglucosid krystallisirt aus Alkohol in schönen farblosen Prismen, die bei 106–107° schmelzen. Zur Analyse wurde dasselbe noch aus hochsiedendem Ligroïn umkrystalli- sirt, aus welchem sich beim Erkalten verfilzte Nadeln abschieden. Dieselben wurden im Dampftrockenschrank getrocknet. Die Verbren- nung wurde von Hrn. Karl Bernhart ausgeführt.

0.1785 g Sbst.: 0.3332 g CO_2 , 0.1041 g H_2O .

$C_{16}H_{24}O_{10}$. Ber. C 51.06, H 6.38.

Gef. » 50.91, » 6.38.

Das Tetracetyl- β -Aethylglucosid verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich dem Methylderivat. Es ist ebenfalls linksdrehend.

1.6948 g Sbst. in 14.9978 g Benzol gelöst, drehte bei 16.5° im 1 dm-Rohr – 2' 28' nach links. Die Dichte der Lösung betrug 0.898. Daraus würde sich berechnen $[\alpha]_D^{16.5} = -27.4'$.

Wie aus dem weiter unten beschriebenen Versuch hervorgeht, bildet sich das Tetracetyl- β -Aethylglucosid auch beim Erwärmen von Acetobromglucose mit absolutem Alkohol und Baryumcarbonat.

Wir haben uns vergeblich bemüht, das durch alkalische Ver- seifung entstehende β -Aethylglucosid in krystallisirtem Zustande zu erhalten.

3.4 g Tetracetyl- β -Äthylglucosid hatten sich schon nach sechsstündigem Schütteln in der Schüttelmaschine in 100 ccm Normal-Natronlauge klar gelöst. Die mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich mit Essigsäure neutralisirte Lösung wurde zur Trockne verdampft und die Salzmasse zunächst mit absolutem Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug wiederum zur Trockne gebracht und darauf mit kochendem Essigester ausgezogen, der aber beim Einengen lediglich ein farbloses syrupöses Product abschied.

Bei einem zweiten Versuch wurden 4.6 g Tetracetyl- β -Äthylglucosid mit einer Lösung von 16 g reinem Barythydrat in 300 ccm Wasser in einer Stöpselflasche etwa 20 Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt, die vollständig klare Lösung durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, das Filtrat vom kohlensauren Baryum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das β -Äthylglucosid hinterblieb beim Eindampfen der alkoholischen Lösung als farbloser Syrup und konnte trotz wiederholten Aufnehmens mit heissem reinem Essigester, in welchem es schwer löslich ist, nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

0.2985 g syrupförmiges, aschenfreies β -Äthylglucosid in Wasser zu 7.5 g gelöst, drehten im 1-Decimeter-Rohr bei 20° 1° 13' nach links. Das spec. Gew. der Lösung betrug 1.01. Darnach würde das specifische Drehungsvermögen sein:

$$[\alpha]_D^{20} = -30'7''.$$

Indessen kann dieser Werth bei der syrupösen Beschaffenheit des β -Äthylglucosids keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Dasselbe ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Es reducirt nicht Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Dagegen trat reichliche Abscheidung von Kupferoxydul ein, als eine Probe, die einige Zeit mit Normalsalzsäure erwärmt worden war, mit Soda übersättigt und mit Fehling'scher Lösung aufgeköcht wurde.

Die Zugehörigkeit zur Reihe der β -Glucoside documentirt sich auch in dem Verhalten unseres Äthylglucosids gegen Enzyme, indem dasselbe durch Emulsin leicht gespalten wird, während es gegen die Hefe-Enzyme sehr beständig ist.

1.4 g Äthylglucosid wurden in 14 ccm Wasser gelöst und mit 0.7 g Emulsin von E. Merck im geschlossenen Rohr im Brutschrank 24 Stunden auf 37° erwärmt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, der gebildete Alkohol überdestillirt und durch wiederholte fractionirte Destillation angereichert. Derselbe wurde im Destillat nachgewiesen zum Theil durch die Ueberführung in Jodoform, zum anderen Theil durch die Bildung von Benzoësäureäthylester. Der filtrirte Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade stark eingeeengt und dann mit Alkohol versetzt. Das alkoholische Filtrat zeigte starke Rechtsdrehung und reducirte energisch Fehling'sche

Lösung beim Aufkochen. Der abgespaltene Traubenzucker wurde ausserdem noch in das Phenylglucosazon übergeführt, welches sich in reichlicher Menge ausschied und durch seinen Schmelzpunkt identificirt wurde.

Durch einen Controllversuch mit demselben Emulsin, das mit derselben Menge Wasser ebenso lange auf 37° erhitzt wurde, vergewisserten wir uns, dass weder Traubenzucker noch Alkohol entstanden war. Die Wirksamkeit des angewandten Emulsins hatten wir durch einen Versuch mit Amygdalin erprobt.

Zu dem zweiten Versuch benutzten wir eine untergährige Hefe, welche wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. C. Lintner von der hiesigen Technischen Hochschule verdanken.

Diese Hefe von frischer Gährung entstammte der hiesigen Spatenbrauerei. Hr. Prof. Lintner hatte dieselbe sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, durch ein Gazesieb filtrirt und in dünner Schicht an der Luft getrocknet. 0.5 g β -Aethylglucosid wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 0.2 g dieser Hefe zwei Stunden im Brutschrank auf 40° — welche Temperatur nach den Versuchen von Lintner und Kröber¹⁾ das Optimum für die invertirende Wirkung der Hefen-Maltase darstellt — erwärmt. Die aufgekochte und filtrirte Lösung zeigte auch nicht das geringste Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Für die Wirksamkeit der betreffenden Hefe spricht der Umstand, dass 0.3 g α -Methylglucosid²⁾ genau unter denselben Bedingungen mit Hefe und Wasser erwärmt, Fehling'sche Lösung beim Aufkochen energisch reducirte.

II. Acetonitroglucose (Mononitrotetracetylglucose), $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.O.NO_2$.

Die prächtig krystallisirte »Acetonitrose« (Acetonitroglucose) hat Colley zuerst dargestellt. Er erhielt dieselbe in sehr wechselnden Ausbeuten durch Behandlung von seiner Acetochlorhydrose mit eiskalter rauchender Salpetersäure. Manchmal betrug dieselbe 75 p.Ct. der Theorie, in anderen Fällen war dieselbe bedeutend schlechter oder gar gleich Null (Colley, Compt. rend. 76, 436 [1873]).

1) Darstellung derselben aus Acetobromglucose.

Wie schon oben erwähnt, hatten wir vergeblich versucht, die Acetobromglucose durch Umsetzung mit Silbernitrat in wässrig-methylalkoholischer Lösung in die Acetonitrose von Colley überzuführen. Statt dieser Verbindung erhielten wir das Tetracetyl- β -Methylglucosid. Ueberraschend leicht und glatt erfolgt aber die Verdrängung des

¹⁾ C. F. Lintner und E. Kröber, diese Berichte 28, 1050 [1895].

²⁾ Vergl. E. Fischer, diese Berichte 27, 2985 [1894].

Broms durch den Salpetersäurerest ($O.NO_2$) bei Behandlung der Acetobromglucose mit rauchender Salpetersäure in Chloroform.

Man löste 1.1 g Acetobromglucose in 5 ccm trockenem Chloroform und liess diese Lösung unter guter Kühlung einfließen in 20 ccm einer Mischung von gleichem Volumen Chloroform und rauchender Salpetersäure. Die Lösung färbte sich sofort rothbraun von freiem Brom. Nach 5 Minuten wurde die Lösung in Eiswasser gegossen, die Chloroformlösung im Scheidetrichter von der wässrigen Schicht getrennt, darauf successive mit einer Lösung von Natriumacetat, von Bisulfit, von Soda und schliesslich mit Wasser geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und dann das Chloroform auf dem Wasserbad verjagt. Es hinterblieben 0.8 g Acetonitroglucose, welche aus viel heissem reinem Aether umkrystallisirt wurde. Die in harten glasglänzenden Krystallen ausgeschiedene Verbindung erwies sich als bromfrei und schmolz bei $150-151^\circ$, während Colley den Schmelzpunkt seiner Acetonitrose aus Acetochlorhydrose zu 145° angiebt.

0.2786 g Subst. (im Vacuum-Exsiccator getrocknet): 9.2 ccm N (18.8° , 719.5 mm).

$C_{14}H_{19}O_{12}N$. Ber. N 3.56. Gef. N 3.59.

2) Darstellung der Acetonitroglucose aus der Pentacetylglucose vom Schmelzpunkt $130-131^\circ$.

Da dieses Pentacetylderivat¹⁾, welches man früher irrthümlicher Weise für eine Octacetyldiglucose hielt, sich nach dem Liebermann'schen Acetylierungsverfahren sehr leicht aus dem Traubenzucker gewinnen lässt, und da dasselbe vor der Acetobromglucose ausserdem noch den Vorzug sehr viel grösserer Haltbarkeit besitzt, so ist dasselbe als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Acetonitroglucose bei Weitem geeigneter als das genannte Bromderivat.

Die beste Ausbeute an der Pentacetylglucose vom Schmp. 131° erzielten wir nach folgendem Verfahren. Wir erwärmten 10 oder 20 g gepulverten, reinen, wasserfreien Traubenzuckers mit der Hälfte geschmolzenem gepulvertem Natriumacetat und 50 resp. 100 ccm Essigsäureanhydrid im Wasserbade. Zu Anfang muss gut umgeschüttelt werden, bis sich alles gelöst hat. Dann erhitzt man noch etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbade, giesst die schwach gelb gefärbte Reaktionsmasse noch heiss in eine Schale, verjagt die Hauptmenge der gebildeten Essigsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade und übergiesst den Rückstand mit viel Wasser, welches ab und zu erneuert wird. Das anfangs harzig abgeschiedene Acetylierungsproduct wird durch das wiederholte Uebergiessen und Durchkneten mit Wasser all-

¹⁾ Franchimont, diese Berichte 12, 1940 [1879] und Rec. trav. chim. des Pays-Bas 11, 106 [1892]; Herzfeld, diese Berichte 13, 266 [1880].

mählich fest und krystallinisch. Nach 12-24-stündigem Verweilen unter Wasser wird dasselbe wiederholt aus Sprit umkrystallisirt, bis dasselbe den Schmp. 130—131° zeigt. Die Menge der so gewonnenen reinen Pentacetylglucose ist gewöhnlich noch etwas grösser als die des angewandten Traubenzuckers.

Zur Ueberführung in Acetonitroglucose wird diese Pentacetylglucose in Portionen von 2 g in 10 ccm trockenem Chloroform gelöst. Zu dieser gut mit Eis gekühlten Lösung lässt man eine eiskalte Lösung von 20 ccm rother rauchender Salpetersäure in 30 ccm Chloroform allmählich hinzufliessen. Nach einer halben Stunde wird das Reaktionsgemisch in einen Schütteltrichter auf Eis gegossen und die Chloroformlösung abgehoben, darauf mit kalter überschüssiger Sodaauslösung und schliesslich wieder mit Eiswasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdestilliren des Chloroforms hinterbleibende Rückstand erstarrt beim Verreiben mit einer geringen Menge reinen Aethers zu einer krystallinischen Masse, welche durch Umkrystallisiren aus viel siedendem reinem Aether gereinigt wird. Die Ausbeute an reiner Acetonitroglucose vom Schmp. 150—151° betrug meistens über 60 pCt. von der angewandten Pentacetylglucose.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, haben wir vergeblich versucht, in derselben Weise auch die bei 112° schmelzende Pentacetylglucose von Erwig und Koenigs¹⁾ in die zugehörige Acetonitroglucose überzuführen. Bei den verschiedenen Versuchen, bei welchen die Temperatur und die Dauer der Einwirkung des Salpetersäure-Chloroform-Gemisches variiert wurden, konnte lediglich unveränderte Pentacetylverbindung wiedergewonnen werden. Bei Unterlassen der Eiskühlung und bei längerer Dauer der Einwirkung scheint nur ein Theil der Pentacetylglucose verseift zu werden.

3. Eigenschaften und Verhalten der Acetonitroglucose.

Den Schmelzpunkt derselben fanden wir 5—6° höher liegend, bei 150—151° als Colley ihn für die von ihm entdeckte Acetonitrose angiebt. Das Verhalten unserer Substanz gegen Lösungsmittel fanden wir übereinstimmend mit Colley's²⁾ Beschreibung der Acetonitrose.

Die Acetonitroglucose krystallisirt am besten aus absolutem Aether, in welchem sie schwer löslich ist. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sie sich in glasglänzenden, derben, messbaren Prismen ab. Von Chloroform, Aceton, Benzol, Essigester wird sie leicht aufgenommen, schwieriger von Methyl- und Aethylalkohol, sehr schwer von Ligroin, in Wasser ist sie kaum löslich.

¹⁾ Erwig und Koenigs, diese Berichte 22, 1464 [1889].

²⁾ Colley, Comptes rendus 76, 436 [1873].

Aus ihren Lösungen in Benzol, Aceton und Essigester kann sie durch Aether oder Ligroin gefällt werden. Aus hochsiedendem Ligroin scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in gefiederten Krystall-Aggregaten ab.

Die Acetonitroglucose ist rechtsdrehend. 1.000 g Sbst. in 19.2 ccm Chloroform gelöst, besass bei 18° das spec. Gewicht 1.477 und drehte im 1-dcm-Rohr 10.55° nach rechts. Daraus würde sich das spezifische Drehungsvermögen

$$[\alpha]_D^{18} = +149^{\circ} 19'$$

berechnen.

Die Acetonitroglucose reducirt beim Aufkochen energisch Fehling'sche Lösung. In Eisessig gelöst und mit einer Spur Brucin im Wasserbad erwärmt, giebt dieselbe — offenbar in Folge der Abspaltung von Salpetersäure — die bekannte Roth- bis Gelb-Färbung. Diese Probe ist im vorliegenden Falle bedeutend empfindlicher als der Nachweis von Stickstoff durch Erhitzen mit Kalium.

Bei den meisten, im Folgenden beschriebenen Umsetzungen der Acetonitroglucose haben wir uns daher dieser Brucin-Reaction bedient, um zu prüfen, ob noch unveränderte Acetonitroglucose vorhanden sei.

Die Ueberführung in das Phenolglucosid gelang zwar in der bei der Acetobromglucose geschilderten Weise. Indessen war die Ausbeute an diesem Glucosid, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt den richtigen Schmelzpunkt 171—172° zeigte, sehr schlecht, indem in Folge der ungenügenden Menge Alkohol sich ein beträchtlicher Theil der Acetonitrose ausgeschieden und der Reaction entzogen hatte, während andererseits eine erhebliche Menge durch das alkoholische Kali vollständig verseift war. Wir wollen versuchen, ob sich bei stärkerer Verdünnung und allmählichem Zufließen des alkoholischen Kalis zur alkoholischen Lösung des Phenols und der Acetonitroglucose eine bessere Ausbeute an Phenolglucosid erzielen lässt.

4. Regenerirung der Pentacetylglucose vom Schmp. 131°.

0.4 g Acetonitroglucose wurden in 4 ccm Eisessig mit 0.2 g wasserfreiem Natriumacetat etwa vier Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Die anfangs ganz klare Lösung schied nach einiger Zeit glitzernde Krystalle vom Natriumnitrat ab, von welchen abfiltrirt wurde. Das farblose Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung zunächst mit Sodalösung und dann mit Wasser geschüttelt. Der nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibende Rückstand zeigte, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 130—131° der Pentacetylglucose und blieb bei längerem Erwärmen mit Brucin und Eisessig farblos.

5. Die Ueberführung der Acetonitroglucose in das Tetraacetyl- β -Methylglucosid,

haben wir auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt, das eine Mal mittels Pyridin, das andere Mal mit Hilfe von Baryumcarbonat.

1 g Acetonitroglucose wurde etwa 24 Stdn. lang mit 0.23 g Pyridin und 25 ccm absolutem Methylalkohol im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Es trat sehr bald Lösung des Glucosederivates ein, jedoch verschwand das Reduktionsvermögen für Fehling'sche Lösung nicht ganz. Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung successive mit verdünnter Schwefelsäure, Soda und Wasser geschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Es hinterblieb ein fester, nur mehr schwach reducirender Rückstand, welcher die Reaction mit Brucin nicht mehr gab und sich leicht in Aether löste. Nach dem Umkrystallisiren aus möglichst wenig absolutem Alkohol reducirte die Verbindung nicht mehr Fehling'sche Lösung beim Aufkochen und zeigte den Schmp. 104–105° des Tetracetyl- β -Methylglucosids. Denselben Schmelzpunkt besass auch ein inniges Gemisch etwa gleicher Theile der aus Acetonitroglucose und der aus Acetobromglucose dargestellten Verbindung. Die Menge des aus der Acetonitroglucose mittels Pyridin und Methylalkohol gewonnenen Tetracetyl- β -Methylglucosids belief sich auf 0.25 g. Bessere Ausbeute ergab die Behandlung mit Baryumcarbonat und Methylalkohol.

0.6 g Acetonitroglucose wurden in 15 ccm absolutem Methylalkohol mit 2 g fein gepulvertem, trockenem und reinem Baryumcarbonat unter häufigem Umschütteln etwa 10 Stdn. lang im Wasserbade auf etwa 60° erwärmt, bis eine zur Trockne gedampfte Probe die Reaction mit Brucin nicht mehr gab. Dann wurde von den Baryumsalzen abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand in Aether aufgenommen. Die mit Wasser gewaschene und mit Natriumsulfat getrocknete, ätherische Lösung hinterliess beim Eindampfen 0.5 g noch nicht ganz reines Tetracetyl- β -Methylglycosid, welches noch schwach Fehling'sche Lösung reducirte. Nach Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden 0.3 g des reinen Tetracetylglucosids gewonnen, welches bei 104–105° schmolz.

Durch die Einwirkung von Methylalkohol ohne Zusatz von Baryumcarbonat scheint die Acetonitroglucose analog der Acetobromglucose direct in β -Methylglycosid überzugehen, doch scheint die Umsetzung langsamer und nicht so glatt wie bei der Bromverbindung zu verlaufen.

III. Acetonitrogalactose $C_6H_7O(O.C_2H_3O)_4.O.NO_2$ (Mononitro-Tetracetyl-galactose).

1. Darstellung, Eigenschaften und Verhalten der Acetonitrogalactose.

Nachdem ein Versuch, die bisher unbekannte Acetobromgalactose in krystallisirtem Zustand zu gewinnen, misslungen war, gingen wir zur Darstellung der Acetonitrogalactose ebenfalls von der Pentacetylverbindung aus, welche in der That bei Behandlung mit dem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Chloroform das gesuchte Nitroderivat lieferte.

Eine krystallisirte Pentacetyl-galactose haben Erwig und Koenigs¹⁾ früher dargestellt. Zur Gewinnung derselben folgt man am Besten derselben Vorschrift, welche wir oben für die Darstellung der Pentacetylglucose angegeben haben. Die Ausbeute an reiner Pentacetyl-galactose vom Schmp. 142° ist ungefähr gleich der Menge der angewandten Galactose.

Die Ueberführung der Pentacetyl-galactose in die Acetonitrogalactose erfolgt genau in derselben Weise, wie es oben bei dem entsprechenden Derivat des Traubenzuckers beschrieben ist. Die Reinigung der Acetonitrogalactose geschieht ebenfalls wieder durch Umkrystallisiren aus reinem Aether. Sie schmilzt bei $93-94^\circ$. Die Ausbeute an reinem Nitroderivat beträgt etwa 60 pCt. von der angewandten Pentacetyl-galactose.

Zur Analyse wurde die Acetonitrogalactose im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

0.2086 g Subst.: 0.8192 g CO_2 , 0.0883 g H_2O . — 0.2154 g Subst.: 6.6 ccm N (8° , 723 mm).

$C_{14}H_{13}O_{13}N$. Ber. C 42.75, H 4.84, N 3.56.
Gef. » 42.76, » 4.82, » 3.52.

Die Acetonitrogalactose ist rechtsdrehend. Eine Lösung von 1.000 g Subst. in 19 g Chloroform besass bei 20° das spec. Gewicht 1.475 und drehte im 1-dcm-Rohr $11^\circ 18'$ nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = +153^\circ 18'.$$

Die Acetonitrogalactose krystallisirt aus Aether in glänzenden messbaren Krystallen. Sie ist in Aether, sowie in den meisten anderen Lösungsmitteln leichter löslich als das isomere Derivat des Traubenzuckers. Sie reducirt energisch Fehling'sche Lösung beim Aufkochen und färbt sich, in Eisessig mit einer Spur Brucin erwärmt, ebenfalls sehr bald roth.

Die Acetonitrogalactose, in 10 Theilen Eisessig mit dem halben Gewichtstheil wasserfreiem Natriumacetat einige Stunden im Wasser-

¹⁾ Erwig und Koenigs, diese Berichte 22, 2207 [1889].

bad erwärmt, schied Krystalle von Natriumnitrat ab und regenerierte die Pentacetylgalactose, welche in derselben Weise isolirt und gereinigt wurde, wie es oben für die Ueberführung der Acetonitroglucose in die Pentacetylglucose angegeben ist. Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung blieb beim Erwärmen mit Eisessig und Brucin farblos und zeigte den Schmelzpunkt 141—142° der Pentacetylgalactose.

2. Ueberführung der Acetonitrogalactose in Tetracetyl- β -Methylgalactosid, $C_6H_7O(O.C_2H_5O)_4.OCH_3$, und in β -Methylgalactosid, $C_6H_7O(OH)_4.OCH_3$.

1 Gewichtstheil Acetonitrogalactose wird in 25 Vol. absolutem Methylalkohol gelöst und im rotirenden, langhalsigen Rundkolben, der mit Glaskugeln beschickt und mit Luftkühlrohr versehen ist, unter Zusatz von 4 Theilen trockenem, feingepulvertem, reinem Baryumcarbonat im Wasserbad auf 50—60° erwärmt, bis eine abfiltrirte Probe zur Trockne verdampft und darauf in Eisessig gelöst beim Erwärmen mit Brucin farblos bleibt. Ist dies der Fall, so wird die ganze Reactionsmasse filtrirt, das methylalkoholische Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verjagen des Aethers bleibt das Tetracetyl- β -Methylgalactosid als Krystallmasse zurück, welche aus wenig Alkohol umkrystallisirt wird, bis Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht mehr reducirt wird. Die Ausbeute betrug etwa 60 pCt. von der angewandten Acetonitrogalactose.

Das Tetracetyl- β -Methylgalactosid schmilzt bei 93—94°, besitzt also denselben Schmelzpunkt wie die Acetonitrogalactose, unterscheidet sich von dieser aber ausser durch die Zusammensetzung, durch die Linksdrehung und ferner durch ihre Indifferenz gegen Fehling'sche Lösung und gegen essigsäure Brucin-Lösung.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Vacuum-Exsiccator getrocknet.

0.1761 g Subst.: 0.3194 g CO_2 , 0.0971 g H_2O .

$C_{15}H_{22}O_{10}$. Ber. C 49.72, H 6.08.

Gef. » 49.47, » 6.13.

Eine Lösung von 1.000 g Tetracetyl- β -Methylgalactosid in 9 g Benzol besass bei 17° das spec. Gewicht 0.910 und drehte im 1-Decimeter-Rohr 2° 19' nach links.

$[\alpha]_D^{17} = -25^{\circ}28'$.

Durch Schütteln von Tetracetyl- β -Methylgalactosid mit viel überschüssigem Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur trat allmählich Lösung ein. Nach eintägiger Einwirkung wurde die klare Lösung durch Kohlensäure von überschüssigem Baryt befreit und das Filtrat

eingedampft. Der Rückstand wurde mit heissem Sprit extrahirt und die Lösung eingedampft. Die hinterbleibende Masse wurde mit kochendem absolutem Alkohol ausgezogen und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirte das β -Methylgalactosid in feinen weissen Nadeln aus, welche bei $175-176^{\circ}$ schmolzen.

Eine etwa zwanzigprocentige wässrige Lösung zeigte im 1-Decimeter-Rohr keine deutlich wahrnehmbare Drehung. Ob in kalter, mit Borax gesättigter Lösung schwache Rechtsdrehung eintritt, haben wir einstweilen aus Mangel an Material noch nicht entscheiden können. Den Rest desselben haben wir zu einer Verbrennung und zu einem Spaltungs-Versuch mit Emulsin benutzt; wir glauben, dadurch die Identität unserer Verbindung mit dem β -Methylgalactosid¹⁾ hinreichend festgestellt zu haben. Die vacuumtrockne Verbindung wurde analysirt.

0.1558 g Sbst.: 0.2485 g CO₂, 0.1024 g H₂O.

C₇H₁₄O₆. Ber. C 43.30, H 7.22.

Gef. » 43.49, » 7.30.

Eine Lösung von 0.3 g unserer Verbindung wurde, in 3 ccm Wasser gelöst, mit 0.15 g Emulsin und 0.5 ccm Toluol 24 Stunden im Brutschrank auf 35° erwärmt. Darauf wurde etwa 5 Minuten lang gekocht, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 3 ccm Wasser aufgenommen. Die Abspaltung von Galactose ging hervor aus der energischen Reduction Fehling'scher Lösung beim Aufkochen und ferner aus der Ueberführung in das Galactosazon, welches bei raschem Erhitzen gleichzeitig mit einem aus reiner Galactose dargestellten Präparat bei $192-193^{\circ}$ unter Bräunung schmolz. Es sei noch erwähnt, dass bei einem genau ebenso durchgeführten Controll-Versuch mit Emulsin allein keine Fehling'sche Lösung reducirende Substanz gebildet worden war.

Die Synthese von Disacchariden mit Hilfe von Acetochlorhydrosen aus Traubenzucker, Fruchtzucker und Galactose ist schon von verschiedenen Forschern versucht worden. Dieselbe ist in allerjüngster Zeit von E. Fischer und E. F. Armstrong²⁾ in einigen Fällen verwirklicht worden.

Nach einer Angabe von Colley und Vakowitsch³⁾ soll sich ein Disaccharid bilden, welches möglicher Weise identisch sein könnte mit dem Rohrzucker⁴⁾, wenn man Acetochlorhydrose aus Trauben-

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 28, 1154 [1895].

²⁾ E. Fischer und E. F. Armstrong, Synthese einiger neuer Disaccharide, Sitzungsber. der k. preuss. Akad. der Wissensch. 7. Feb. 1901 VII, 123.

³⁾ Colley und Vakowitsch, Bull. Soc. chim. [2] 34, 326.

⁴⁾ Die HHrn. Geh. Rath E. Fischer und Director E. von Lippmann (Halle), hatten die grosse Liebenswürdigkeit, mich aufmerksam zu machen auf eine Angabe von Marchlewski (Chemiker-Zeitung 1896, S. 455: Kra-

zucker einwirken lässt auf eine absolut, alkoholische Lösung von Fruchtzucker bei Gegenwart von Baryumcarbonat.

Wir haben denselben Versuch mit reiner Acetobromglucose angestellt, indem wir dieselbe mit einer Lösung eines grossen Ueberschusses von krystallisirtem Fruchtzucker (aus Inulin) in absolutem Alkohol schüttelten. Sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch bei gelindem Erwärmen konnten wir nur die Bildung von Tetracetyl- β -Aethylglucosid, z. B. 0.6 g aus 2.2 g des Bromderivates, nachweisen, neben geringen Mengen einer Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz. Die Fructose schien garnicht in Reaction getreten zu sein.

Ebenso misslang ein Versuch, das Derivat einer Diglucose darzustellen durch Schütteln einer Lösung von Acetobromglucose in Methylalkohol mit Silbercarbonat und mit Traubenzucker, der in wenig Wasser gelöst war. Das einzige krystallisirte Reactionsproduct, welches wir isoliren konnten, war das Tetracetyl- β -Methylglucosid. Da die beiden Versuche nur in kleinem Maassstabe angestellt wurden, so wäre es immerhin möglich, dass ausser den beiden Glucosiden in geringer Menge noch Derivate von Diglucosiden entstanden wären.

Ein dritter Versuch, bei welchem Alkohole als Lösungsmittel ausgeschlossen waren, verlief unter den angewandten Bedingungen resultatlos.

Nach 20-stündigem Kochen von 0.3 g Acetonitroglucose mit 0.2 g α -Methylglucosid in reinem Essigester bei Gegenwart von Baryumcarbonat wurde ein sehr beträchtlicher Theil der beiden Traubenzucker-Derivate unverändert wiedergewonnen. Aus den Mutterlaugen konnten wir kein neues krystallisirtes Derivat isoliren. Indessen sollen die Versuche zur Synthese von Disacchariden mit Hülfe der Acetobromglucose und der beiden Acetonitrosen fortgesetzt werden.

München, den 18. März 1901.

kauf Akademie-Berichte 1896, S. 197), über die Synthese von Rohrzucker durch Behandlung von Acetochlorhydrose mit Kalium-Fructosat in absolutem Alkohol. Näheres ist seit dieser kurzen Notiz über diese wichtige Synthese meines Wissens nicht mehr bekannt geworden. Koenigs.

152. W. Braren und E. Buchner: Ueber Pseudophenylessig-
oder Norcaradiëncarbon-Säure.

(V. Mittheilung.)¹⁾

[Aus dem chem. Laboratorium d. landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 6. April 1901.)

Die Einwirkung von Diazoessigester auf Benzol hat der Eine von uns vor mehreren Jahren unter der Leitung von Theodor Curtius zu studiren begonnen²⁾. Jetzt, da im Folgenden als Abschluss der Untersuchungsreihe über das primäre und interessanteste Product, die bicyclische Norcaradiëncarbonensäure (früher Pseudophenylessigsäure genannt)³⁾, berichtet werden soll, geziemt es sich nochmals herzlichen Dank für die Ueberlassung dieses Arbeitsgebietes zu sagen, das von Anfang an lohnende Ergebnisse in Aussicht stellte⁴⁾. Allerdings war die Untersuchung eine mühevoll und schwierige infolge der grossen Veränderlichkeit des Productes und der mehrfachen Isomerien; es besteht kein Zweifel, dass die Ueberwindung all' dieser Schwierigkeiten vor den bahnbrechenden und ermutigenden Arbeiten Adolf Baeyer's über die hydrirten Phtalsäuren nicht möglich gewesen wäre.

Die ölige Norcaradiëncarbonensäure, $C_8H_8O_2$, durch Erhitzen ihres krystallisirten Amides mit verdünnter Schwefelsäure, sofortiges Uebertreiben mit Wasserdampf und Ausäthern in reinem Zustand gewonnen, ist ziemlich beständig; sie giebt nach monatelangem Liegen an der Luft noch die charakteristische Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure: beim Eintragen einer geringen Menge tritt intensiv kirschrothe Färbung auf, die innerhalb 5 Minuten in Indigoblau umschlägt. Durch Bromanlagerung entsteht aus Norcaradiëncarbonensäure zuerst ein krystallisirtes Dibromid, $C_8H_8O_2Br_2$, welches die Schwefelsäurefarbenreaction noch aufweist und in sodaalkalischer Lösung Permanganat augenblicklich reducirt, sodann ein krystallisirtes Tetrabromid, $C_8H_8O_2Br_4$, das mit Schwefelsäure keine Färbung zeigt und bezeichnender Weise in sodaalkalischer Lösung gegen Chamäleon beständig ist; in letzterer Substanz liegt also ein Derivat des gesättigten Norcarans vor. Beide Bromide geben mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte behandelt, wieder die ursprüngliche halogenfreie Säure zu-

¹⁾ Die früheren Abhandlungen siehe: Diese Berichte 29, 106 [1896]; 30, 632 [1897]; 31, 2241 [1898]; 33, 684 [1900].

²⁾ Diese Berichte 18, 2377 [1885].

³⁾ Vergl. bezüglich der Nomenclatur: Braren und Buchner, diese Berichte 33, 3454 [1900].

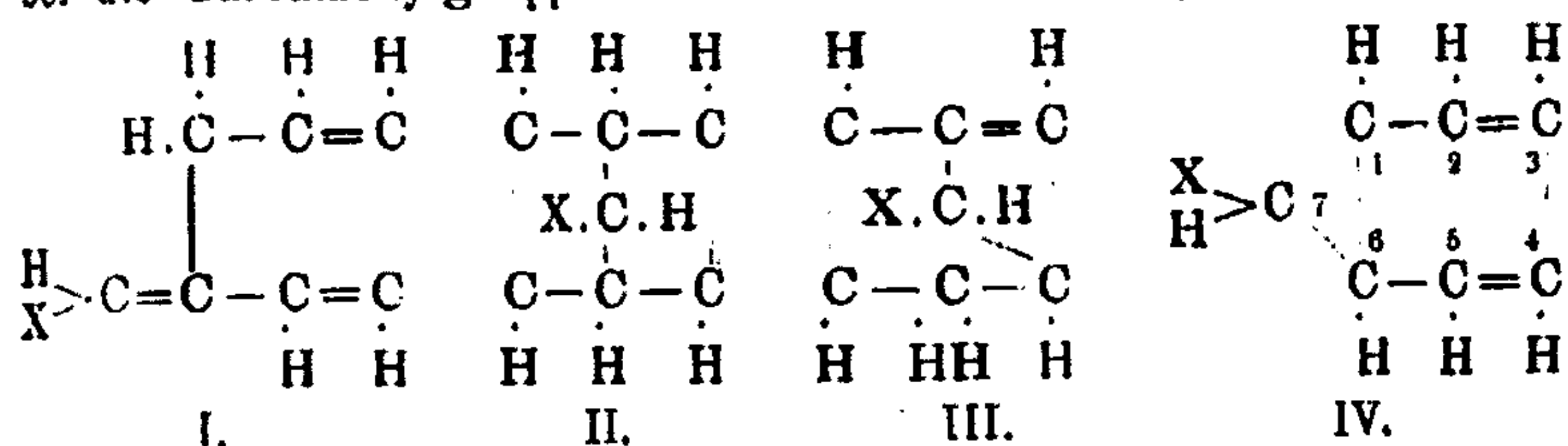
⁴⁾ Vergl. Victor Meyer: Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung, diese Berichte 23, 617 [1890].

rück, was nicht allein durch die Farbenreaction, sondern auch durch Ueberführung der zurückgewonnenen Substanz in das krystallisirte Amid sichergestellt wurde. In der Norcaradiäncarbonsäure sind demnach nur zwei doppelte Kohlenstoffbindungen vorhanden.

Die Reaction zwischen Benzol und Diazoessigester erfolgt nach der Gleichung



für das Product kommen folgende vier Formelbilder in Betracht, wobei die Carbäthoxylgruppe durch X bezeichnet sei ¹⁾:



Die Formel I entspricht nicht der festgestellten Thatsache, dass nur zwei Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden sind; sie erklärt auch nicht die Bildung der verschiedenen, unten beschriebenen Oxydationsproducte. Schema II würde das Auftreten von Cyclopentanderivaten oder wenigstens von Spaltungsproducten derselben verlangen, die aber bei den mannigfaltigen Reactionen nie angetroffen wurden; sie erklärt nicht die beobachtete Bildung von Derivaten des Siebenringes. Letztere Wahrnehmung spricht auch gegen Formel III, welche ausserdem das Auftreten von Tetramethylenderivaten, bezw. Spaltungsproducten derselben bei der Oxydation forderte, die aber nicht gefunden wurden. Der Vorzug gebührt entschieden Constitutionsformel IV, welche nunmehr als erwiesen gelten kann, nachdem sie hypothetisch bereits 1888 benutzt ²⁾ und später durch Oxydationsversuche wahrscheinlich gemacht worden war ³⁾; es ist nämlich gelungen, aus dem Körper durch Oxydation 1.2.3-Trimethylen-tricarbonsäure zu gewinnen, ganz entsprechend der Forderung, welche der Eine von uns schon in der I. Mittheilung aufgestellt hat ⁴⁾, und analog dem Abbau des Carons zu *gem*-Dimethyltrimethylen-dicarbonsäure, die inzwischen durch Adolf Baeyer ausgeführt wurde ⁵⁾. Die Substanz

¹⁾ Ausser den hier aufgeführten Schemata lassen sich noch einige weitere nur durch Verschiebung der Doppelbindungen in denselben construiren, welche aber auf die obigen 4 Typen zurückgeführt werden können und für welche die folgenden Erwägungen ebenso gelten.

²⁾ Buchner, diese Berichte 21, 2637 [1888].

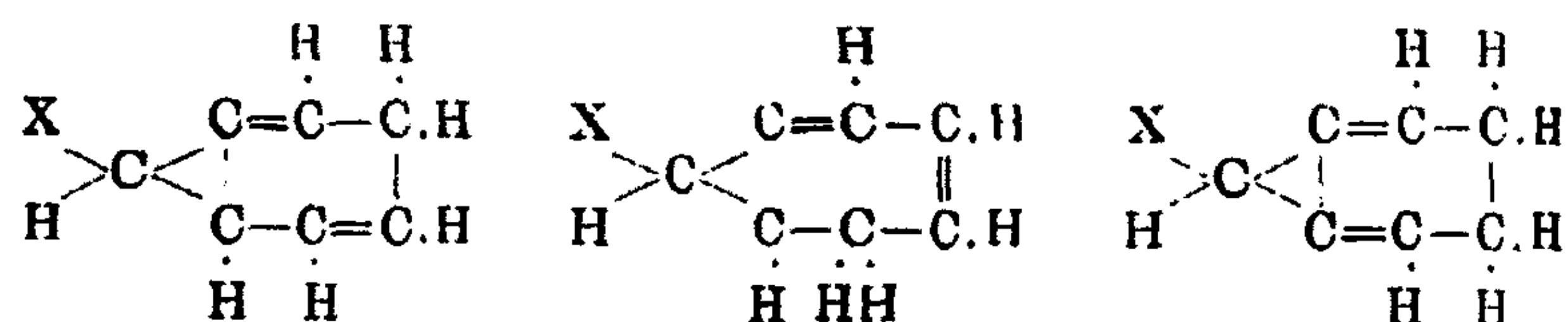
³⁾ Derselbe, diese Berichte 29, 108 [1896].

⁴⁾ Derselbe, diese Berichte 29, 109 [1896].

⁵⁾ Diese Berichte 29, 2796 [1896].

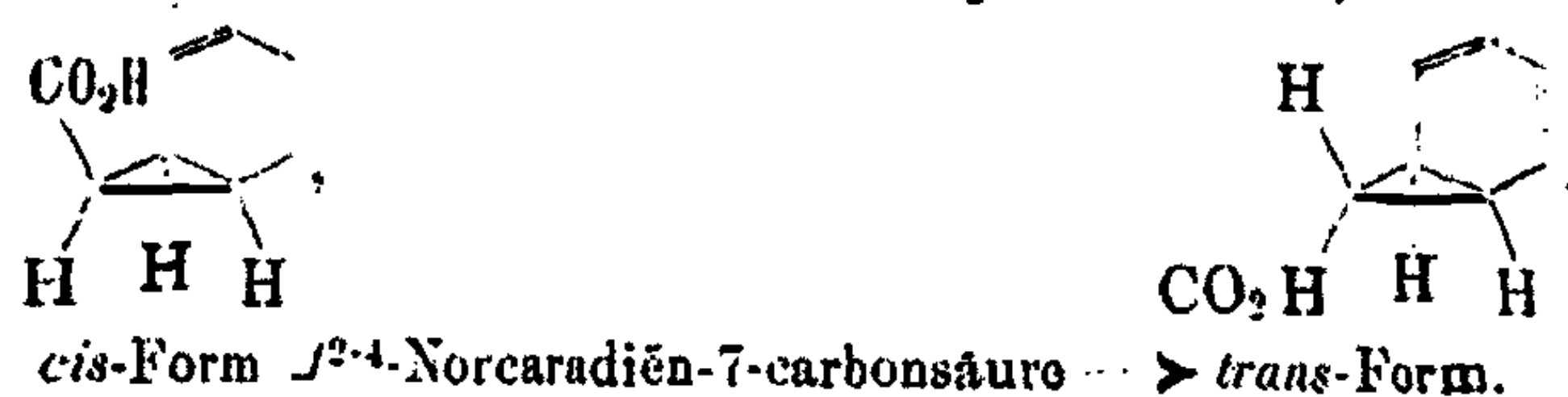
ist somit als Carbonsäure eines combinirten Drei- und Sechs-Ringes, deren Peripherie einen Kohlenstoffsiebenring bildet, zu betrachten; ihre Verwandtschaft zum Caron soll durch den Namen Norcaradien-7-carbonsäure zum Ausdruck kommen; nach Baeyer's Nomenclatur¹⁾ ist sie als Bicyclo-[0.1.4]-heptadien-7-carbonsäure zu bezeichnen.

Das Auftreten von 1.2.3-Trimethylentricarbonsäure macht es wahrscheinlich, dass die beiden Doppelbindungen in der Norcaradien-carbonsäure noch diejenige Stellung einnehmen, welche sie im Augenblicke der Anlagerung des Diazoessigesterrestes an eine der drei doppelten Bindungen des Benzolmoleküls innehaben; es ist dies die in Formel IV eingezeichnete $\Delta^{2,4}$ -Stellung. Denn die ausserdem in Betracht kommenden Isomeren mit Lagerung der Aethylenbindungen an anderem Orte:



würden schwerlich zur Bildung von Trimethylentricarbonsäure bei der Oxydation führen, vielmehr die vollständige Zerstörung des Trimethylenringes erwarten lassen. Dass endlich eine der Doppelbindungen sich etwa im Trimethylenringe befände, darf als ganz unwahrscheinlich ausser Betracht bleiben, da es sonst gewiss unmöglich wäre, den Trimethylenring durch Oxydation herauszuschälen. Die Säure ist demnach als $\Delta^{2,4}$ -Norcaradien-7-dicarbonsäure aufzufassen.

Von einer solchen Substanz sind zwei Stereoisomere vor auszusehen, je nachdem das Carboxyl und der Sechsring sich auf einer oder auf beide Seiten der Trimethylenenebene vertheilt befinden, was sich durch folgende, räumlich gedachte Bilder veranschaulichen lässt (die beiden Ringebenen schneiden sich unter stumpfem Winkel):



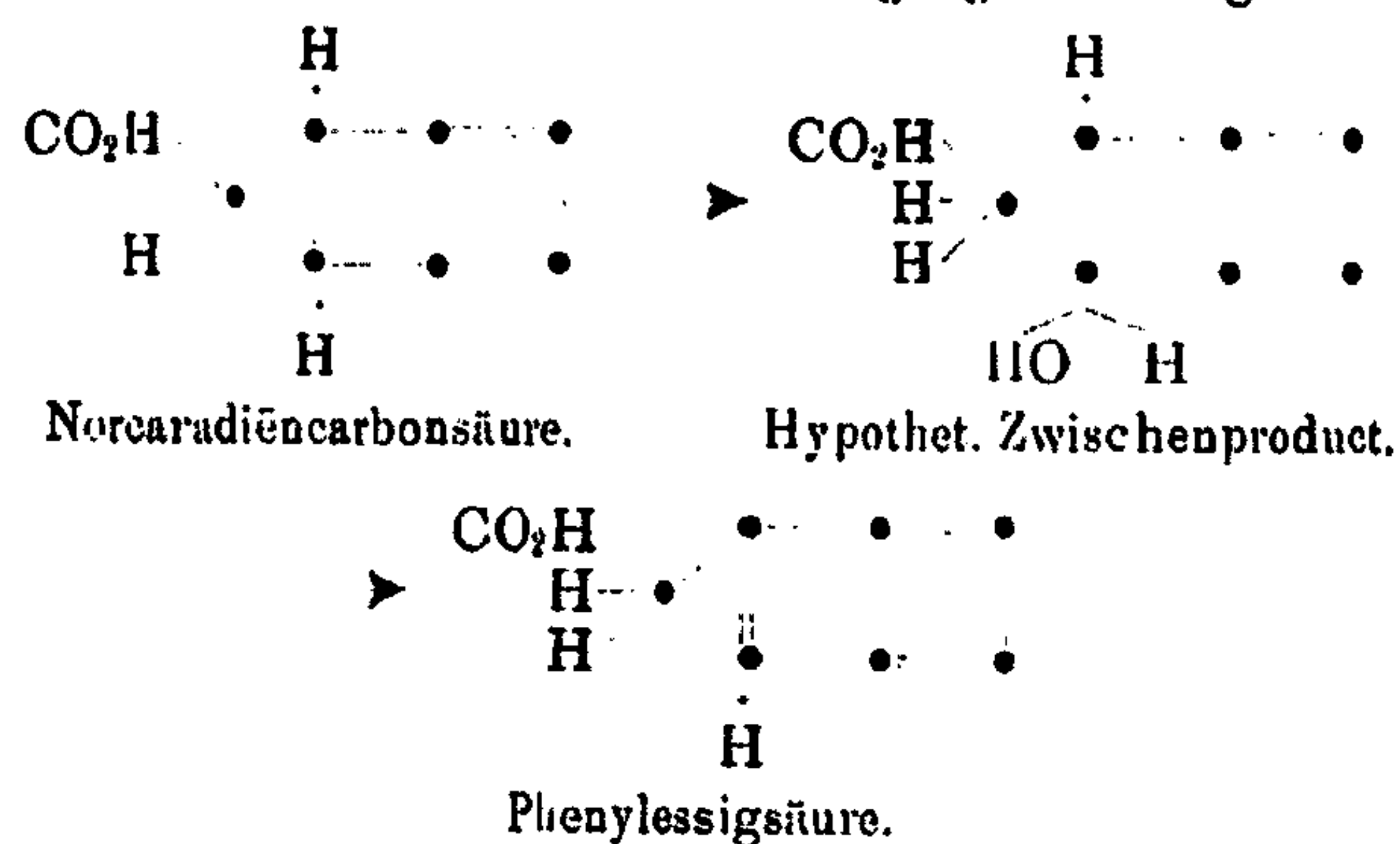
Bei der Oxydation muss der erste dieser Körper *cis*-, der zweite *trans*-1.2.3-Trimethylentricarbonsäure liefern; wir sind nur der letzteren begegnet, unsere Säure scheint demnach die *trans*-Form vorzustellen²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3772 [1900].

²⁾ Die beiden obigen Stereoisomeren lassen sich entstanden denken durch Ersatz von zwei H-Atomen in der Trimethylenmonocarbonsäure durch den Rest (CH=CH-CH=CH)^{II}; diese beiden Wasserstoffatome liegen auf derselben Seite des Trimethylenringes. Andere Stereoisomere könnte man

Auch Derivate der zwei anderen Ringsysteme, die in der Norcaradiencarbonsäure vorhanden sind, lassen sich daraus leicht erhalten. Beide Reihen entstehen durch Aufspaltung des Trimethylenringes, der sich hier, obwohl keine quaternären Kohlenstoffatome vorhanden sind¹⁾, sehr unbeständig erweist; daran werden durch den Zusammenhang mit dem zweiten Ringsystem hervorgerufene Spannungen Schuld tragen. Wird diejenige Trimethylenbindung, welche beiden Ringsystemen gemeinsam ist, gelöst, so entstehen Cycloheptan-derivate; wird eine der beiden anderen Trimethylenbindungen, die in unserem Fall gleichwerthig sind, gesprengt, treten Benzolabkömmlinge auf.

Zum Sechsering bzw. einem Benzolderivat gelangt man schon beim Eintragen des Amids in concentrirte Schwefelsäure; neben einem öligen, noch nicht untersuchten Hauptproduct entsteht so in einer Ausbeute von etwa 7 pCt. Phenylacetamid, Schmp. 157°, das in sodaalkalischer Lösung beständig gegen Permanganat ist und beim Verseifen Phenyllessigsäure, Schmp. 77°, liefert. Unter Annahme einer intermediären Anlagerung und Abspaltung von Schwefelsäure, oder einfacher von Wasser dürfte der Vorgang wie folgt verlaufen²⁾,



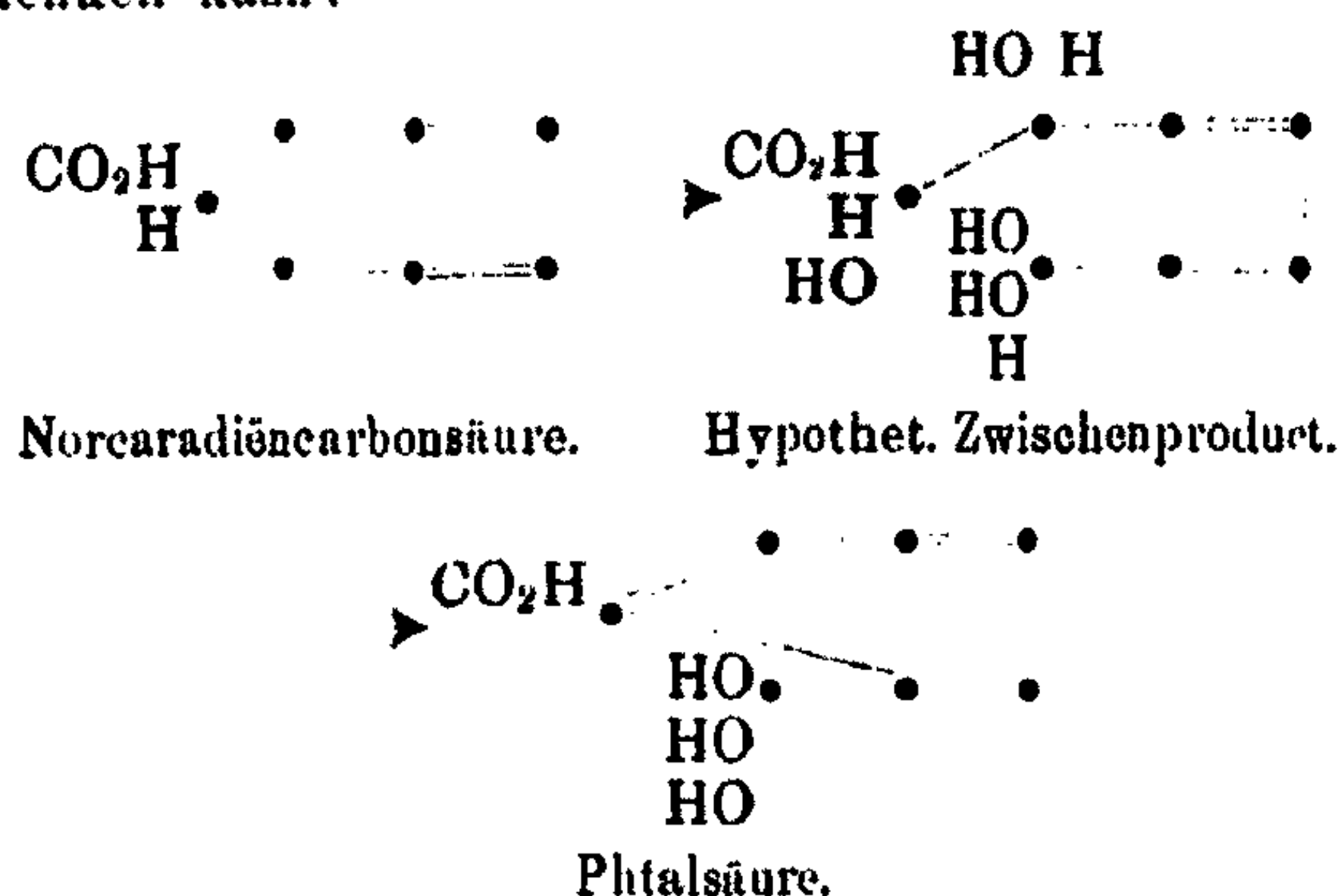
Bei der Oxydation mit Permanganat in zunächst saurer Lösung tritt vorübergehend Benzaldehydgeruch auf, und als Endproduct erscheint in ziemlicher Menge (etwa 10 pCt. des Ausgangsmateriales)

dadurch ableiten, dass die Gruppe (C₄H₄)¹⁾ je ein H-Atom auf jeder Seite der Trimethylebene ersetzt. Derartige Gebilde können aber im vorliegenden Fall nicht in Frage kommen, denn der Körper ist durch Eintritt des Diazocessigesterrestes in Benzol, also gleichsam unter Lösung einer Doppelbindung entstanden; dabei treten aber derartige »windschiefe« Formen nicht auf, analog wie Maleinsäure bei der Oxydation nur Mesoweinsäure liefert.

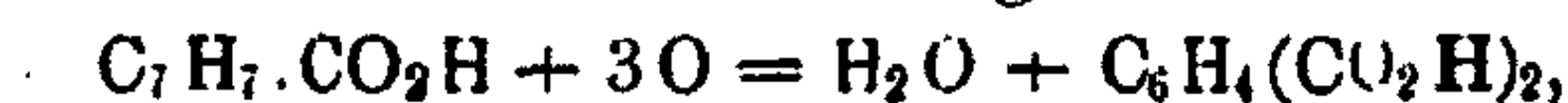
¹⁾ Vergl. A. Baeyer, diese Berichte 29, 2800 [1896].

²⁾ Die Schemata sind den Vorschlägen Baeyer's, diese Berichte 33, 3772 [1900] angepasst, ebenso die oben benutzte Nummerirung, während wir unsere frühere Bezifferung, diese Berichte 33, 3454, fallen lassen.

Benzoësäure, die auf ähnlichem Wege wie eben für Phenyllessigsäure erläutert, entstehen dürfte. Weniger einfach ist die regelmässige Bildung geringer Mengen von Terephtalsäure bei der Oxydation zu erklären; wahrscheinlich wird dabei der in der Norcaradiëncarbonsäure vorhandene Kohlenstoffsechsering aufgesprengt und hierauf ein neuer gebildet, wie dies der Eine von uns gemeinsam mit A. Jacobi bereits früher¹⁾ durch Formelbilder erläutert hat; aus dem Auftreten von Terephtalsäure bei der Oxydation liess sich schon 1896 auf die jetzt als richtig bewiesene Constitutionsformel der Norcaradiëncarbonsäure schliessen²⁾. Sehr erstaunt waren wir, unter den Oxydationsproducten nunmehr in geringer Menge auch Phtalsäure anzutreffen, die man sich unter Sprengung von zwei Kohlenstoffbindungen des Trimethylenringes unter Anlagerung von Hydroxylen und darauffolgende Wasserabspaltung unter Bildung eines neuen Benzolringes wie folgt entstanden denken kann:



Die Bildung der Terephtalsäure wie der Phtalsäure bei der Oxydation der Norcaradiëncarbonsäure erfolgt nach der Gleichung:



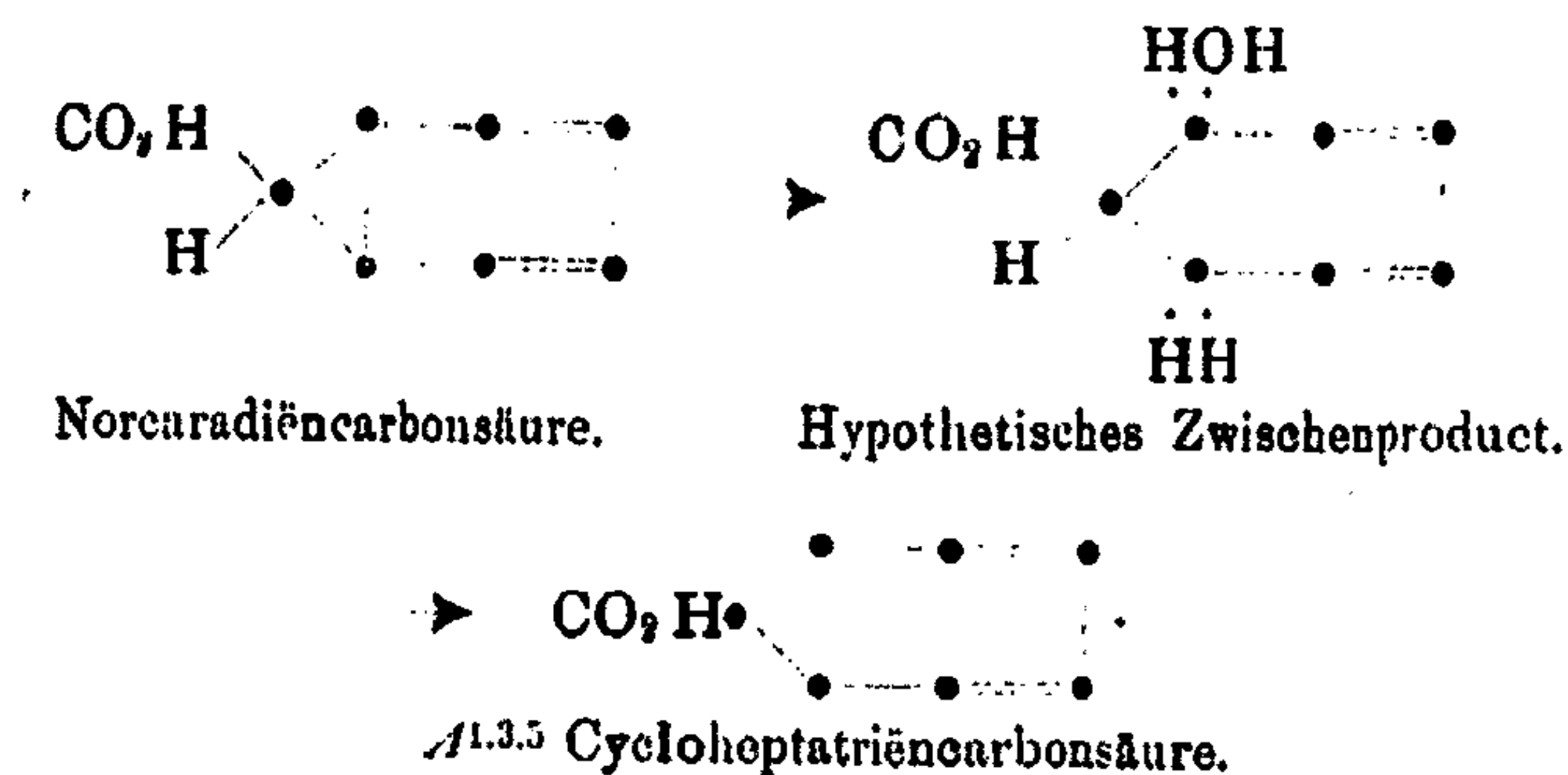
also ohne Kohlenstoffverlust. Dass bei der Oxydation einer Substanz zwei stellungsisomere Benzolderivate von der gleichen Kohlenstoffatomzahl wie das Ausgangsmaterial entstehen, dürfte noch kaum beobachtet sein und erinnert an Baeyer's Wahrnehmungen beim Caron, das in Meta- und Para-Cymolderivate übergeht³⁾. Zu einem Benzolderivat führt endlich auch noch Destilliren des Norcaradiëncarbonsäureesters durch ein glühendes Rohr; der Versuch ist nur mit dem nächsten Homologen, dem sogenannten Pseudotolylessigester, ausgeführt worden, welcher dabei *p*-Xylol liefert⁴⁾.

Derivate des siebengliedrigen Ringsystemes, das in der Norcaradiëncarbonsäure enthalten ist, entstehen daraus auf zweierlei

¹⁾ Diese Berichte 31, 2006 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 29, 109 [1896].

³⁾ Diese Berichte 31, 1405 [1898]. ⁴⁾ Diese Berichte 29, 107 [1896].

Weise. Es genügt dazu schon einfaches Kochen des Amids mit Natronlauge, um eine α -Cycloheptatriencarbonsäure (Schmp. 71° , erst als Isophenyllessigsäure, später als α -Isophenyllessigsäure bezeichnet) zu erhalten, unter Sprengung der Kohlenstoffbindung, die dem Drei- und Sechs-Ring gemeinsam ist, vermuthlich unter intermediärer Wasseranlagerung, wie dies schon früher¹⁾ durch folgende Formelbilder erläutert wurde:



Die Stellung der Doppelbindungen in der resultirenden Cycloheptatriencarbonsäure ist nur wahrscheinlich die angegebene²⁾. Ein zweiter Weg, um aus Norcaradiencarbonsäure Derivate des Cycloheptans zu erhalten, bietet sich im Ueberhitzen entweder des Esters im evacuirten Einschmelzrohr auf 150° oder der Säure mit Wasser eingeschmolzen auf $150-160^{\circ}$; in beiden Fällen entsteht eine isomere Säure (resp. deren Ester), eine β -Cycloheptatriencarbonsäure (Schmp. 55° , früher bezeichnet als β -Isophenylsäure)³⁾. Die Stellung der Doppelbindungen ist auch hier nicht sicher erwiesen, doch liegt vermuthlich α -1,4,6-Cycloheptatriencarbonsäure vor⁴⁾. Da die Umlagerung des Norcaradiencarbonsäureesters jedenfalls schon unterhalb 150° beginnt, findet sie theilweise bereits bei der Einwirkung von Benzol auf Diazoessigester, die bei 130° vor sich geht, statt; der rohe Norcaradiencarbonsäureester ist also immer mit β -Cycloheptatriencarbonsäureester verunreinigt.

Die Ueberführung der Norcaradiencarbonsäure in Derivate des Cycloheptans ist wegen des Zusammenhanges des Letzteren mit den wichtigen natürlichen Cocaalkaloïden von besonderem Interesse. In der That haben die Untersuchungen über »Pseudophenyllessigsäure« den Anstoss zur Erkennung des Siebenring-Systemes in den Cocaalkaloïden gegeben. Andererseits besteht nahe Verwandtschaft zu

¹⁾ Diese Berichte 31, 2244 [1898].

²⁾ Vergl. diese Berichte 31, 2242 [1898].

³⁾ Buchner und Lingg, diese Berichte 31, 402, 2247 [1898].

⁴⁾ Vergl. diese Berichte 31, 2242 [1898].

manchen Terpenabkömmlingen¹⁾, insbesondere zum Caron; ein grosser Unterschied findet sich allerdings im Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, welche Caron wie Carylamin schon in der Kälte unter Spaltung des Trimethylenringes und Aulagerung von Wasser verändert²⁾, wogegen Norcaradiëncarbonsäure bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure sogar mit Wasserdampf destillirt werden kann; nur eine kleine Menge nicht flüchtiges Oel bleibt dabei in der Retorte zurück, wahrscheinlich unter Wasseraufnahme entstandene Oxysäure. Die Unbeständigkeit des Trimethylenringes im Caron und Carylamin gegen wässrige Schwefelsäure scheint mit der benachbarten Stellung einer Keto- bzw. Amino-Gruppe zusammenzuhängen. Die kirschrothe Färbung, mit welcher sich Norcaradiëncarbonsäure in concentrirter Schwefelsäure löst, dürfte für dieses ungesättigte Kohlenstoffsystem eigenthümlich sein; vom Caron ist nichts Aehnliches bekannt geworden, vielleicht weil es keine conjugirten Doppelbindungen enthält; die Gegenwart der Ketogruppe im Caron wird dafür nicht maassgebend sein, denn auch der gesättigte Norcarandicarbonsäure-ester löst sich in Schwefelsäure ohne besondere Färbung³⁾. Der Uebergang der Färbung durch Norcaradiëncarbonsäure in Blau dürfte mit einer Aenderung der Constitution unter Entstehen eines wahren Dihydrobenzol- oder eines Carvestren-Derivats verbunden sein, die beide ähnliche Farbenreactionen zeigen⁴⁾. Darüber wird wohl die chemische Untersuchung des entstehenden Productes Aufschluss geben, welche in Angriff genommen werden soll.

Bezüglich der Constitution des Benzols ergibt sich aus seinem Verhalten gegen Diazoessigester eine Bestätigung der alten Regel, dass es sich, sobald die vierten Valenzen seiner Kohlenstoffatome bemerkbar werden, wie ein Körper mit drei gewöhnlichen Doppelbindungen verhält; ebensowenig wie Brom, addirt sich der Rest des Diazoessigesters in Parastellung, sondern die Addition findet in Orthostellung statt. Das Benzol verhält sich also der Diazoverbindung gegenüber wie ein gewöhnlicher ungesättigter Fettsäureester; allerdings tritt die Reaction schwerer ein, erst bei höherer Temperatur unter Druck und das sonst entstehende directe Additionsproduct, ein Pyrazolinderivat, ist unbeständig und zerfällt sofort unter Stickstoffabspaltung.

Dem Di- und dem Tetra-Bromid der Norcaradiëncarbonsäure muss, unter Berücksichtigung der Arbeiten Thiele's über das Ver-

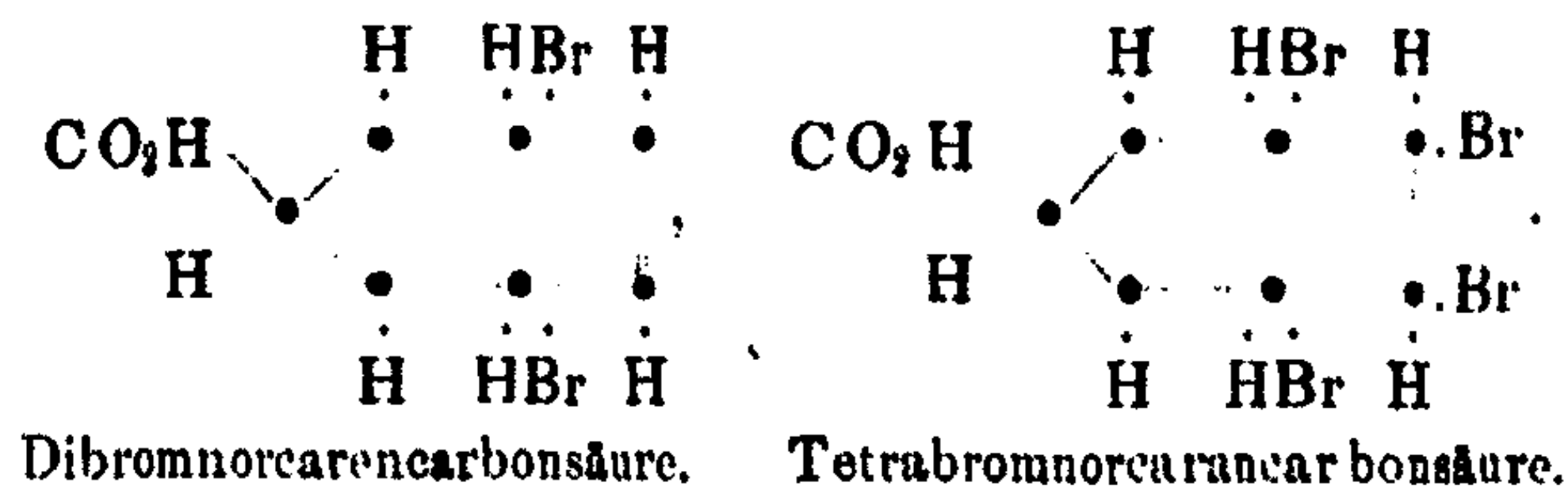
¹⁾ Vergl. Semmler, diese Berichte 34, 719 [1901].

²⁾ Adolf Baeyer, diese Berichte 29, 15 [1896]; 31, 1405 [1898].

³⁾ Diese Berichte 33, 3455 [1900].

⁴⁾ Adolf Baeyer, Ann. d. Chem. 278, 94 [1894]; diese Berichte 27, 3491, 3494 [1894].

halten conjugirter Doppelbindungen bei der Bromanlagerung¹⁾ folgende Constitution zukommen:



Experimentelles.

Darstellung des rohen Norcaradiäncarbonsäureesters²⁾.

Um Diazoessigester³⁾ auf Benzol zur Einwirkung zu bringen, müssen beide unter Druck erhitzt werden. Da bei Anwendung eines emailirten Kupferautoclaven die Diazoverbindung nach vielfachen Versuchen grösstentheils ohne auf Benzol einzuwirken für sich unter Stickstoffabspaltung und Bildung von Azinbernsteinsäureester und Fumarsäureester zerfällt⁴⁾, ist es nöthig, die Versuche im gläsernen Einschmelzrohr vorzunehmen. Je 4 ccm Diazoessigsäureäthylester werden mit 20 ccm Benzol in ein Rohr eingeschmolzen und im Luftbad 8 Stunden auf 130—135° erhitzt; es entsteht dabei infolge der Stickstoffabspaltung hoher Druck, aber obwohl im Laufe der Jahre über 5 kg Diazoverbindung auf diese Weise verarbeitet wurden, sind nur 3 Röhren dabei geplatzt. Der Inhalt von z. B. 12 Röhren wird sodann vereinigt, das Benzol im Wasserbad abdestillirt, bis die Temperatur im Rückstand auf 97° steigt (es ist immer noch von unveränderter Diazoverbindung gelblich gefärbt und wurde wieder zu weiteren Condensationen verwendet) und hierauf das Product zur Trennung von gleichzeitig entstehendem, kaum flüchtigem Azinbernsteinester mit Wasserdampf übergetrieben. Da auch der Norcaradiäncarbonsäureester mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig ist, müssen 3—4 L Destillat übergetrieben werden; man schüttelt hierauf 4-mal mit viel Aether

¹⁾ Ann. d. Chem. 314, 296 [1901].

²⁾ Dieses Verfahren ist von Dr. Wilhelm Kurtz, s. dessen Kieler Dissertation, Tübingen 1896, ausgearbeitet.

³⁾ Die Darstellung des Diazoessigsäureäthylesters erfolgte hauptsächlich aus Chloressigsäure nach dem Verfahren von Hantzsch und Silberrad (diese Berichte 33, 58); nur haben wir das lästige Pulverisiren und Trocknen bei 115° umgangen, dafür allerdings auch schlechtere Ausbeute (60—70 pCt. vom Gewicht der Chloressigsäure an reinem Glykocolläthylesterchlorhydrat) erhalten.

⁴⁾ Vergl. Curtius und Jay, Journ. für prakt. Chem. (2) 39, 55 (1889); ferner diese Berichte 34, 346 (1901).

aus, trocknet über Chlorcalcium, destillirt den Aether aus dem Wasserbade ab und fractionirt im Vacuum.

- I. Fraction — 100° (im siedenden Wasserbad) 20 mm Druck.
- II. Fraction — 105° (im Metallbad von 125°) 13 mm Druck.
- III. Fraction — 111° (im Metallbad von 135°) 13 mm Druck, 13.8 g.

Die Ausbente schwankte zwischen 12 und 15 g aus 50 g Diazocessigester; doch zeigte sich, dass bei geringerer Ausbeute hernach bei der Behandlung mit Ammoniak verhältnismässig mehr krystallisiertes Norcaradiencarbonsäureamid erhalten wurde, das Product also reiner war. Handelt es sich nur um Darstellung von β -Cycloheptatriencarbonsäureester, so erhitzt man 8 Stunden auf 135—140° und erhält dann 22—24 g Rohproduct, welches zum Umlagern durch Ueberhitzen rein genug ist.

Die im Fractionirkolben hinterbleibenden Rückstände wurden gesammelt und nochmals destillirt; der abermalige Rückstand besteht hauptsächlich aus Azinbernsteinsäureester und scheidet auch manchmal Krystalle von Pyrazolintricarbonsäureester aus¹⁾.

Die Hauptfraction, der rohe Norcaradiencarbonsäureester (früher als Pseudophenylessigester bezeichnet), ist ein fast farbloses Oel, vom Sdp. 108° bei 13 mm Druck, spec. Gew. 1.041 bei 15° und charakteristischem, nicht an Phenylessigester erinnerndem Geruch; er enthält als Beimengung noch Fumarsäureester, $C_8H_{12}O_4$, welcher nahezu denselben Siedepunkt besitzt und daher durch Destilliren nicht zu trennen ist. Die Analysen²⁾ des rohen Norcaradiencarbonsäureäthylesters, der schwer verbrennlich ist, haben zu wenig Kohlenstoff ergeben, zum Theil wohl wegen der Beimengung von Fumarester.

0.1465 g Sbst.: 0.3850 g CO_2 , 0.0970 g H_2O . — 0.1224 g Sbst.: 0.3216 g CO_2 , 0.0828 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.18, H 7.31.
Gef. » 71.68, 71.64, » 7.36, 7.52.

Molekulargewichtsbestimmung im Anilindampf nach Hofmann.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 164. Gef. Mol.-Gew. 153, 161.

Dem fractionirten Norcaradiencarbonsäureester sind erhebliche Mengen des isomeren β -Cycloheptatriencarbonsäureesters beigemischt, da sich der Norcaradiencarbonsäureester schon bei 150° vollständig in jene Verbindung umlagert³⁾. Aus diesem Grunde ist auch Fractioniren des Pseudophenylessigesters bei gewöhnlichem Druck nicht zulässig; das bei 230° ohne sichtbare Zersetzung siedende Product ist kein Norcaradiencarbonsäureester und zeigt die sogleich zu beschreibende Farbenreaction nicht mehr.

¹⁾ Vgl. Buchner und von der Heide, diese Berichte 34, 345 (1901).

²⁾ Ausgeführt von Dr. Wilhelm Kurtz. ³⁾ Siehe oben.

Mit concentrirter Schwefelsäure geben geringe Mengen Norcaradiencarbonsäureester eine intensiv kirschrothe Färbung, die über Violet allmählich in Indigoblau mit kupferrothem Reflex übergeht. Noch später schlägt die Farbe in Grün und schliesslich in Gelb um, wobei Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar wird. Es scheint, dass auch schon die erste Farbenänderung von Roth in Blau auf einer Oxydationswirkung der Schwefelsäure beruht, denn beim Eintragen von etwas Ester in mit einer Spur Salpetersäure versetzte Schwefelsäure resultirt sofort Blaufärbung.

In einem Falle wurde auch versucht, an Stelle des Aethylsters Diazoessigsäuremethylester mit Benzol zur Einwirkung zu bringen; das Resultat war ungünstig; aus 50 g Diazoverbindung wurden nur 8.7 g fractionirter Methylester gewonnen, der zwar die charakteristische Schwefelsäure-Farbenreaction gab, jedoch bei der Behandlung mit Ammoniak hauptsächlich β -Cycloheptatriencarbonsäureamid, Schmp. 96–97°, vom erwarteten Stickstoffgehalt lieferte.

0.0394 g Sbst.: 3.8 ccm N (18°, 785 mm).

C_8H_9ON . Ber. N 10.36. Gef. N 10.83.

Um jeden Zweifel darüber auszuschliessen, dass es sich bei dem ganzen Vorgang um Eintritt des Diazoessigesters in reines Benzol, nicht etwa um eine Reaction irgend einer Beimengung des käuflichen Benzols handelt, haben wir Benzol aus Benzoësäure selbst dargestellt und darauf die Diazoverbindung einwirken lassen; der in gewöhnlicher Weise gewonnene Ester wurde in das krystallisirte Amid übergeführt, welches mit dem sonst erhaltenen Norcaradiencarbonsäureamid identisch war und bei der Analyse die berechneten Zahlen gab.

0.1788 g Sbst.: 0.4652 g CO_2 , 0.1095 g H_2O .

C_8H_9ON . Ber. C 71.04, H 6.78.

Gef. » 71.16, » 6.87.

Norcaradiencarbonsäureamid, $C_7H_7.CO.NH_2$.

Dieser Körper, der unter dem Namen Pseudophenylacetamid bereits beschrieben ist, bildet den Schlüssel zur Reindarstellung der zugehörigen Säure, da er in Folge seines Krystallisirvermögens leicht gereinigt werden kann. Zu seiner Herstellung muss man den rohen Norcaradiencarbonsäureäthylester mit dem dreifachen Volumen bei 0° gesättigtem Ammoniak unter häufigem Umschütteln bei mittlerer Zimmertemperatur 4 Wochen lang in zugebundenen Glasstopfengläsern stehen lassen; schliesslich wird vor dem Oeffnen auf 0° abgekühlt und die ausgeschiedene, fast farblose Krystallmasse abgesaugt. Alle Versuche, diese Amidbildung durch Erwärmen oder Anwendung von flüssigem Ammoniak zu beschleunigen, sind gescheitert. Die Ausbeute an krystallisirtem Amid ist sehr schwankend und überschreitet im besten Falle nicht ein Drittel vom Gewicht des rohen Esters.

In der Mutterlauge von den Krystallen findet sich ein fast untrennbares Gemenge verschiedener Amide, darunter neben Resten des Hauptproductes besonders β -Cycloheptatriëncarbonamid, Schmp. 98°, ferner geringe Mengen von Phenylacetamid. Letzteres wurde aus Aether, in welchem es sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt, schmolz bei 157°, war gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig und besass den richtigen Stickstoffgehalt:

0.0789 g Sbst.: 7.4 ccm N (11°, 739 mm).

C_8H_9ON . Ber. N 10.37. Gef. N 10.92.

War der mit Ammoniak eingeschlossene rohe Norcaradiëncarbonsäureester sehr unrein, so können die Amide ölig zur Abscheidung gelangen; dann sind nur ganz geringe Ausbeuten an dem bicyclischen Product zu erwarten.

Eigenschaften, Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Norcaradiëncarbonsäureamids. Schmp. 141°, sind bereits früher unter dem Namen Pseudophenylacetamid mitgetheilt¹⁾; erwähnt sei noch, dass sich der reine Körper im Gegensatz zur zugehörigen Säure an der Luft allmählich gelb färbt. Bei der Verseifung des Amids durch Kochen mit Natronlauge entsteht α -Cycloheptatriëncarbonsäure, zuerst als Isophenyllessigsäure beschrieben²⁾, beim Kochen mit Schwefelsäure:

$\Delta^{2,4}$ -Norcaradiën-7-carbonsäure, $C_7H_7 \cdot CO_2H$.

10 g des krystallisirten Amids werden mit 135 ccm 30-procentiger Schwefelsäure unter Einleiten von Wasserdampf erhitzt; erst tritt Lösung des Amids, bald aber Ausscheidung der öligen Säure ein, die mit den Wasserdämpfen langsam übergeht. In der Retorte bleibt etwas harziges Product zurück. Man destillirt 3–4 L über; das Destillat ist auch anfangs klar; man schüttelt dreimal mit Aether aus, trocknet über entwässertem Natriumsulfat und erhält nach Abdestilliren des Aethers die Säure als fast farbloses Oel von schwachem, etwas an Phenyllessigsäure erinnerndem Geruch: Ausbeute 90 pCt. des Amids. Erstarrt bei -18° zu kleinen Nadeln, die schon unterhalb 0° schmelzen. Wird in Sodalösung von Permanganat augenblicklich oxydirt; entfärbt Bromlösung unter Bildung von Di- und Tetra-Bromid. Bleibt an der Luft, im Gegensatz zum Natriumsalz und zum Amid, unverändert. Früher, als die Säure durch Verseifung des Esters durch kochende Natronlauge hergestellt wurde, schien es, dass sie an der Luft leicht verharze³⁾, eine Täuschung, hervorgerufen durch theilweise Umlagerung der Säure in halb feste und weniger beständige Isomere infolge der Alkaliwirkung. Das Silbersalz der Norcaradiën-

¹⁾ Diese Berichte 30, 634 [1897].

²⁾ Ebenda S. 635.

³⁾ Diese Berichte 30, 632 [1897].

carbonsäure zersetzt sich beim Kochen unter Spiegelbildung. Ein kleiner Tropfen der Säure erzeugt in 2 ccm concentrirter Schwefelsäure eine intensiv kirschrothe Farbe, die über Violett in etwa 15 Minuten in Indigoblau mit kupferrothem Reflex und nach mehreren Tagen in Gelb übergeht. Zur Analyse wurde die Säure im Vacuum getrocknet.

0.1937 g Sbst.: 0.4991 g CO₂, 0.1077 g H₂O. — 0.2100 g Sbst.: 0.5422 g CO₂, 0.1149 g H₂O.

C₈H₈O₂. Ber. C 70.55, H 5.94.
Gef. » 70.28, 70.42, » 6.23, 6.13.

Aus dem analysirten Körper lässt sich durch Phosphorpentachlorid und concentrirtes Ammoniak das Norcaradiäncarbonsäureamid in fast theoretischer Ausbeute regeneriren; Schmelzpunkt beobachtet 140°. Beim Erhitzen der Säure mit Wasser im geschlossenen Rohr bleibt dieselbe bis 150° grösstentheils unverändert, oberhalb 150° geht sie in β -Cycloheptatriäncarbonsäure über.

Natriumsalz. Aus der Säure durch Neutralisiren mit Soda und Eindampfen im Vacuum erhalten; bildet kleine Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0.4522 g Sbst.: 0.2044 g Na₂SO₄. — 0.4479 g Sbst.: 0.2023 g Na₂SO₄.
C₈H₇O₂Na. Ber. Na 14.58. Gef. Na 14.66, 14.65.

Das trockne Natriumsalz nimmt im Exsiccator über Schwefelsäure allmählich an Gewicht zu, innerhalb 1½ Jahren um 4 pCt.; ebenso absorbirt die wässrige, gelblich gefärbte Lösung Sauerstoff.

Die unter dem Namen »pseudophenylessigsäures Natrium« früher beschriebene, nicht umkrystallisirte Substanz war jedenfalls ein Gemenge von Isomeren, da sie aus rohem Norcaradiäncarbonsäureester und durch Alkali, das hier zu Umlagerungen führt, hergestellt war.

Silbersalz. Aus der Lösung des Natriumsalzes durch Silbernitrat als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt (aus sehr verdünnter Lösung fallen lange, feine Nadeln aus). Wird beim Kochen vollständig zersetzt.

0.2738 g Sbst.: 0.1212 g Ag. — 0.3705 g Sbst.: 0.1639 g Ag.
C₈H₇O₂Ag. Ber. Ag 44.42. Gef. Ag 44.26, 44.24.

Blei-, Cupri- und Mercurio-Salz sind schwer löslich, Baryum- und Magnesium-Salz leicht löslich.

Anilid. Die Säure wird durch Pentachlorphosphor in das ölige Chlorid verwandelt und dies in Anilin eingetropft. Sodann kocht man mit salzsäurehaltigem Wasser aus und krystallisirt den Rückstand 4–5-mal aus verdünntem Alkohol. Lange, schwach gelblich gefärbte Nadeln, Schmp. 141–142°; giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine erst rothbraune, dann violette, hierauf unrein blaue Färbung.

0.1871 g Sbst.: 0.3990 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.2170 g Sbst.: 12.8 g N
(18°, 758 mm.)

C₁₄H₁₃ON. Ber. C 79.56, H 6.22, N 6.65.
Gef. » 79.37, » 6.45, » 6.83.

Dibrom-norcaradiencarbonsäure, C₇H₇Br₂.CO₂H.

1 g Norcaradiencarbonsäure wird in 4 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und hierauf unter Eiskühlung 1.2 g Brom (2 Atome) zugetropft; anfangs tritt momentan Entfärbung ein; Bromwasserstoffentwicklung ist nicht zu beobachten; das Dibromid fällt sehr bald als krystallinisches Pulver aus; Ausbeute 1 g. Wird aus Aether unter Ligroinzusatz umkrystallisirt. Schmilzt bei 159–160° unter völliger Zersetzung. Wird bei Gegenwart von Soda durch Permanganat augenblicklich oxydirt. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure starke Färbung, die von Roth in Violet, Blau, Grün, Gelb übergeht.

0.2142 g Sbst.: 0.2728 g AgBr. — 0.2107 g Sbst.: 0.2676 g AgBr.
C₈H₉O₂Br₂. Ber. Br 54.03. Gef. Br 54.20, 54.05.

Durch Reduction des Dibromids mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte entsteht Norcaradiencarbonsäure zurück, die durch Ueberführung in ihr Amid identificirt wurde.

2.3.4.5-Tetrabromnorcaran-7-carbonsäure, C₇H₇Br₄.CO₂H.

Zu 1 g Norcaradiencarbonsäure, in 20 ccm Eisessig gelöst, giebt man unter Eiskühlung 2.4 g Brom (4 Atome); etwa die Hälfte des Broms wird unter rascher Entfärbung aufgenommen, dann bleibt die Bromfarbe bestehen; Bromwasserstoff ist nicht zu bemerken. In etwa zwei Wochen ist die Ausscheidung des Tetrabromids in kleinen, harten, Rhomben-ähnlichen Krystallen, die fest an den Gefässwandungen sitzen, beendet. Ausbeute nur 0.8 g. Aus Aether umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei 233–235° unter völliger Zersetzung, nachdem schon einige Grade vorher Gelbfärbung eingetreten ist. Entfärbt in Sodalösung Permanganat nicht. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure keine Farbenreaction.

0.1100 g Sbst.: 0.1804 g AgBr. — 0.1303 g Sbst.: 0.2147 g AgBr
C₈H₉O₂Br₄. Ber. Br 70.15. Gef. Br 69.79, 70.12.

Behandelt man Tetrabromnorcarancarbonsäure mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte, so werden die Bromatome wieder glatt herausgenommen. Das Product giebt wieder die Schwefelsäure-Farbenreaction und liefert beim Eintragen in Wasser und Ausäthern, nach Entfernen des Aethers und des Eisessigs im Vacuum über Kalihydrat, eine ölige Säure, die mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak wieder Norcaradiencarbonsäureamid bildet. Schmelzpunkt der so erhaltenen Substanz 139°, der sich nach Zumischen von einem Theil reinem Norcaradiencarbonsäureamid nicht ändert.

Das früher beschriebene, nicht umkrystallisierbare Tribromid ¹⁾ ist höchst wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Isomerer.

Oxydation der Norcaradiencarbonsäure.

Um den Trimethylenring in der Norcaradiencarbonsäure direct nachzuweisen, haben wir dieselbe mit Permanganat oxydirt, anfangs in der Kälte und bei Gegenwart von Schwefelsäure, weil nach unseren Erfahrungen der Trimethylenring der Norcaradiencarbonsäure bei Gegenwart von Alkali besonders leicht gesprengt wird. 8 g Säure aus dem krystallisirten Amid wurden mit 800 ccm Eiswasser zur Emulsion geschüttelt und unter Eiskühlung und Umrühren mittels einer Turbine allmählich 125 ccm Schwefelsäure von 8.66 pCt. und 1000 ccm Kaliumpermanganat von 4 pCt. eingetragen, wobei vorübergehend ein starker Geruch nach Benzaldehyd auftrat. Hierauf wurde neutralisirt und nochmals 390 ccm Permanganat-Lösung von 4 pCt. zugegeben, zuletzt unter Erwärmen auf dem Wasserbade, bis die Farbe stehen blieb. Nachdem mit Alkohol entfärbt und von Braunstein abfiltrirt war, wurde auf ein kleineres Volumen eingedampft. Oxalsäure war nicht vorhanden. Auf Zusatz von Salzsäure fielen

1) schwer lösliche Säuren aus (1.3 g). Durch successives Behandeln mit heissem Wasser und mit Chloroform wurden daraus 0.1 g Terephtalsäure und 0.8 g Benzoësäure isolirt. Das Auftreten von Terephtalsäure ist schon früher bei der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Norcaradiencarbonsäure sicher festgestellt worden ²⁾.

Die Benzoësäure krystallisirte schliesslich aus heissem Wasser in den charakteristischen Formen und schmolz bei 121°, welcher Schmelzpunkt sich nach Zumischen reiner Benzoësäure nicht änderte.

2) Die leichter löslichen Säuren wurden der Mutterlauge durch vielmaliges Ausschütteln mit Aether entzogen und mit Natriumsulfat entwässert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb 1 g nur wenig gefärbter fester Rückstand; ausser Benzoësäure wurde darin Phtalsäure und die dem Einen von uns wohl bekannte *trans*-1.2.3-Trimethylentricarbonsäure ³⁾ festgestellt.

Zum Nachweis der Phtalsäure wurde das trockne Pulver mehrmals mit kleinen Mengen Aether ausgezogen; es blieb schliesslich eine krystallinische Säure zurück, die aus wenig kochendem Wasser sich beim Erkalten in farblosen Nadeln abschied, gegen Permanganat in sodaalkalischer Lösung beständig war und sich bei verschiedenen Versuchen zwischen 196–199° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzte. Dieser Zersetzungspunkt änderte sich nicht

¹⁾ Diese Berichte 29, 107 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 29, 108 [1896].

³⁾ Buchner, diese Berichte 21, 2641 [1888]; Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 284, 220 [1895].

auf Zuzischen eines Theiles reiner Phtalsäure, die für sich erhitzt auch denselben Zersetzungspunkt zeigte¹⁾. Endlich wurde die aus Norcaradiänsäure erhaltene Phtalsäure auch noch durch Erhitzen im Metallbad auf 180–210° in das charakteristische, in langen Nadeln sublimirende Phtalsäureanhydrid übergeführt, das bei 130° schmolz, ebenso wie eine Probe des Anhydrids von Kahlbaum. Um das Trimethylenderivat zu charakterisiren, wurden die vereinigten Waschätherparthieen zur Trockne verdampft und sodann in einem offenen Uhrglas 6 Stunden auf 100–105° erhitzt, um die Benzoösäure zu entfernen. Hernach wurde mit Schwefelsäure und Methylalkohol 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann in 2 Volumen Wasser gegossen und das abgeschiedene Oel, hauptsächlich Phtalsäureester, durch Filtriren durch ein nasses Filter entfernt. Die wässrig-alkoholische Lösung wurde hierauf dreimal ausgeäthert, der Auszug mit Soda gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether verjagt. Es hinterblieb ein bald erstarrender Rückstand, der nach dem Trocknen auf einem Thonteller zweimal aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Es resultirten so farblose Nadelchen vom Schmp. 56–57°, während synthetisch aus reiner Säure zum Vergleich dargestellter *trans*-1.2.3-Trimethylentricarbonsäuremethyl ester bei 57–58° schmoiz²⁾. Das Gemenge der beiden Präparate zu gleichen Theilen verflüssigte sich bei 56°, wodurch die Identität erwiesen ist.

Bei einer anderen Oxydationsparthie konnten wir die *trans*-1.2.3-Trimethylentricarbonsäure selbst auf folgendem Wege fassen: Nach Abfiltriren der in Wasser schwerlöslichen Säuren wurden die leichter löslichen wie oben durch Aether extrahirt, der Auszug diesmal über Chlorcalcium getrocknet, wobei schon ein Theil der Phtalsäure als schwerlösliches Calciumsalz hinweggeschafft wird. hierauf die filtrirte Aetherlösung verdampft und der Rückstand zur Entfernung der Benzoösäure 6 Stunden im offenen Uhrglas auf 100–105° erhitzt. Die hinterbliebene Substanz kam sodann in einem senkrecht stehenden Reagirrohr 1 Stunde in ein Metallbad von 180–210°; die dabei hoch hinauf sublimirten Nadeln von Phtalsäureanhydrid wurden mechanisch von dem übrigen krystallinischen Sublimat (Trimethylentricarbonsäureanhydrid) getrennt, Letzteres in wenig kochendem Wasser unter Zugabe von etwas Thierkohle gelöst, filtrirt und da vorher keine Ausscheidung eintrat, im Vacuum fast bis zur Trockne verdampft. Der Krystallbrei kam dann auf einen Thonteller, die trockne Substanz wurde hierauf nochmals aus Aether umkrystallisirt, woraus sie sich erst bei hoher Concentration als harte krystallinische Kruste abschied. Der Körper war gegen Permanganat in Sodalösung be-

¹⁾ Die in M. M. Richter's »Lexikon« enthaltene alte Angabe über den Zersetzungspunkt der Phtalsäure, 184°, ist unrichtig; auch die in den Lehrbüchern gewöhnlich aufgeführte Zahl für den Zersetzungspunkt, 213°, ist zu verwerfen, denn sie bezieht sich nach Ador, Ann. d. Chem. 164, 230, auf ganze Krystalle, während man zur Schmelzpunktbestimmung doch immer gepulverte Substanz anwendet; auch der für Letztere von Ador angegebene Zersetzungspunkt, 203°, ist etwas hoch. Dagegen ist der Schmelzpunkt des Phtalsäureanhydrids in der Literatur mit 128° sehr niedrig aufgeführt.

²⁾ Die Schmelzpunktangabe für diesen Ester, 59°, von Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 284, 221 [1895], ist etwas hoch.

ständig und schmolz bei 215—216° ohne Gasentwicklung. Zur Vergleichung aus Trimethylen-1.1.2.3-tetracarbonsäure hergestellte trans-1.2.3-Trimethylen-tricarbonsäure zeigte den Schmp. 219°; das Gemenge aus gleichen Theilen beider Präparate schmolz bei 216—217°. Hierdurch ist die Identität bewiesen. Die Ausbeute an reiner Trimethylen-tricarbonsäure war in Folge der ungünstigen Eigenschaften derselben so gering, dass von einer Analyse Abstand genommen werden musste.

153. **M. Nencki und J. Zaleski: Ueber die Reductionsproducte des Hämins durch Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid und über die Constitution des Hämins und seiner Derivate.**

[Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts für experimentelle Medicin in Petersburg.]

(Eingegangen am 25. März 1901.)

Wie bekannt, haben Schunk und Marchlewski¹⁾ gefunden, dass durch Erhitzen verschiedener Derivate des Chlorophylls, namentlich aber des Phylloaonins mit Alkalien ein rother Farbstoff entsteht, den sie Phylloporphyrin nannten. Den Analysen dieser Autoren zufolge hat das Phylloporphyrin die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}ON_2$ und ist dem Hämatoporphyrin, $C_{16}H_{18}O_3N_2$, von Nencki und Sieber nahe verwandt. Schunk und Marchlewski²⁾ vermuthen, dass beide Substanzen vielleicht in einem Verhältnisse zu einander stehen, wie beispielsweise das Purpurin zum Oxyanthrachinon. In der That haben wir in einer vor Kurzem publicirten Arbeit gezeigt, dass das Hämatoporphyrin zwei durch Alkyle ersetzbare Wasserstoffe enthält und folglich als eine Dioxyverbindung des Phylloporphyrins aufgefasst werden kann³⁾.

Die hohe Bedeutung, welche die genetische Verwandtschaft des Blatt- und des Blut-Farbstoffes in der Entwicklungsgeschichte organisirter Wesen hat, wurde von dem Einen von uns⁴⁾ vor einigen Jahren in diesen Berichten auseinandergesetzt, und wir erachten es als eine wichtige Aufgabe der physiologischen Chemie, die Ueberführung des einen der beiden Farbstoffe in den anderen, wodurch die nahe verwandtschaftliche Beziehung beider direct nachgewiesen wäre, zu bewerkstelligen.

Um dieses Ziel zu erreichen, kann man zwei Wege einschlagen. Entweder wäre durch Oxydation des Phylloporphyrins sein Dioxyproduct darzustellen, oder umgekehrt durch Reduction das Hämatoporphyrin in Phylloporphyrin überzuführen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 284, 81 u. 290, 306.

²⁾ l. c.

³⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 30, 428 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte 29, 2877 [1896].

Das Phylloporphyrin ist ein schwer zugänglicher Körper und seine Darstellung in einigermaßen grösseren Quantitäten kaum zu erschwingen. Viel leichter, wenn auch kostspielig, war die Darstellung des Hämatoporphyrins aus Hämin, und in der oben citirten Arbeit haben wir bereits über einige, die Reduction des Hämatoporphyrins bezweckende, erfolglose Versuche berichtet.

Im vorigen Herbst haben wir diese Untersuchungen wieder aufgenommen, wobei wir von einer schon früher ¹⁾ gemachten Beobachtung ausgingen, dass, wenn bei der Darstellung des Hämatoporphyrins statt bromwasserstoffhaltigen Eisessigs jodwasserstoffhaltiger angewendet wird, dann kein Hämatoporphyrin, sondern ein jodhaltiges amorphes Product entsteht. Zur Darstellung dieser jodhaltigen Substanz hat sich folgendes Verfahren als zweckmässig erwiesen:

Je 5 g Roh-Acethämin²⁾ werden in einem trocknen Kolben mit 75 g Eisessig und 75 g Jodwasserstoff, spec. Gewicht 1.7, oder, was dasselbe ist, 45 ccm der Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, unter häufigem Umrühren, erwärmt. Das Hämin geht alsbald in Lösung über, und nach etwa 10 Minuten langem Erwärmen hat die Flüssigkeit die schön rothe Farbe des Hämatoporphyrins angenommen. Ist alles Hämin gelöst, so wird die klare Lösung mit viel Wasser versetzt, wobei die jodhaltige Substanz in amorphen, rothen Flocken ausfällt. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, vollkommen mit Wasser ausgewaschen, auf Fliesspapier getrocknet und am besten durch Auflösen in heissem Methylalkohol gereinigt. Beim Erkalten der heiss filtrirten, methylalkoholischen Lösung scheidet sich dieses Product in rothen amorphen Körnern aus. Diese jodhaltige Substanz enthält kein Eisen, ihre Lösungen zeigen die Farbe des Hämatoporphyrins und auch spektroskopisch haben sie die gleichen Absorptionsbänder. Krystallinische Verbindungen haben wir aus ihr nicht erhalten; dagegen fanden wir, dass, wenn sie von neuem mit jodwasserstoffhaltigem Eisessig und unter Zusatz von Phosphoniumjodid auf dem Wasserbade erwärmt wird, sie in einen krystallinischen, jodfreien Körper übergeht, der mit Mineralsäuren krystallinische Salze giebt. Wir werden diesen Körper, weil er nach der Formel: $C_{16}H_{18}O_2N_2$ zusammengesetzt ist und folglich in der Mitte zwischen dem Phylloporphyrin und dem Hämatoporphyrin steht, Mesoporphyrin nennen.

Viel vortheilhafter, als aus dem jodhaltigen Körper, wird das Mesoporphyrin nach folgendem Verfahren direct aus dem Hämin dargestellt.

Rauchende Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 wird mit Wasser, im Verhältniss von 3 Vol. Säure auf 1 Vol. Wasser, ver-

¹⁾ M. Nencki u. N. Sieber, Wiener Monatshefte f. Chem. 9, 91 [1888].

²⁾ Vergl. Zeitschr. für physiol. Chem. 30, 397 [1900].

dünnt. Das spec. Gewicht der dadurch resultirenden Säure ist = 1.74. Je 5 g des Roh-Acethämins werden mit 40 ccm solcher Säure und 75 ccm Eisessig auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren erwärmt, bis alles Hämin in Lösung gegangen ist, was etwa nach 10—15 Minuten der Fall ist. Jetzt wird PH_4J in kleinen Stückchen und unter fortwährendem Umrühren und Erwärmen eingetragen, wobei die dunkelrothe Farbe immer heller wird. Nach weiterem, etwa 15 Minuten langem Erwärmen ist die Farbe der Flüssigkeit intensiv hellroth, in dünner Schicht mit gelblichem Stich, etwa wie arterielles Blut. Wenn eine abgegossene Probe, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, klar bleibt und keinen Niederschlag giebt, ist die Reaction beendet. Man verbraucht bis dahin etwa 3 g PH_4J .

Die Flüssigkeit wird jetzt mit dem gleichen Vol. Wasser versetzt und in 1.5—2 L Wasser hineinfltrirt. Es entsteht sofort ein rother Niederschlag, der durch Zusatz von Natronlauge, bis aller Jodwasserstoff neutralisirt ist, sich noch vermehrt. Dieser Niederschlag wird sofort abfiltrirt und anfangs auf dem Filter, später durch Decantation so lange gewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat gar keine oder höchstens minimale Opalescenz giebt. Der ausgewaschene Niederschlag wird in 1.5 L kochenden Wassers vertheilt und mit soviel Salzsäure versetzt, dass die Lösung etwa 2.5 pCt. Salzsäure enthält. Der Farbstoff wird dadurch mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes gelöst. Die heiss filtrirte, tief violetroth gefärbte Lösung wird auf dem Wasserbade soweit verdunstet, bis sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einer Krystallschicht von braunrothen mikroskopischen Nadeln bedeckt. Man lässt jetzt erkalten, filtrirt den nach 24-stündigem Stehen in der Kälte abgeschiedenen, krystallinischen Niederschlag ab und wäscht ihn mit 5-procentiger Salzsäure so lange nach, bis das Filtrat nahezu farblos abläuft. Die so erhaltenen Krystalle sind noch stark mit amorphen dunklen Körnern vermengt und werden erst nach 3—4-maligem Umkrystallisiren aus heisser, 2.5-procentiger Salzsäure ganz homogen. Ein 4-mal umkrystallisirtes Präparat erwies sich als frei von Jod, Eisen und Phosphor und ergab, anfangs auf Fliesspapier, sodann im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Natronstückchen bis zu constantem Gewichte getrocknet, bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.2953 g Sbst.: 0.6825 g CO_2 , 0.1698 g H_2O . — 0.2164 g Sbst.: 16.4 ccm N (15.7°, 756 mm). — 0.3122 g Sbst.: 0.1421 g AgCl.

0.2665 g Sbst.: 0.6148 g CO_2 , 0.1485 g H_2O . — 0.2098 g Sbst.: 16.6 ccm N (19.7°, 741 mm). — 0.2449 g Sbst.: 0.1120 g AgCl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$. Ber. C 62.64, H 6.19, N 9.13, Cl 11.58.
 Gef. » 63.04, » 6.89, » 8.83, » 11.26.
 und » 62.92, » 6.19, » 8.88, » 11.31.

Um aus dem salzsauren Salze das freie Mesoporphyrin zu erhalten, wird das Erstere in wenig überschüssiger, etwa 1-proc. Kali- oder Natron-Lauge gelöst und die filtrirte Lösung durch Essigsäure gefällt. Es entsteht dadurch ein voluminöser, amorpher, dunkel gefärbter Niederschlag, der hartnäckig Chlor zurückhält und den Analysen zufolge ein Hydrat des Mesoporphyrins ist. Wird dieser Niederschlag, noch feucht, mit heissem Alkohol übergossen und kurze Zeit damit erwärmt, so verwandelt er sich alsbald in ein rothes, äusserst fein krystallinisches Pulver. Die Krystalle sind so klein, dass ihre krystallinische Structur nur wegen ihrer starken Doppelbrechung im polarisirten Lichte erkannt wurde, und gehen, selbst durch gehärtete Filter theilweise durch. Das abfiltrirte und mit Alkohol gewaschene Krystallpulver ergab nach dem Trocknen im Vacuum folgende Zahlen:

0.1497 g Sbst.: 0.3921 g CO₂, 0.0916 g H₂O. — 0.2284 g Sbst.: 20.4 ccm N (15.5°, 765 mm).

und ein Präparat von einer anderen Darstellung:

0.1959 g Sbst.: 0.5092 g CO₂, 0.1165 g H₂O. — 0.2161 g Sbst.: 18.8 ccm N (17°, 757 mm).

C₁₆H₁₈O₂N₂. Ber. C 71.11, H 6.66, N 10.37.
Gef. » 71.43, 70.89, » 6.79, 6.61, » 10.54, 10.08.

Das Mesoporphyrin ist in seinen Eigenschaften dem Hämatoporphyrin sehr ähnlich. Im Capillarröhrchen schmilzt es über 340° nicht. In Wasser ist es unlöslich und nur wenig löslich in Alkohol und Aether; leicht löslich ist es in Alkalien; weniger, jedoch erheblich mehr als in Alkohol, in verdünnten Mineralsäuren, doch nimmt in Salzsäure mit zunehmendem Säuregehalt die Löslichkeit beträchtlich ab. Die alkalischen Lösungen haben braunrothe Farbe, die sauren sind ähnlich wie die Hämatoporphyrinlösungen schön roth, doch zeigen sie im durchfallendem Lichte mehr amethyst-violette Nuance mit rother Fluorescenz. Auch die Krystalle des salzsauren Salzes sind dem salzsauren Hämatoporphyrin sehr ähnlich, nur sind sie kleiner; selbst beim langsamen Krystallisiren haben wir nie längere, biegsame Nadeln, wie vom salzsauren Hämatoporphyrin, erhalten.

Wie die Krystalle des salzsauren Hämatoporphyrins, werden auch die des Mesoporphyrins durch Wasser zersetzt. Wird die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit verdünnter, alkoholischer Lösung von Natrium-, Kalium- oder Ammonium-Acetat versetzt, so werden etwas grössere Krystalle, anscheinend des freien Mesoporphyrins, erhalten; wenigstens gaben die mit Ammonium-Acetat erhaltenen Krystalle Zahlen, welche der Formel des freien Mesoporphyrins entsprechen. Bei sehr langsamem Krystallisiren einer so bereiteten alkoholischen Lösung erhielten wir grössere, rothe, rhombische Krystalle, die in ihrer Form und ihrer Farbe lebhaft an die Hämatoidinkrystalle,

wie sie in den Blutextravasaten gefunden werden, erinnerten. Zink-, Kupfer-, Blei- und Silber-Acetat gaben mit der sauren Lösung des Mesoporphyrins rothe, amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Niederschläge.

Spektroskopisch ist das Mesoporphyrin vom Hämatoporphyrin sowohl in neutraler, wie alkalischer, oder saurer Lösung, nicht zu unterscheiden. Die Absorptionsbänder resp. ihre Wellenlänge sind bei beiden Farbstoffen identisch.

Allem Anscheine nach ist das Mesoporphyrin bedeutend reactionsfähiger als das Hämatoporphyrin. Mit verdünnter Salpetersäure entsteht damit zuerst eine krystallinische Verbindung, vermuthlich das salpetersaure Salz. Beim langsamen Verdunsten der salpetersauren Lösung entstehen roth gefärbte Krystalle von ganz anderer Form, offenbar schon ein Oxydationsproduct des Mesoporphyrins. Die rothe Lösung des salzsauren Mesoporphyrins wird durch Zusatz von starker Salpetersäure grün. Wir haben den grünen Farbstoff zu isoliren gesucht und gefunden, dass er am besten durch Oxydation der salzsauren Lösung mit Wasserstoffsperoxyd erhalten wird. Zu einer klaren, salzsauren Lösung des Mesoporphyrins wird in kleinen Portionen eine Mischung von 100 ccm Salzsäure, spec. Gewicht 1.19, mit 4 ccm 2-proc. Wasserstoffsperoxydlösung unter Umrühren zugesetzt. Die schön rothe Lösung wird dadurch anfangs dunkelpurpurviolett, später dunkelgrün. Man unterbricht den Zusatz der Oxydationslösung, sobald die Flüssigkeit in dünner Schicht nur noch schwach röthliche Nuance zeigt. Beim ruhigen Stehen beginnt alsbald die Abscheidung dunkelgrüngefärbter, mikroskopischer Krystallnadeln. Ein Ueberschuss von Wasserstoffsperoxyd oder Erwärmen hat zur Folge, dass den Krystallen auch amorphe, mehr gelbliche Flecken beigemischt sind. Die nach 24-stündigem Stehen abfiltrirten, mit 3-proc. Salzsäure nachgewaschenen und im Vacuum über Schwefelsäure und Natronhydrat getrockneten Krystalle ergaben mit der Formel $C_{16}H_{18}O_3N_2Cl_2$ ziemlich übereinstimmende Zahlen. In Alkalien sind die Krystalle leicht löslich, doch wird daraus durch Säuren nur ein amorpher, grüner Farbstoff abgeschieden. Uebrigens werden die Krystalle schon durch Waschen mit Wasser zersetzt. Dem Anscheine nach ist dieser Körper das salzsaure Salz des Monochlorhämatoporphyrins, $C_{16}H_{17}ClO_3N_2.HCl$. Wir haben bis jetzt nur eine einzige Analyse der unter dem Mikroskope nicht absolut reinen Krystalle ausgeführt und werden daher erst später genauere Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften dieses grünen Farbstoffes machen können. Besonderes Interesse werden die Versuche haben, welche die Entfernung von einem Sauerstoffatom aus dem Mesoporphyrin bezwecken. Wir hoffen, dass, nachdem der halbe Schritt zur Darstellung des

Phylloporphyrins geschehen, und auch die Entziehung dieses Sauerstoffs gelingen wird.

Wir möchten noch bemerken, dass, statt aus dem Rohproducte zuerst das salzsaure Salz darzustellen, man auch umgekehrt, und zwar mit Vortheil, zuerst das freie Mesoporphyrin und daraus das salzsaure Salz bereiten kann. Zu dem Zwecke wird das gut ausgewaschene Rohproduct in verdünnter Natronlauge gelöst und das Filtrat mit Essigsäure gefällt. Der durch Waschen mit Wasser von der Essigsäure befreite voluminöse Niederschlag wird zwischen Fließpapier abgepresst und noch feucht mit 96-proc. Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach dem Erkalten abgeschiedene, körnige Niederschlag ist zwar amorph, giebt aber mit viel Wasser aufgekocht und nach Zusatz von Salzsäure heiss filtrirt ein viel reineres, salzsaures Salz, aus welchem dann nach der oben gegebenen Vorschrift das freie Mesoporphyrin krystallinisch erhalten wird.

Die Ausbeute an Mesoporphyrin ist nicht gross. Selbst bei gut gelungener Operation haben wir nicht mehr als 20 pCt. vom Gewichte des angewandten Hämins erhalten. Stets entsteht dabei in wechselnder Menge ein rothbraunes, amorphes Product. Bei zu kurzem Erwärmen oder geringerem Zusatz von PH_4J wird ausserdem die in erster Phase entstehende, jodhaltige Verbindung erhalten. Längeres Erwärmen oder grösserer Zusatz von PH_4J hat die Bildung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, sauerstofffreien Körpers zur Folge, auf den wir gleich zurückkommen werden. Von grosser Bedeutung ist dabei die Concentration des verwendeten Jodwasserstoffs. Schon die käufliche Säure vom spec. Gewicht 1.7 giebt immer eine schlechtere Ausbeute an Mesoporphyrin. Bei Anwendung rauchender Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 ist der eben erwähnte, flüchtige Körper das einzige Reductionsproduct des Hämins. Bei wiederholten Versuchen, in welchen wir das relative Verhältniss von Hämin, Eisessig, JH und PH_4J variierten, hat uns folgendes Verfahren die günstigste Ausbeute von dem flüchtigen Producte gegeben.

5 g Acethämin, 100 g Eisessig und 100 g Jodwasserstoffsäure, spec. Gew. 1.96, werden auf dem Wasserbade erwärmt; sobald ein Theil des Hämins in Lösung gegangen ist, werden allmählich, in kleinen Stückchen, 8—9 g PH_4J , unter stetigem Umrühren eingetragen. Die Flüssigkeit nimmt von Anfang an nicht die schön rothe Färbung des Mesoporphyrins, sondern eine bräunliche Nuance an, die gegen Ende der Operation gelblich wird. Nach etwa $\frac{1}{2}$ -ständigem Erwärmen wird die Flüssigkeit mit dem 4—5-fachen Vol. Wasser versetzt, wobei die Lösung nur schwach gelblich gefärbt und ganz klar bleibt. Sie wird jetzt in einen mit Kühler und kleinem Scheidetrichter versehenen Kolben gebracht. Durch den Scheidetrichter lässt man die berechnete Menge Natronlauge, um allen Jodwasserstoff und den grössten Theil der

Essigsäure zu binden, hinzufliessen, schliesst den Scheidetrichter ab und erhitzt zum Kochen. In den ersten Portionen des Destillates ist die flüchtige Substanz als ein farbloses, auf dem Wasser schwimmendes Oel von eigenthümlichem, gleichzeitig an Skatol und Naphtalin erinnerndem, aber nicht lange anhaftendem Geruch, enthalten. Leider verändert sich dieser Körper an der Luft so rasch, dass bei den kleinen Quantitäten des verarbeiteten Hämins wir bis jetzt nicht in der Lage waren, grössere Mengen davon darzustellen und die Substanz als solche zu analysiren. Dagegen ist es uns gelungen, durch die Darstellung einiger Salze ihre Zusammensetzung und ihre wichtigsten Eigenschaften zu ermitteln.

Dieses flüchtige Oel ist in Wasser wenig löslich. Die Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv roth, als Zeichen, dass der Körper ein Pyrrolderivat ist; aus weiter unten anzuführenden Gründen werden wir die Substanz Hämopyrrol nennen. Ihre wässrige Lösung giebt mit Sublimatlösung ein Quecksilberdoppelsalz in Form eines amorphen, weissen Niederschlages, der in Alkohol löslich, in Wasser aber völlig unlöslich ist. Dieses Doppelsalz wurde durch Waschen mit Wasser von überschüssigem Sublimat befreit; anfangs auf Fliesspapier, sodann im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet und analysirt. Da die trockne Substanz in wässriger Salzsäure sich nur theilweise, mit Hinterlassung eines braunen, amorphen Rückstandes löste, so wurde sie in 96-procentigem Alkohol, unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und die klare Lösung mit eiskaltem Schwefelwasserstoffwasser gefällt. Das abgeschiedene Schwefelquecksilber wurde mit eiskaltem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und bei 105° getrocknet. Das Salz enthält ausser Quecksilber auch Chlor. Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung wurde daher durch vorsichtige Verbrennung mit Bleichromat ausgeführt. Das Chlor wurde in einer besonderen Probe nach Carius bestimmt.

Die Analysen ergaben, dass dieses Salz nach der Formel: $(C_8H_{12}N)_2Hg(HgCl_2)_4$ zusammengesetzt ist, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

0.2950 g Sbst.: 0.1373 g CO_2 , 0.0457 g H_2O . — 0.3342 g Sbst.: 5.95 ccm N (19.9°, 747 mm). — 0.3048 g Sbst.: 0.2278 g AgCl. — 0.2296 g Sbst.: 0.1753 g HgS.

$C_{32}H_{48}N_8Cl_8Hg_5$. Ber. C 12.56, H 1.57, N 1.83, Cl 18.68, Hg 65.44.
Gef. » 12.72, » 1.72, » 2.01, » 18.48, » 65.85.

Im Capillarrohr erhitzt, sintert dieses Salz gegen 70° stark zusammen und färbt sich beim weiteren Erhitzen immer dunkler. Gegen 90° wird ein dunkler Tropfen sichtbar, ohne dass die Substanz ganz geschmolzen wäre; offenbar ist bei dieser Temperatur das Salz ganz zersetzt.

Mit Pikrinsäure giebt das Hämopyrrol eine krystallinische Verbindung, die am zweckmässigsten auf folgende Weise bereitet wird:

Da das Hämopyrrol sehr flüchtig ist und schon mit den ersten Wassertropfen in die Vorlage übergeht, so wird die Destillation so lange fortgesetzt, bis das anfangs übergegangene Oel in dem übergegangenen Wasser zum grössten Theil gelöst ist und nur wenige Oeltropfen auf der Oberfläche schwimmen. Das Destillat wird jetzt mit warmer, gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt und auf 0° abgekühlt. Alsbald beginnt die Abscheidung des Pikrats, das in gelben Nadeln oder sechseitigen Blättchen krystallisirt. Wir versuchten das abfiltrirte und an der Luft auf Fliesspapier getrocknete Salz durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen, beim Erwärmen damit zersetzte sich das Salz aber vollständig. Aus heissem Benzol konnte es dagegen sehr gut umkrystallisirt werden. Die Analysen des im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrockneten Pikrates ergaben, dass es nach der Formel: $C_8H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$ zusammengesetzt ist.

0.2475 g Sbst.: 0.4322 g CO_2 , 0.1118 g H_2O . — 0.2585 g Sbst.: 35 ccm N (16°, 771 mm).

$C_8H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Ber. C 47.73, H 4.55, N 15.72.

Gef. » 47.62, » 5.01, » 16.10.

Im Capillarröhrchen schmilzt das Pikrat bei 108° und zersetzt sich unter schwacher Verpuffung gegen 125°.

Aus den Analysen dieser beiden Salze geht hervor, dass das Hämopyrrol die Zusammensetzung $C_8H_{13}N$ hat. In verdünnten Mineralsäuren ist es löslich, nicht aber in Essigsäure. Krystallinische Salze mit den Ersteren konnten wir nicht erhalten. Alle diese Eigenschaften sprechen dafür, dass der Körper ein Pyrrolderivat ist, und die Zusammensetzung des Quecksilbersalzes zeigt, dass es der Imidwasserstoff ist, der durch Metall ersetzt wurde.

An der Luft färbt sich das Hämopyrrol in kurzer Zeit roth. Der hier zuerst entstehende Farbstoff ist das hämatogene Urobilin — die Ursache der Urobilinurie nach Blutergüssen —. Schon nach zweitügigem Stehen bei Zimmertemperatur an der Luft enthält die wässrige Lösung des Hämopyrrols Urobilin. Wird die schön rosa gefärbte Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, so färbt sie sich gelb und, falls noch unverändertes Hämopyrrol vorhanden ist, wird die Lösung milchig getrübt. Durch Zusatz minimaler Mengen einer ammoniakalischen Zinklösung wird die gelbe Farbe schön rosa mit prächtig grüner Fluorescenz. Die Lage des Absorptionsbandes im Spectrum dieses Urobilins ist identisch mit dem des aus Bilirubin dargestellten Urobilins, wie wir dies durch Vergleich der beiden Absorptionsspectra constatirt haben. Wie zu erwarten war, wird das Hämopyrrol auch vom Thierkörper als Urobilin ausgeschieden.

Ein gesundes, männliches Kaninchen, 2.2 Kilo schwer, dessen Harn 4 Tage vorher täglich auf Indican und Urobilin mit negativem Resultate geprüft wurde, erhielt, nachdem die Harnblase kurz vorher entleert worden, subcutan circa 0.05 g Hämopyrrol in 40 ccm Wasser. Schon nach 3 Stunden enthielt der mit Katheter entnommene Harn etwas Urobilin. Die Hauptmenge des Urobilins wurde in der 3. bis 10. Stunde ausgeschieden, und das Urobilin verschwand aus dem Harn erst nach 46 Stunden. Bekanntlich tritt nicht allein nach grösseren Blutergüssen, sondern schon nach kleineren Blutextravasaten Urobilin im Harn auf. Der Ursprung dieses Urobilins wird auf die Zersetzung des ausgetretenen Blutfarbstoffs zurückgeführt, und diese Urobilinurie, zum Unterschiede von der vom Gallenfarbstoff herstammenden hepatogenen Urobilinurie, als hämatogene Urobilinurie bezeichnet. Die rothen, später blauen und grünen Flecke, welche nach kleineren, oberflächlichen Blutextravasaten auf der Haut, Jedermann bekannt sind, zeigen die einzelnen Phasen der allmählichen Zersetzung des Blutfarbstoffes an, die wir jetzt alle, auch ausserhalb des Organismus, durch abwechselnde Oxydation und Reduction hervorgerufen können. Interessant ist es, dass die Reduction des Blutfarbstoffs im Organismus offenbar bis zur Bildung des Hämopyrrols, der Muttersubstanz des Urobilins, führt. Wir werden die physiologische Wirkung des Hämopyrrols, das den ersten Versuchen zufolge nicht ungiftig ist, einer genaueren Untersuchung unterwerfen. Indican tritt bei Kaninchen, nach Injection des Hämopyrrols, im Harn nicht auf.

Nach längerem (mehrwöchentlichem) Stehen des Hämopyrrols an der Luft, allem Anscheine nach durch weitere Oxydation des Urobilins, entsteht ein violetter Farbstoff, der noch den Absorptionsstreifen des Urobilins zeigt, aber mit ammoniakalischer Zinklösung nicht mehr fluorescirt.

Das durch Reduction mittels Natriumamalgam aus Bilirubin erhaltene Urobilin (Hydrobilirubin) hat nach den Analysen Maly's¹⁾ die Zusammensetzung $C_{32}H_{40}O_7N_4$. Die Eigenschaften des Urobilins aus Bilirubin und des Urobilins aus Blutfarbstoff sind in jeder Hinsicht sehr ähnlich und die beiden Körper höchst wahrscheinlich isomer. Wenn daher aus Hämopyrrol Urobilin entsteht, so müssen unter Sauerstoffaufnahme und Wasserabspaltung vier Moleküle Hämopyrrol zu einem Molekül Urobilin, nach der Gleichung: $(C_8H_{13}N)_4 + O_{13} = C_{32}H_{40}O_7N_4 + 6H_2O$ zusammentreten.

Das Hämin wird durch Bromwasserstoff fast quantitativ in zwei Moleküle Hämatoporphyrin gespalten; folglich muss auch das Hämato-

¹⁾ Ann. d. Chem. 163, 77—95 [1872] und Maly's Jahresberichte 5, 232 [1872].

resp. Meso-, resp. Phyllo-Porphyrin aus zwei Molekülen Hämopyrrol bestehen.

Würde die Ausbeute an Hämopyrrol mehr als 50 pCt. betragen, so wäre damit bewiesen, dass wirklich das Hämin durch Verkettung von vier Hämopyrrolmolekülen gebildet wird. Der Umstand, dass die Reduction des Hämins durch JH und PH_4J in den oben angegebenen Verhältnissen ganz glatt vor sich geht, und wir nach dem Abdestilliren des Hämopyrrols in dem Kolbenrückstand kein anderes Product mehr gefunden haben, spricht auch zu Gunsten dieser Annahme. Wir haben sie jedoch experimentell beweisen wollen, und da die Quecksilberverbindung des Hämopyrrols in Wasser unlöslich ist, so haben wir abgewogene Mengen des Acethämins nach der Reduction mit JH und PH_4J aus schwach essigsaurer, in anderen Versuchen aus schwach alkalischer Lösung, so lange destillirt, bis das Destillat mit Sublimatlösung keine Trübung mehr zeigte. Aus einem aliquoten Theil des Destillats wurde das Hämopyrrol gefällt und der Niederschlag nach dem Trocknen gewogen. Die grösste Menge Hämopyrrol wurde aus den schwach essigsauren Lösungen erhalten und betrug 32 pCt. von der theoretisch zu erwartenden Menge. Wurde die Reduktionslösung mit Alkali übersättigt, so war die Ausbeute stets geringer und betrug ceteris paribus 20–25 pCt. Wir konnten unsere Annahme durch diese Bestimmung nicht bestätigen. Allem Anscheine nach wird beim Erhitzen, namentlich der alkalischen Lösung, ein Theil des Hämopyrrols zerstört. Nach Abdestilliren des Hämopyrrols färbt sich der Kolbeninhalt beim Stehen an der Luft immer dunkler, und an der Oberfläche bildet sich in geringer Menge eine amorphe, grünlich gefärbte, harzige Substanz. Möglicherweise wird nicht alles Hämopyrrol durch Quecksilberchlorid ausgefällt und ein Theil der Base an die frei gewordene Salzsäure gebunden. Wir wollen demnächst diese Frage experimentell entscheiden. Dafür, dass das Hämin aus 4 Molekülen Hämopyrrol besteht, spricht auch der Umstand, dass W. Küster¹⁾ bei der Oxydation des Hämatins mit Chromsäure mehr als 50 pCt. Hämatinsäure erhalten hat.

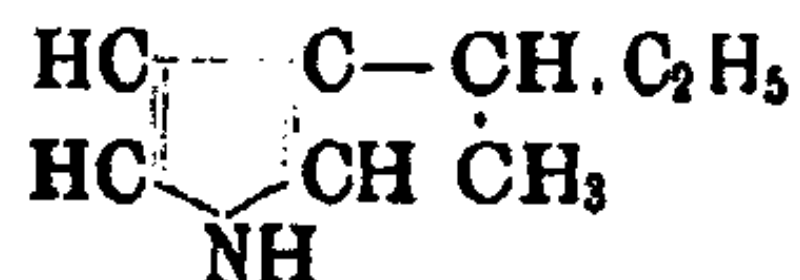
Unter dem Vorbehalt, dass unsere Vermuthung sich durch spätere Untersuchung bestätigt, können wir schon jetzt ein ungefähres Bild von dem chemischen Bau des Hämins und der Porphyrine entwerfen, wodurch Anhaltspunkte für weitere Forschungen gegeben werden.

Das Hämopyrrol ist entweder ein Hexahydroindol, oder die mit dem Pyrrolkern verbundene C_4H_9 -Gruppe bildet eine offene Kette, d. h. das Hämopyrrol könnte ein Butyl- oder Methylpropyl-Pyrrol u. s. w. sein. Unter der Voraussetzung, dass das Hämopyrrol ein Hexahydroindol ist, haben wir es durch gelinde Oxydation in Indol

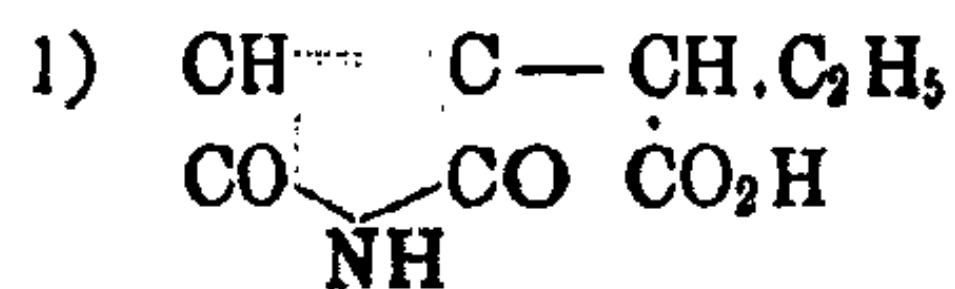
¹⁾ Ann. d. Chem. 815, 177 [1901].

zu verwandeln gesucht. Der Erfolg war ein negativer; auch das von Tafel¹⁾ zum Dehydrogenisiren des Piperidins und des Tetrahydrochinolins angewandte Silber- resp. Quecksilber-Acetat hat uns mit Hämopyrrol keine Spur von Indol gegeben. Alle unsere Versuche sprechen mehr zu Gunsten der Annahme, dass das Hämopyrrol entweder ein Butyl- oder ein Methylpropyl-Pyrrol ist.

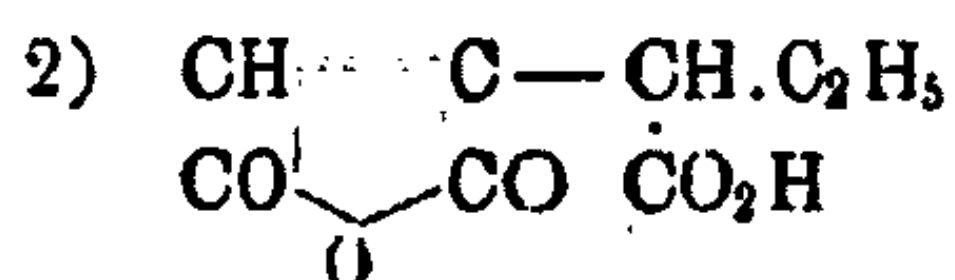
Nachdem wir das Hämopyrrol aufgefunden hatten, wurde es uns gleich klar, dass es in naher Beziehung zu den Küster'schen Hämatinsäuren stehen muss. Von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, sind wir zu der gleichen Ansicht wie auch Küster²⁾ gekommen, dass die Hämatinsäuren durch die Oxydation des Pyrrolkerns entstehen. Maassgebend dafür, welches Kohlenstoffatom ausser den beiden Pyrrolkohlenstoffen zu Carboxyl oxydirt wird, ist die Beobachtung von Kölle³⁾, wonach das Anhydrid der Küster'schen dreibasischen Säure $C_8H_5O_5$ durch JH zu der Säure $C_8H_7O_6$ reducirt wird, welche den gleichen Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften wie die von Auwers, Köbner und Meyenburg⁴⁾ synthetisch dargestellte Aethyltricarballylsäure hat. Danach müsste das Hämopyrrol folgende Structur



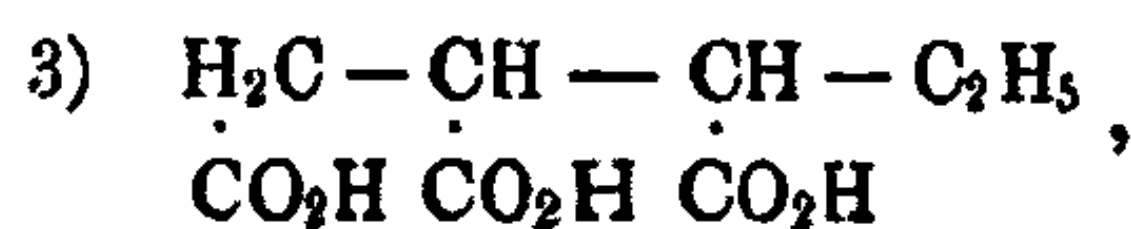
haben, und bei der Oxydation zu der Küster'schen Säure von der Formel $C_8H_5O_4N$ das Methyl der Seitenkette zu Carboxyl oxydirt werden.



= Partielles Imid der Aethylaconitsäure = Küster'sche Säure $C_8H_5O_4N$.



= Partielles Anhydrid der Aethylaconitsäure = Küster'sche Säure $C_8H_5O_5$; aus der Letzteren durch Reduction:



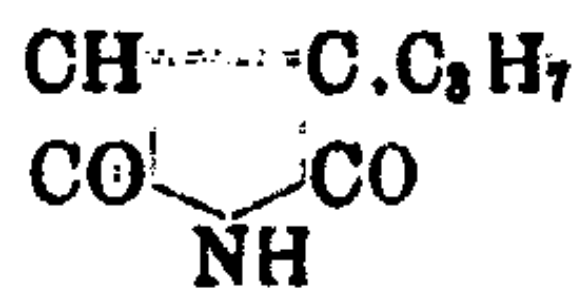
Aethyltricarballylsäure von Auwers.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1620 [1892]. ²⁾ Ann. d. Chem. 315, 186 [1901].

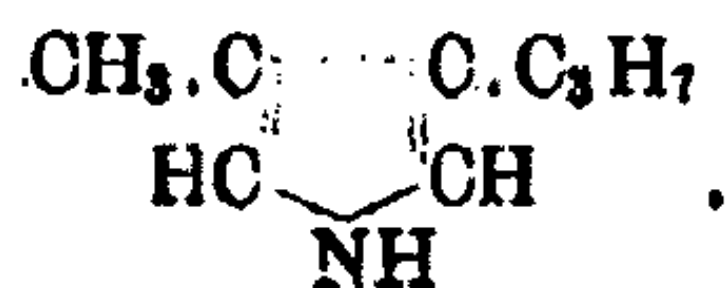
³⁾ Dessen Inauguraldissertation. Tübingen 1898.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 310 u 2897 [1891].

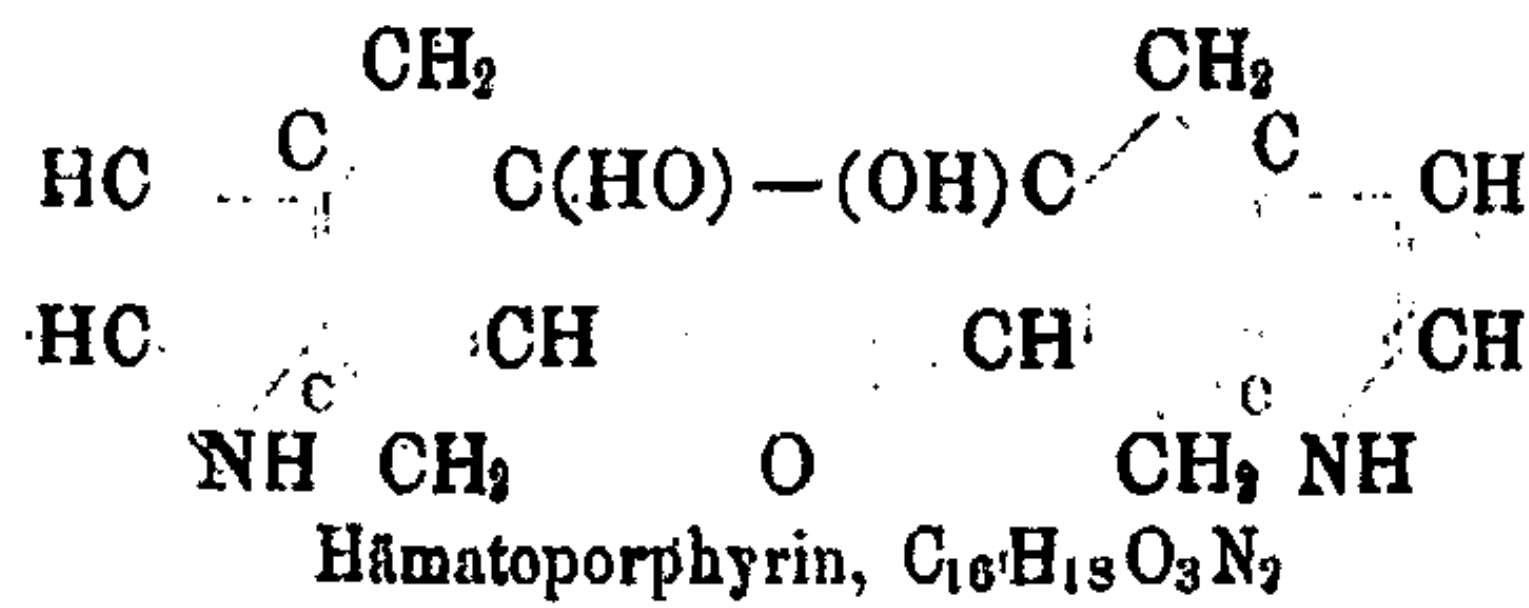
Durch Abspaltung von Kohlensäure geht das Imid $C_8H_9O_4N$ in das Imid der Propylmaleinsäure über.



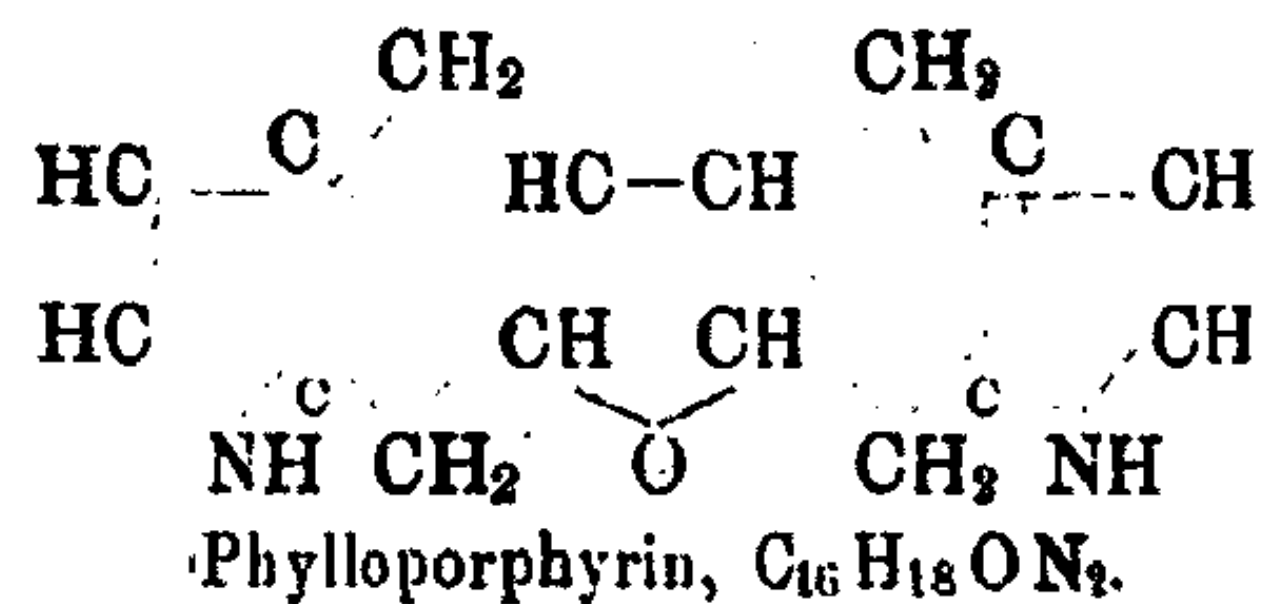
Nach Küster¹⁾ ist es aber wahrscheinlicher, dass dieses Imid identisch mit dem Imid der Methyläthylmaleinsäure von Fittig ist. Wenn die Ansicht von Küster die richtige ist, und für molekulare Umlagerungen ist auch kein Grund vorhanden, so wäre das Hämopyrrol ein Methylpropylpyrrol,



Welche von den beiden Formeln dem Hämopyrrol zukommt, wird wohl in der nächsten Zukunft entschieden werden; davon wird auch die Vorstellung abhängig sein, die wir über den molekularen Bau des Bilirubins und der drei bis jetzt bekannten Porphyrine haben werden. Ist das Hämopyrrol ein Isobutylpyrrol, so ist die Configuration der Porphyrine durch Verkettung zweier Hämopyrrolmoleküle z. B. nach folgendem Schema sehr einfach zu veranschaulichen:



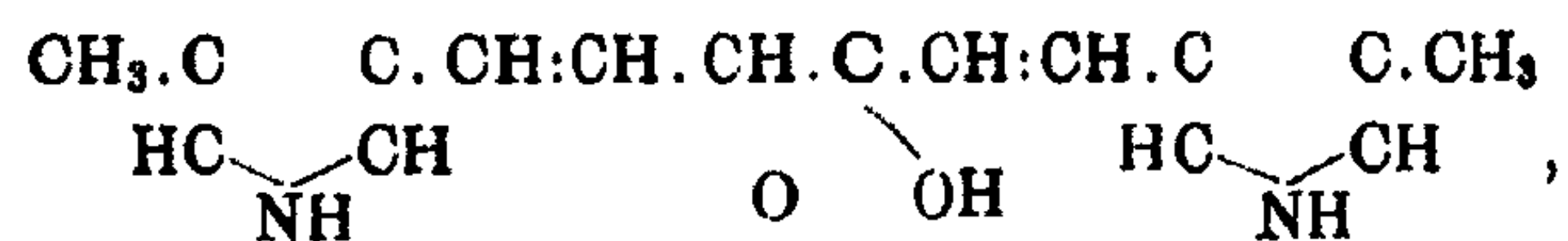
und



Wir wollen jedoch bei der augenblicklich noch mangelhaften Kenntniss der Spaltungsproducte, die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass die Porphyrine nicht von einem Butylpyrrol, sondern von einem Methylpyrrol abzuleiten sind. Für die Präexistenz des Methylpyrrols spricht der Umstand, dass diese Farbstoffe aller Wahrscheinlichkeit nach aus einem der Spaltungsproducte des Eiweisses — der chromogenen Gruppe desselben — gebildet werden. Das Indol, das Skatol und die Skatol-essigsäure hat der Eine von uns als Spaltungsproducte des Eiweisses

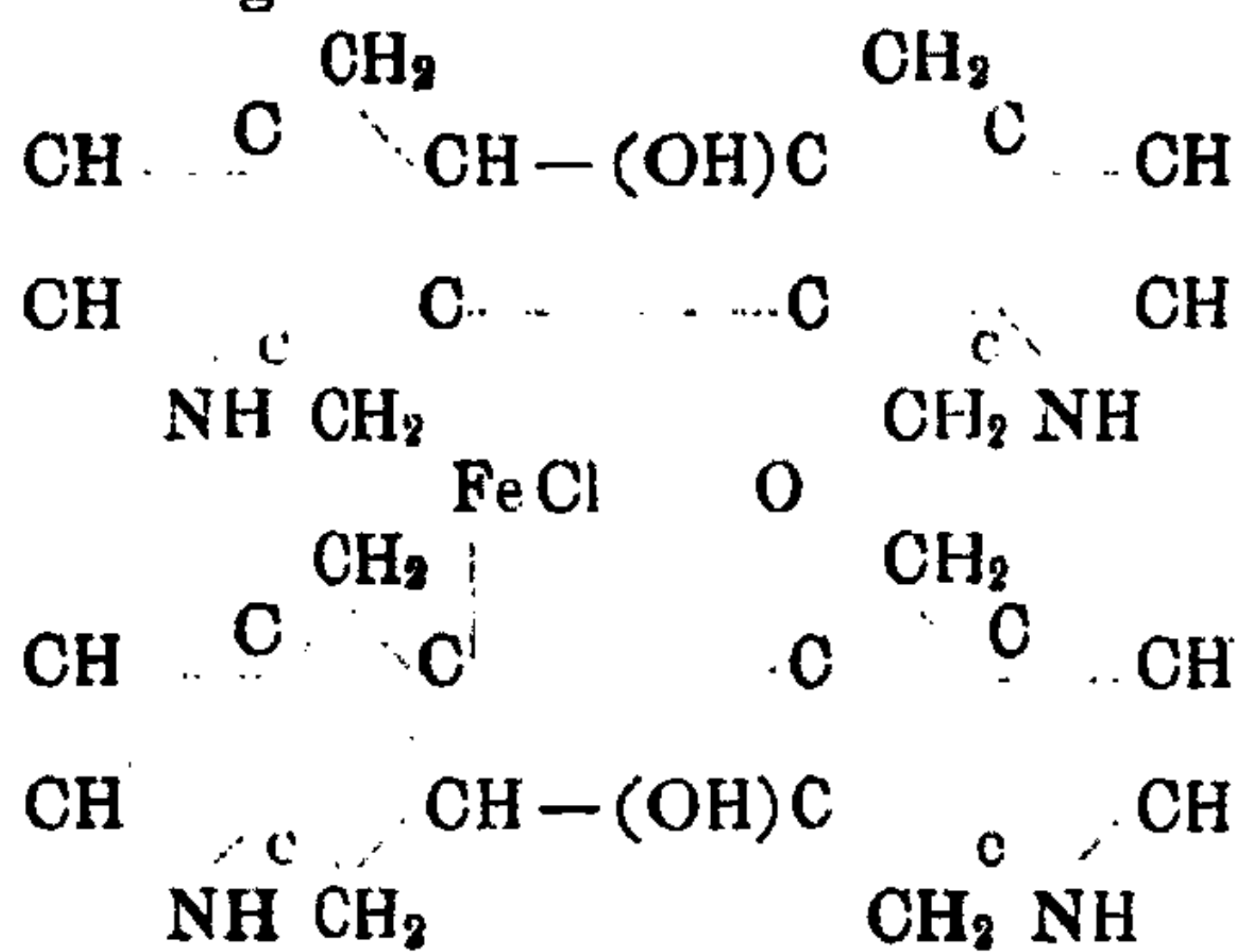
¹⁾ l. c. 215.

aufgefunden und auf die genetische Beziehung des Blutfarbstoffs, des Gallenfarbstoffs und der thierischen Melanine zu einander und zum Indol hingewiesen¹⁾. Nehmen wir z. B. für das Mesoporphyrin folgende Strukturformel an:

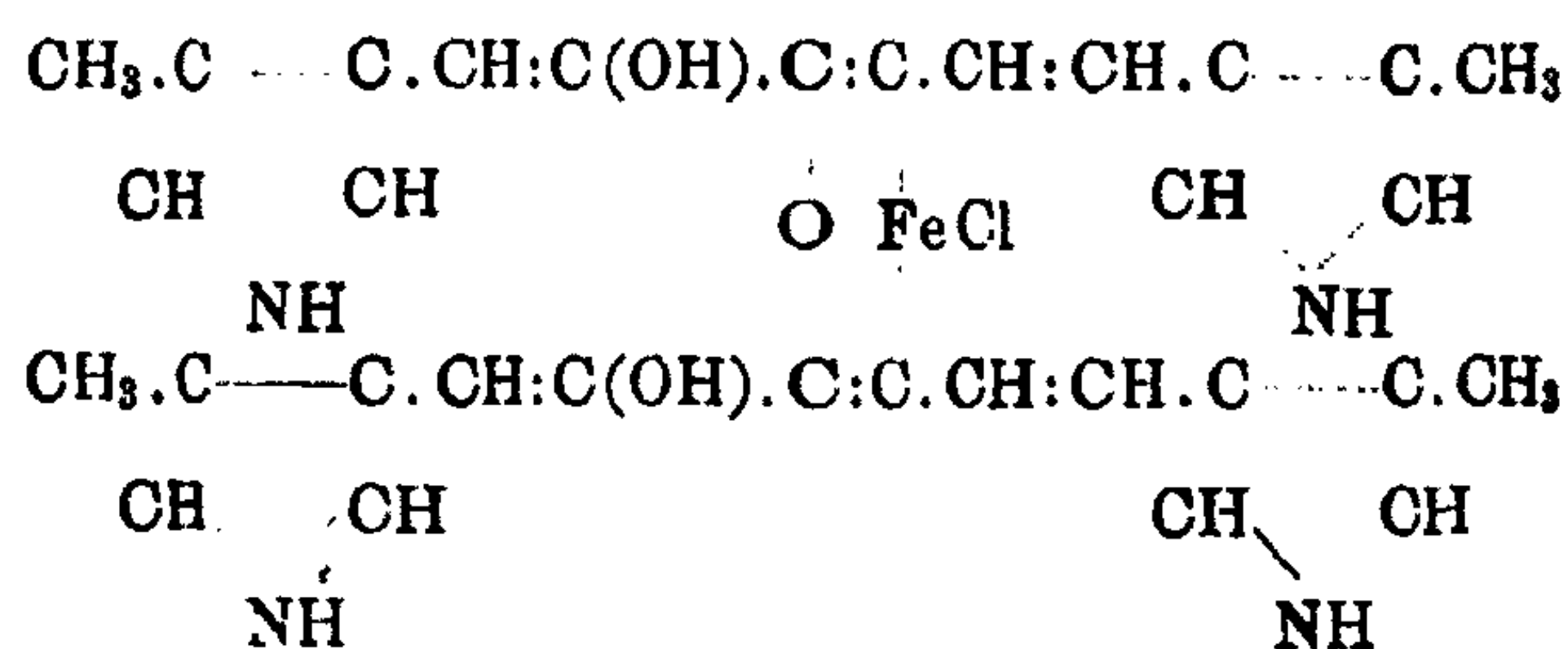


so kann daraus durch Abspaltung einer Pyrrolgruppe und Ringschluss die Entstehung des Skatols oder der Skatolessigsäure leicht abgeleitet werden. Es ist auch denkbar, dass die Porphyrine aus je einem Molekül Butylpyrrol und Methylpropylpyrrol zusammengesetzt sind. Dass hier zahlreiche isomere Verbindungen zu erwarten sind, beweist schon die Isomerie des Bilirubins und des Hämatoporphyrins.

Das Hämin wird durch Bromwasserstoff im Eisessig unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Eisen glatt in zwei Hämatoporphyrinmoleküle gespalten. Sehr wahrscheinlich werden also die beiden Porphyrinmoleküle im Hämin durch das Eisen zusammengehalten. Von den drei Sauerstoffen des Hämins hat keiner die Eigenschaften eines Aldehyd- oder Keton-Sauerstoffs; nachgewiesenermaassen sind aber zwei Sauerstoffe darin als Hydroxyle enthalten. Je nachdem wir das Hämpyrrol als Butyl- oder Methylpropyl-Pyrrol betrachten, könnte das Hämin folgende Struktur haben:



oder



¹⁾ Diese Berichte 28, 567 [1895].
Berichte d. D. chem. Gesellschaft. Jahrg. XXXIV.

Aus den Elementaranalysen haben wir seinerzeit für das Hämin die empirische Formel $C_{32}H_{31}O_3N_4ClFe$ abgeleitet. Die eben aufgestellten Structurformeln des Hämins enthalten ein Wasserstoffatom mehr. Bei dem hohen Molekulargewicht dieses Farbstoffs liegt der Unterschied im plus oder minus von einem Wasserstoffatom ganz innerhalb der analytischen Fehlergrenzen. Dass das Hämin kein salzsaures Salz des Hämatins ist, wurde schon früher von uns gezeigt. Allem Anscheine nach ist das Chlor mit dem Eisen verbunden, und beim Auflösen des Hämins in Alkalien, wobei es in Hämatin übergeht, wird das Chlor durch Hydroxyl ersetzt. Es ist noch die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass das Eisen nicht zwei Kohlenstoff-, sondern zwei Stickstoff-Atome der beiden Porphyrinmoleküle verbindet. Im Acethämin ist es jedenfalls auch ein Imidwasserstoff, der durch Acetyl ersetzt ist.

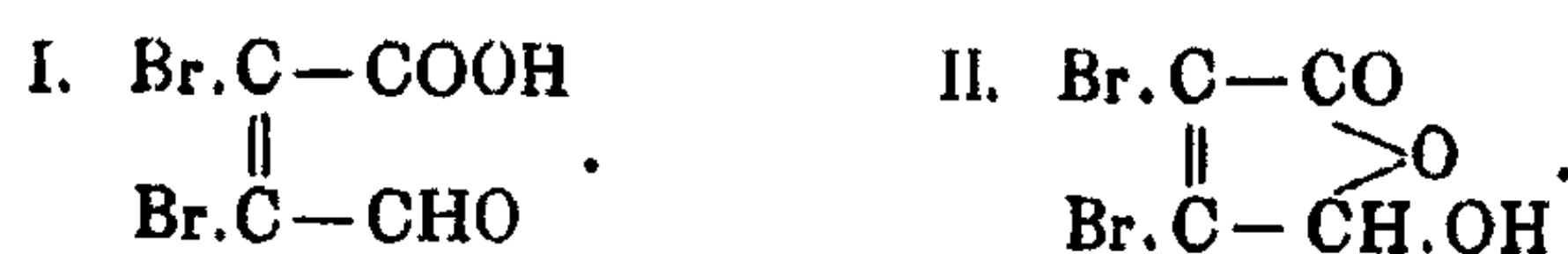
In unserer letzten Publication ¹⁾ haben wir darauf hingewiesen, wie leicht das Hämoporphyrin unter Wasseraustritt anhydridische, complexere Moleküle bildet. Durch die Abspaltung des Hämpyrrols als ihrer Muttersubstanz wird die Aufklärung ihrer Constitution wesentlich erleichtert. Wir zweifeln auch nicht daran, dass das Phylloporphyrin, mit Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid in Eisessig behandelt, Hämpyrrol geben wird. Unsere nächste Aufgabe wird sein, die Einwirkung dieser Reagentien auf das Bilirubin, die thierischen Melanine und in erster Linie auf das Proteinochromogen resp. sein Brom- oder Chlor-Substitutionsproduct zu untersuchen.

154. A. Bistrzycki und C. Herbst:

Ueber einige aliphatische γ - und aromatische α -Aldehydsäuren.

(Eingegangen am 27. März 1901.)

Als die am leichtesten zugängliche aliphatische γ -Aldehydsäure ist die Mucobromsäure zu bezeichnen, wenn man dieselbe als nach der von Hill und Stevens ²⁾ aufgestellten Formel I constituirt betrachtet:



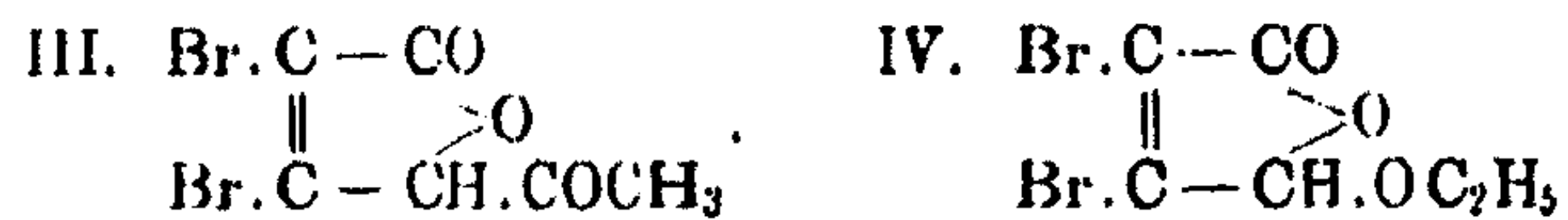
Indessen sind namentlich in neuerer Zeit Bedenken gegen diese Formel erhoben und ihr die Formel II von Anschütz ³⁾ entgegen-

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 30, 481 [1900].

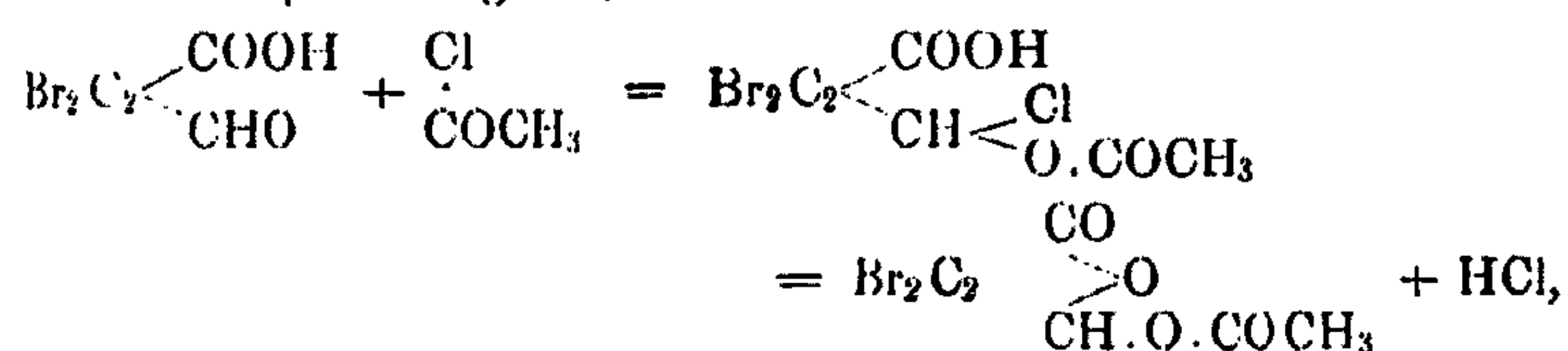
²⁾ Diese Berichte 17, Ref. 487 [1884].

³⁾ Ann. d. Chem. 239, 177 [1887].

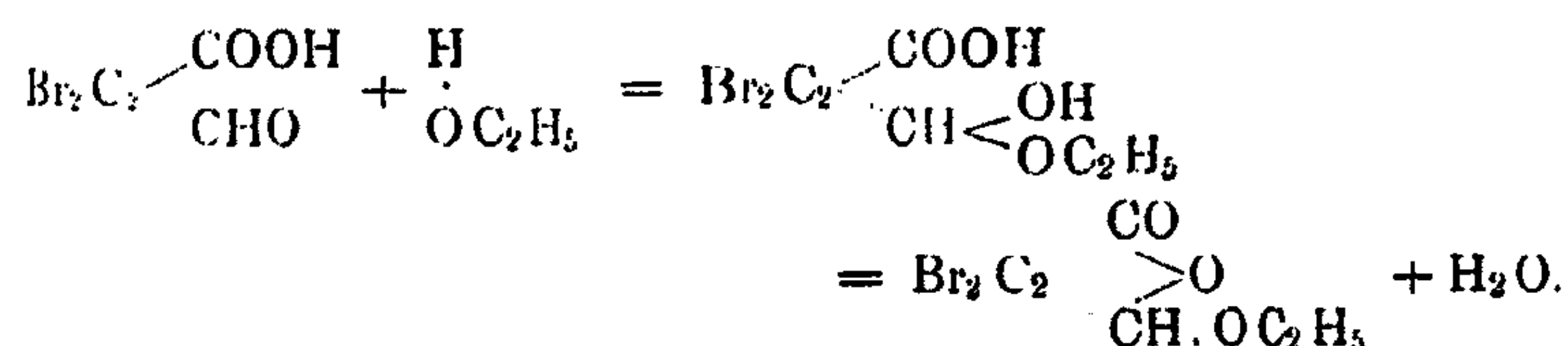
gestellt worden; sogar Hill selbst hat sich neuerdings — gemeinsam mit Cornelison¹⁾ und Dunlap²⁾ — zu Gunsten der letzteren ausgesprochen. Es ist nämlich beobachtet worden, dass die Mucobromsäure eine Reihe von Derivaten liefert, die höchst wahrscheinlich³⁾ den Lactonring der Formel II enthalten, z. B. ein Acetylproduct (III), einen Aethylester (IV) u. a.



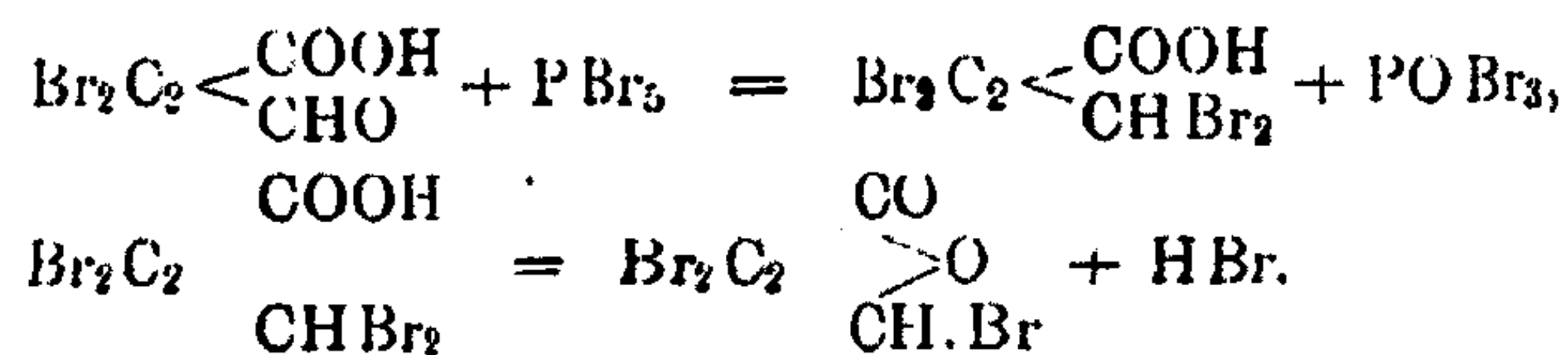
Allein wir glauben, dass sich die Entstehung dieser lactonartigen Derivate aus der Mucobromsäure auch unter Zugrundelegung der Formel I ganz ungezwungen erklären lässt, wenn man die wohlbegründete Annahme macht, dass die in Betracht kommenden Reagentien mit der Aldehydgruppe primär Additionsproducte liefern, die erst in secundärer Reaction, unter Bethheiligung der Carboxylgruppe und Abspaltung von Wasser, Salzsäure oder ähnlichen Verbindungen, in Lactonkörper übergehen; z. B.:



und



Aehnlich lässt sich auch die Bildung des lactonartigen Mucobromylbromids deuten:



Es ist ja bekannt, dass die Aldehydgruppe Alkohole³⁾, Säurechloride⁴⁾, Säureanhydride⁵⁾ u. s. w. additionell aufzunehmen vermag.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1894, I, 859 und 953.

²⁾ Chem. Centralblatt 1897, II, 571.

³⁾ z. B. Bildung von Chloralalkoholat.

⁴⁾ V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch, S. 395, Anm. 3.

⁵⁾ Geuther, Ann. d. Chem. 106, 249 [1859].

Für die Anwesenheit einer Aldehydgruppe in der Mucobromsäure spricht die Reaction der Letzteren mit Hydroxylamin¹⁾, fuchsin-schwefliger Säure²⁾, Anilin³⁾, Phenylhydrazin und Hydrazin⁴⁾.

Die vorliegende Arbeit bezweckt, die Mucobromsäure und die von ihr abgeleitete Mucophenoxybromsäure⁵⁾, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CHO} \end{matrix}$, in ihrem Verhalten gegen Aldehydreagentien weiter zu prüfen und ferner diese Säuren in einigen anderen Reactionen mit den analog gebauten, aromatischen o-Aldehydsäuren zu vergleichen.

Mucobromsäure-Phenylhydrazon, $\begin{matrix} \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

Wie Bistrzycki und Simonis⁶⁾ gezeigt haben, wirkt Phenylhydrazin in heisser, alkoholischer Lösung auf Mucobromsäure derart ein, dass neben der zu erwartenden Hydrazonsäure zugleich deren inneres Anhydrid, das Phenyldibrompyridazon, $\begin{matrix} \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \end{matrix}$

entsteht. Die Hydrazonsäure lässt sich unter diesen Bedingungen nicht rein erhalten; dagegen gelingt ihre Isolirung leicht, wenn man zu einer kalten, wässrigen Lösung von 1 g Mucobromsäure und 0.41 g krystallisirter Soda langsam 0.55 g salzsaures Phenylhydrazin, gleichfalls in Wasser gelöst, hinzugiebt, den erhaltenen gelben Niederschlag in schwach erwärmtem, starkem Alkohol löst und allmählich warmes Wasser zusetzt. Die Säure krystallisirt in Form gelber Nadelchen, die sich bei 105–106° unter Schwärzung zersetzen; sie werden von kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung sofort aufgenommen und sind in der Kälte löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, beim Erhitzen auch in Benzol, sehr wenig löslich dagegen in heissem Ligroin.

0.1797 g Sbst.: 0.2277 g CO₂, 0.0404 g H₂O.

C₁₀H₅O₂N₂Br₂. Ber. C 34.48, H 2.29.

Gef. » 34.55, » 2.49.

Mucophenoxybromsäure-Phenylhydrazon,

$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$

$\begin{matrix} \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} : \text{N} \end{matrix}$

1.5 g mucophenoxybromsaures Kalium giebt mit 0.5 g salzsaurem Phenylhydrazin in kalter, wässriger Lösung einen flockigen Nieder-

¹⁾ Hill und Cornelison, Chem. Centralblatt 1894, I, 954; vgl. auch diese Berichte 32, 536 [1899].

²⁾ Pinner, diese Berichte 28, 1886 [1895].

³⁾ C. Liebermann, diese Berichte 30, 694 [1897]; Simonis, ebenda 34, 509 [1901].

⁴⁾ Bistrzycki und Simonis, diese Berichte 32, 534 [1899].

⁵⁾ Hill und Stevens, diese Berichte 17, Ref. 486 [1884].

⁶⁾ Diese Berichte 32, 534 [1899].

schlag, der aus wässrigem Alkohol in Form tiefgelber, mikroskopischer Nadelchen krystallisirt. Sie schmelzen bei 157° unter Zersetzung und sind schon in der Kälte löslich in Alkohol und Aceton, sowie in heissem Eisessig, fast unlöslich in Benzol.

0.1874 g Sbst.: 0.3668 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.2048 g Sbst.: 14.8 cem N (10°, 710 mm). — 0.1758 g Sbst.: 0.0918 g AgBr.

C₁₆H₁₃O₃N₂Br. Ber. C 53.18, H 3.60, N 7.75, Br 22.16.
Gef. » 53.38, » 3.74, » 7.89, » 22.21.

Dass bei der Einwirkung des Phenylhydrazins die Carboxylgruppe der Mucophenoxybromsäure unverändert geblieben ist, folgt aus der Löslichkeit des Productes in kalter, verdünnter Sodalösung. Ausbeute fast quantitativ.

Phenyl-phenoxy-brom-pyridazon, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O.C.CO.N.C}_6\text{H}_5 \\ \text{Br.C.CH:N} \end{array}$

Die vorstehende Hydrazonsäure lässt sich leicht in ein inneres Anhydrid verwandeln, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid kocht. Versetzt man die dabei erhaltene und abgekühlte Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag ab, der, aus Alkohol unkrystallisirt, schwach gelbe, feine Nadelchen vom Schmp. 115° bildet. Die Verbindung ist in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, ein wenig selbst in Ligroin.

0.1596 g Sbst.: 0.3272 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 0.1064 g AgBr.

C₁₆H₁₁O₂N₂Br. Ber. C 55.97, H 3.20, Br 23.32.
Gef. » 55.89, » 3.34, » 23.42.

Die Unlöslichkeit der Substanz in kalter, verdünnter Sodalösung rechtfertigt die oben gegebene Constitutionsformel, nach welcher der Körper als ein Pyridazonderivat¹⁾ erscheint.

Mucophenoxybromsäure-Semicarbazon,

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{O.C.COOH} \\ \text{Br.C.CH:N.NH.CO.NH}_2 \end{array}$

wurde aus mucophenoxybromsaurem Kalium (3 Theilen) und Semicarbazidchlorhydrat (1 Theil) in kalter, wässriger Lösung mit quantitativer Ausbeute erhalten. Das röthlich-gelbe Rohproduct krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, meist zu Aggregaten vereinigten Nadelchen, die sich bei 195° zersetzen. Es ist in siedendem Chloroform, Aceton, Benzol fast unlöslich, schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in heissem Eisessig. Auch von kalter, verdünnter Sodalösung wird die Verbindung aufgenommen und durch Zusatz von Salzsäure aus dieser Lösung unverändert ausgeschieden.

¹⁾ Vgl. Bistrzycki und Simonis, diese Berichte 32, 535 [1899].

0.1656 g Sbst.: 0.2446 g CO₂, 0.0486 g H₂O. — 0.1732 g Sbst.: 21.6 ccm N (16°, 710 mm). — 0.2030 g Sbst.: 0.1166 g AgBr.

C₁₁H₁₀O₄N₃Br. Ber. C 40.24, H 3.04, N 13.46, Br 24.39.
Gef. » 40.22, » 3.26, » 13.60, » 24.43.

Mucobromsäure-Semicarbazon, $\begin{array}{l} \text{Br.C.COOH} \\ \text{Br.C.CH:N.NH.CO.NH}_2 \end{array}$

Vereinigt man äquimolekulare, kalte, wässrige Lösungen von Mucobromsäure (2 g) und krystallisirter Soda (1.1 g) mit einer eben-
solchen Lösung von (0.86 g) Semicarbazidchlorhydrat, so entsteht ein
gelblich-weisser Niederschlag (1.5 g), der nach einigem Stehen aus
heissem absolutem Alkohol krystallisirt wird. Farblose, mikroskopi-
sche Prismen vom Schmp. 215°, nahezu unlöslich in den üblichen
Lösungsmitteln, ausser in Alkohol und Eisessig, in welchen sie in der
Hitze schwer löslich sind.

0.1992 g Sbst.: 25 ccm N (25°, 709 mm). — 0.2000 g Sbst.: 0.2390 g AgBr.

C₅H₅O₃N₃Br₂. Ber. N 13.33, Br 50.79.
Gef. » 13.27, » 50.85.

Die Verbindung ist in kalter Natriumbicarbonatlösung glatt lös-
lich. Die Mucobromsäure (und ebenso die Mucophenoxybromsäure)
hat also auch in diesem Falle als wahrer Aldehyd mit dem Semi-
carbazid¹⁾ reagirt, ohne dass eine Lactonisirung eingetreten ist. Um
den Einwurf auszuschliessen, dass die Mucobromsäure möglicherweise
erst bei der Einwirkung der Sodalösung oder der in Freiheit gesetzten
Semicarbazidbasis aus der Lactonform in die Säure umgelagert worden
sei, wurde der Versuch wiederholt, indem eine ganz schwach erwärmte
Lösung von Mucobromsäure in sehr verdünntem Alkohol mit einer
wässrigen Lösung von Semicarbazidacetat (aus dem Chlorhydrat und
Natriumacetat) versetzt wurde. Auch hier fiel sofort das obige Semi-
carbazon aus.

Dibrompyridazon, $\begin{array}{l} \text{Br.C.CO.NH} \\ \text{Br.C.CH:N} \end{array}$

Krystallisirt man dieses Semicarbazon nicht aus absolutem Alko-
hol, sondern aus Eisessig um, so erhält man Krystallnadeln vom
Schmp. 218°, die sich in Sodalösung merklich schwerer als das Semi-
carbazon lösen.

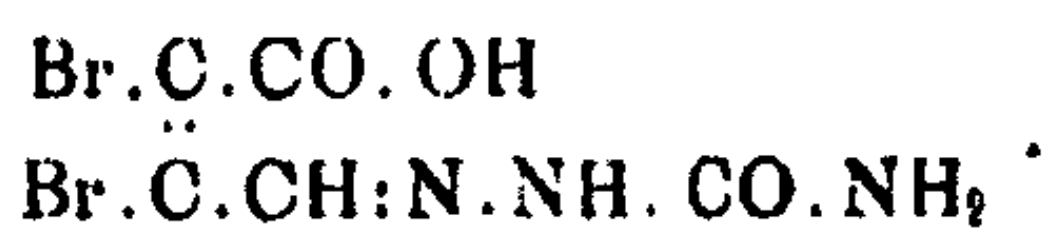
0.2064 g Sbst.: 21.4 ccm N (17°, 704 mm). — 0.2082 g Sbst.: 0.3082 g
AgBr.

C₄H₂ON₂Br₂. Ber. N 11.02, Br 62.99.
Gef. » 11.13, » 62.97.

Die Analysenzahlen, sowie das Verhalten des Körpers charakte-
risiren ihn als Dibrompyridazon. Die Identität mit dem bereits be-

¹⁾ Thiele und Stange, Ann. d. Chem. 283, 1 [1894].

kannten Dibrompyridazon von Bistrzycki und Simonis¹⁾ wurde durch directen Vergleich beider Präparate festgestellt. Die Entstehung des Dibrompyridazons aus dem Semicarbazon ist aus folgendem Schema ersichtlich:



Die analoge Reaction beim Opiansäuresemicarbazon hat Liebermann²⁾ bereits beobachtet. Da die Untersuchung zum Dibrompyridazon geführt hatte, wurde zur Vervollständigung der Kenntniss desselben versucht, es zu alkyliren oder acyliren. Leider blieben alle dahin zielenden, vielfach variirten Bemühungen erfolglos. Deshalb wurde versucht, ein Benzoyldibrompyridazon indirect zu erhalten.



wird durch Zusammengiessen und Kochen absolut-alkoholischer Lösungen von 2 Theilen Mucobromsäure und 1 Theil Benzhydrazid erhalten. Der beim Erkalten ausgeschiedene Niederschlag krystallisirt aus wässrigem Alkohol in feinen, verfilzten Nadelchen. Zersetzungspunkt 140–141°. Leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol oder Eisessig, sehr schwer löslich in Benzol; wird schon von kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung aufgenommen.

0.1896 g Sbst.: 0.2442 g CO₂, 0.0410 g H₂O. — 0.1852 g Sbst.: 12.9 ccm N (16°, 712 mm). — 0.2172 g Sbst.: 0.2174 g Ag Br.

C₁₁H₉O₃N₂Br₂. Ber. C 35.10, H 2.12, N 7.44, Br 42.55.
Gef. » 53.13, » 2.40, » 7.62, » 42.59.



Kocht man das obige Benzhydrazon einige Minuten lang mit Phosphoroxychlorid und fügt nach dem Erkalten der Lösung unter guter Kühlung vorsichtig Wasser hinzu, so scheidet sich ein fester Niederschlag aus. Aus absolutem Alkohol krystallisirt er in fast farblosen, mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten Prismen, die sich bei 187° zersetzen. Sie sind sehr leicht löslich in kaltem Aceton, weniger in warmem Alkohol, Eisessig oder Chloroform, schwer löslich in siedendem Benzol.

¹⁾ Diese Berichte 32, 535 [1899]. Auch das Dibrompyridazon aus Mucobromsäure und Hydrazinacetat schmilzt bei 218°, nicht, wie früher angegeben wurde, bei 224°.

²⁾ Diese Berichte 29, 178 [1896].

0.1196 g Sbst.: 0.1614 g CO₂, 0.0194 g H₂O. — 0.1830 g Sbst.: 0.1928 g AgBr.

C₁₁H₈O₂N₂Br₂. Ber. C 86.87, H 1.67, Br 44.69.
Gef. » 86.81, » 1.80, » 44.83.

Da die Substanz in wässriger Soda unlöslich ist, rechtfertigt sich die obige Constitutionsformel. Versuche, durch Entbenzoylirung des Körpers zum Dibrompyridazon zu gelangen, verliefen negativ.

Mucophenoxybromsäure-Benzhydrazon,

C₆H₅O.C.COOH

Br.C.CH:N.NH.CO.C₆H₅,

lässt sich ganz analog dem vorhergehenden Benzhydrazon darstellen. Es krystallisirt aus Aceton in mikroskopischen, flachen Prismen, die bei 146° unter Zersetzung schmelzen. In den üblichen Lösungsmitteln, ausser in Aceton und Chloroform, sind sie fast unlöslich, in verdünnter, kalter Natriumbicarbonatlösung löslich.

0.1992 g Sbst.: 0.3330 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.2078 g Sbst. 0.1010 g AgBr.

C₁₇H₁₃O₄N₂Br. Ber. C 52.44, H 3.34, Br 20.56.
Gef. » 52.42, » 2.74, » 20.68.

Die intramolekulare Anhydrisirung dieses Benzhydrazons zu einem Pyridazonderivat liess sich trotz Anwendung verschiedener wasserentziehender Mittel nicht durchführen.

Opiansäure-Benzhydrazon,

(6) CH₃O > C₆H₂ < COOH (1)
(5) CH₃O > C₆H₂ < CH:N.NH.CO.C₆H₅ (2)

Da es nicht gelungen war, das Benzoyldibrompyridazon zu entbenzoyliren, wurde versucht, ob es denn nicht möglich sei, ein analog gebautes Benzoylopiazon herzustellen und dieses dann durch Abspaltung der Benzoylgruppe in Opiazon selbst überzuführen.

Absolut-alkoholische Lösungen von 3 Theilen Opiansäure und 2 Theilen Benzhydrazid wurden einige Minuten gekocht und der beim Erkalten ausgeschiedene körnige Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, mikroskopische, kurze Kryställchen, die bei 227° unter Zersetzung schmelzen; schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin. Von verdünnter, kalter Sodalösung werden sie leicht aufgenommen.

0.1694 g Sbst.: 0.3862 g CO₂, 0.0790 g H₂O. — 0.1962 g Sbst.: 15.9 ccm N (15°, 710 mm).

C₁₇H₁₄O₅N₂. Ber. C 62.19, H 4.87, N 8.59.
Gef. » 62.18, » 5.06, » 8.77.

Erwärmt man dieses Benzhydrazon behufs Ueberführung in Benzoylopiazon mit Phosphoroxchlorid und fügt nachher Wasser

hinzu, so fällt zwar ein Niederschlag aus (Nadeln vom Schmp. 242°, aus Alkohol), allein in so geringer Menge, dass sie nicht einmal zur Analyse, geschweige denn zur Entbenzoylirung hinreichte.

Phthalaldehydsäure-Benzhydrazon,



wurde analog dem eben beschriebenen Benzhydrazon hergestellt. Es krystallisirt aus absolutem Alkohol, in welchem es sehr schwer löslich ist, beim langsamen Erkalten in farblosen, mikroskopischen, kurzen Prismen oder Täfelchen, beim schnellen Abkühlen in mikroskopischen, federartig angeordneten Nadeln. Sie schmelzen nach vorhergehendem Erweichen bei 189° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Benzol, ziemlich in reinem Eisessig, leicht in verdünnter, kalter Sodalösung löslich.

0.1988 g Subst.: 0.4780 g CO₂, 0.0832 g H₂O.

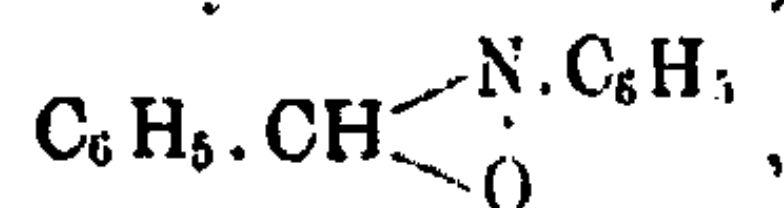
C₁₅H₁₂O₃N₂. Ber. C 67.16, H 4.47.

Gef. » 67.27, » 4.77.

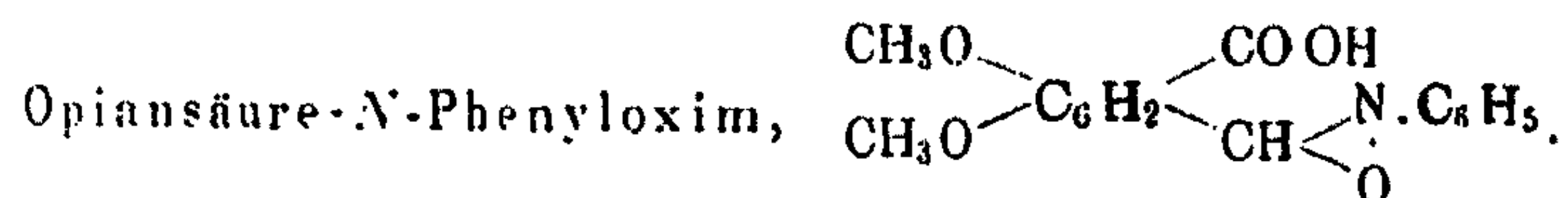
Leider gelang es auch hier nicht, eine intramolekulare Wasserabspaltung herbeizuführen.

Es wurde nun versucht, die von Bamberger¹⁾ zuerst beschriebene Reaction zwischen Phenylhydroxylamin und Aldehyden auf die Aldehydsäuren zu übertragen, um festzustellen, ob Letztere hierbei als Aldehyde oder ähnlich den Mineralsäuren²⁾ reagiren würden.

Im ersteren Falle war die Bildung von *N*-phenylirten Oximen zu erwarten, die dem *N*-Phenyl-Benzaldoxim³⁾,



analog wären, im letzteren Falle war eine Umlagerung des Phenylhydroxylamins zu *p*-Aminophenol wahrscheinlich.



Die Lösungen gleichmolekularer Mengen von Opiansäure (1 g) und Phenylhydroxylamin (0.5 g) in absolutem Alkohol wurden vereinigt und einige Male aufgekocht. Beim Erkalten des Gemisches scheidet sich ein Product ab, das, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, farblose, flache Nadelchen bildet. Schmp. 174°. Zerfliesslich

¹⁾ Diese Berichte 27, 1556 [1894]; vgl. auch Wohl, ebenda S. 1484.

²⁾ Diese Berichte 27, 1549 und 1552 [1894].

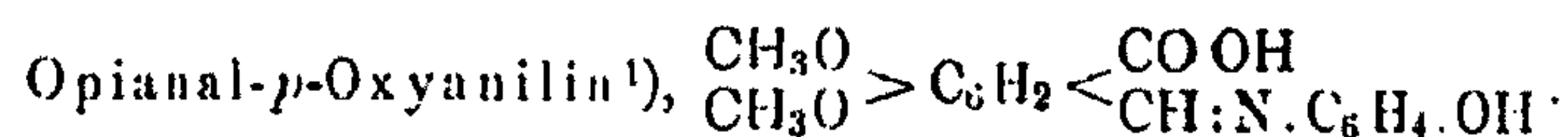
³⁾ Bezeichnung nach Beckmann, diese Berichte 27, 1957 [1894].

in Aceton, schon in der Kälte löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

0.1750 g Sbst.: 0.4098 g CO₂, 0.0818 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 701 mm).

C₁₅H₁₅O₅N. Ber. C 63.78, H 4.98, N 4.65.
Gef. » 63.86, » 5.19, » 4.48.

Da die Verbindung von kalter, verdünnter Sodalösung leicht gelöst und aus dieser Lösung durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure unverändert wieder ausgefällt wird, ist die Carboxylgruppe der Opiansäure augenscheinlich intact geblieben. Es kann also nur die Aldehydgruppe reagiert haben; deshalb ist der Verbindung in Analogie mit dem Product aus Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin die in der Ueberschrift gegebene Constitutionsformel zu ertheilen. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass das Phenylhydroxylamin nicht etwa zu *p*-Aminophenol umgelagert worden sei und als solches reagiert habe. Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung experimentell zu prüfen, haben wir fertiges *p*-Aminophenol mit Opiansäure zur Reaction gebracht.



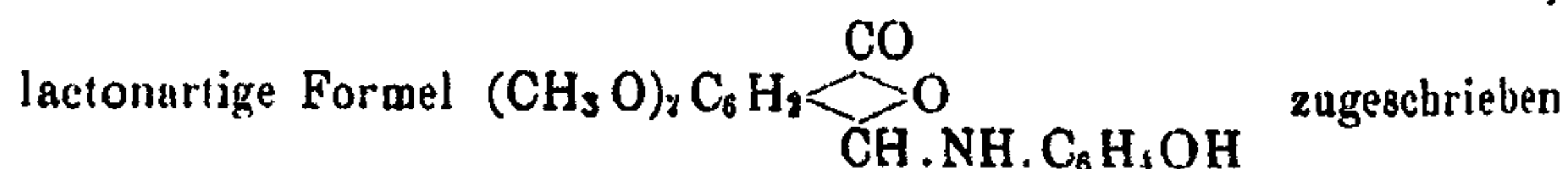
Kocht man eine wässrig-alkoholische Lösung von 2 Th. Opiansäure und 1 Th. *p*-Aminophenol einige Augenblicke und lässt sie dann erkalten, so fällt ein Niederschlag aus, der aus absolutem Alkohol unkrystallisierbar ist.

Die so erhaltenen glänzenden, mikroskopischen Täfelchen schmelzen bei 223° und sind schwer löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Aceton, Benzol, Ligroin. Sie sind also von dem vorstehenden Phenyloxim durchaus verschieden, jedoch, wie die Analyse zeigt, damit isomer.

0.1610 g Sbst.: 0.3762 g CO₂, 0.0740 g H₂O.

C₁₆H₁₅O₅N. Ber. C 63.78, H 4.98;
Gef. » 63.77, » 5.10.

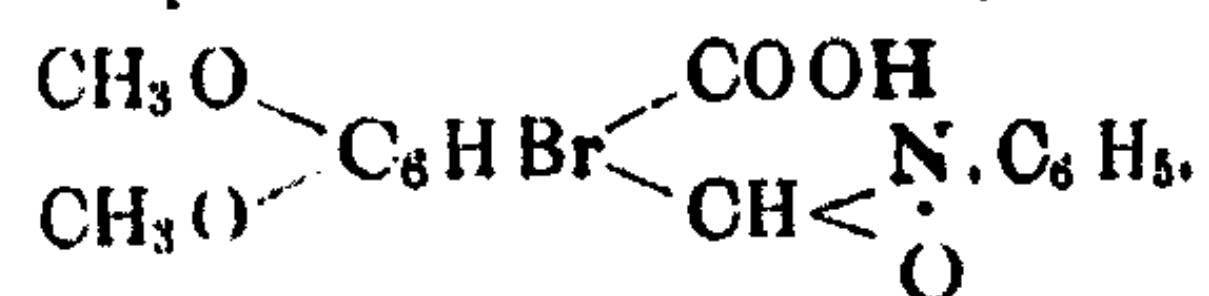
Da der Körper in kalter, verdünnter Sodalösung momentan löslich ist, also Säurenatur besitzt, so muss ihm die oben gegebene Constitutionsformel und nicht etwa die auch in Betracht zu ziehende²⁾



werden.

¹⁾ Die Benennung Opianal für den Rest $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} > \text{C}_6\text{H}_2 < \begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH:} \end{array}$ ist analog der Bezeichnung Benzal für den Rest C₆H₅.CH: gewählt.

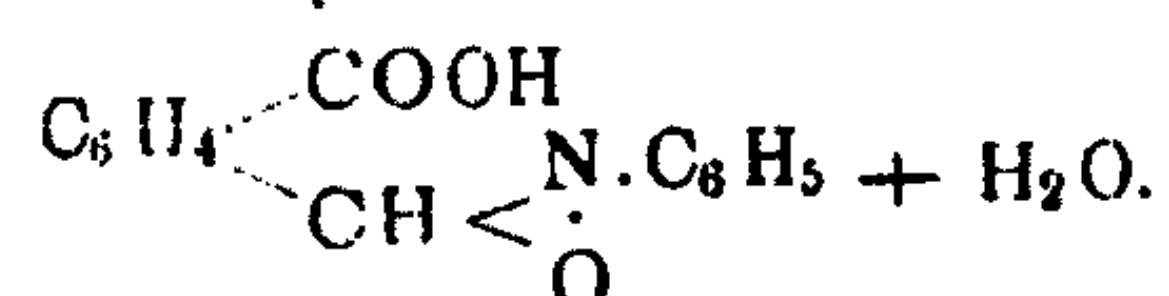
²⁾ C. Liebermann, diese Berichte 29, 175 ff. [1896].

Bromopiansäure-*N*-Phenyloxim.

Die Bromopiansäure reagiert auf Phenylhydroxylamin unter den gleichen Bedingungen wie die Opiansäure, jedoch viel träger. Das Reaktionsgemisch muss 3–4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht werden. Glänzende Prismen aus absolutem Alkohol. Die Verbindung ist löslich in kaltem Aceton, warmem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroin; sie besitzt Säurecharakter.

0.2018 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.0408 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 0.0952 g AgBr.

C₁₆H₁₁O₅NBr. Ber. C 50.52, H 3.68, Br 21.05.
Gef. » 50.41, » 3.84, » 21.10.

Phtalaldehydsäure-*N*-Phenyloxim.

Die Phtalaldehydsäure (1 g) reagiert mit Phenylhydroxylamin (0.72 g) in alkoholischer Lösung unter denselben Bedingungen wie die Opiansäure. Das erkaltete Reaktionsgemisch scheidet beim Zusatz von Wasser Krystalle ab, die in Alkohol und Eisessig in der Kälte löslich, in Benzol und Ligroin fast unlöslich sind. Aus wässrigem Alkohol krystallisiert das Product in Form farbloser, millimeterlanger Nadelchen, die, bei 80° getrocknet, den Zersetzungspunkt 125° besitzen und sich gleich der vorhergehenden Verbindung in SodaLösung lösen.

0.1500 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.2017 g Sbst.: 11 cem N (14°, 709 mm).

C₁₄H₁₁O₃N. Ber. C 69.70, H 4.56, N 5.80.
Gef. » 69.71, » 4.81, » 5.97.

Trocknet man die Nadelchen nicht bei 80°, sondern nur im Exsiccator, so lassen sie bei der Analyse einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser erkennen. Es muss dahingestellt bleiben, ob dasselbe als Krystallwasser zu betrachten ist oder der Verbindung constitutiv angehört.

0.1936 g Sbst.: 0.4598 g CO₂, 0.0904 g H₂O.

C₁₄H₁₁O₃N + H₂O. Ber. C 64.86, H 5.01.
Gef. » 64.77, » 5.18.

Die Mucobromsäure und die Mucophenoxybromsäure, wie auch ihre Natriumsalze, reagiren gleichfalls auf Phenylhydroxylamin; doch

liess sich die Natur der entstehenden, theilweise öligen Producte nicht aufklären.

Nicht erfolgreicher waren Versuche, die γ -Aldehydsäuren mit aromatischen *o*-Diaminen zu condensiren¹⁾, indem sich die hierbei erhaltenen, roth gefärbten Körper nicht näher definiren liessen. Dagegen reagirt die Mucobromsäure auf Aethylendiamin in übersichtlicherer Art.

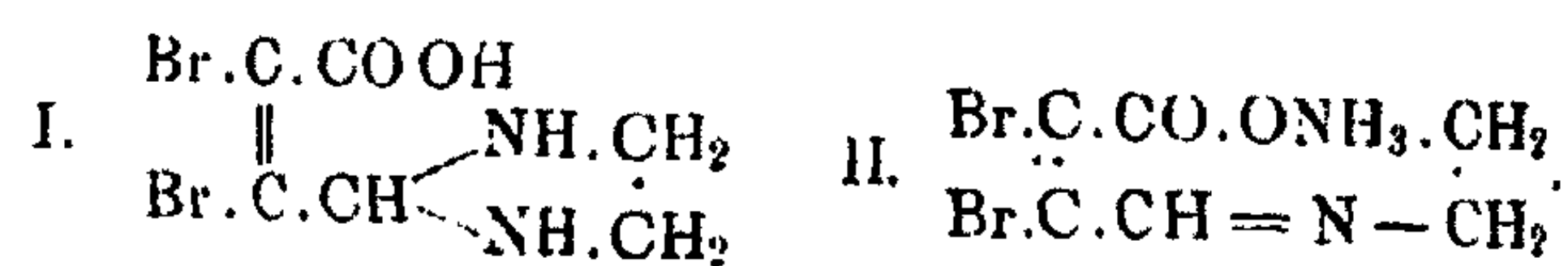
Mucobromsäure-Aethylendiamin, $C_8H_8O_2N_2Br_2$.

Tröpfelt man in eine absolut-alkoholische Lösung von 2.58 g Mucobromsäure (1 Mol.) 0.5 g Aethylendiaminhydrat (1 Mol.), so scheidet sich ein dicker, gelber Niederschlag ab, der aus mikroskopischen Krystallen besteht, welche sich bei 117° zersetzen. Da dieselben in keinem der in Betracht kommenden Lösungsmittel löslich sind und an der Luft bald verharzen, so wurden sie nach gutem Auswaschen mit Alkohol sofort im Vacuum, dann bei 80° getrocknet und direct analysirt.

0.1476 g Sbst.: 0.1294 g CO_2 , 0.0382 g H_2O . — 0.2000 g Sbst.: 17 ccm N (17° , 708 mm). — 0.2170 g Sbst.: 0.2690 g AgBr.

$C_8H_8O_2N_2Br_2$. Ber. C 24.00, H 2.66, N 9.03, Br 53.33.
Gef. » 23.90, » 2.87, » 9.21, » 53.23.

Mit Rücksicht auf die Löslichkeit der Verbindung in kalter, verdünnter Sodalösung ist es wahrscheinlich, dass sie eine der beiden folgenden Formeln besitzt:



Mucobromsäureamid anhydrid, $\begin{array}{c} \text{Br.C.CO} \\ \text{Br.C.CH} \end{array} \text{N} (?)$.

Löst man Mucobromsäureamid²⁾ in sehr gelinde erwärmter, concentrirter Schwefelsäure, lässt erkalten und setzt unter guter Kühlung allmählich Wasser hinzu, so scheidet sich — leider in sehr mangelhafter Ausbeute — ein etwas bräunlicher Niederschlag ab, der in absolutem Alkohol, Eisessig, Aceton schon in der Kälte leicht löslich, in den anderen üblichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist. Er krystallisirt aus Eisessig in Form fast farbloser, mikroskopischer Nadelchen, die bei 153° schmelzen. Von verdünnter Sodalösung werden sie nicht aufgenommen.

0.2392 g Sbst.: 0.1738 g CO_2 , 0.0102 g H_2O . — 0.2238 g Sbst.: 12 ccm N (16° , 719 mm).

¹⁾ Bistrzycki, diese Berichte 23, 1042 [1890]; 24, 627 [1891].

²⁾ Jackson und Hill, Chem. Centralblatt 1894 I, 859.

C_4HONBr_2 . Ber. C 20.08, H 0.41, N 5.85.
Gef. » 19.82, » 0.80, » 5.93.

Der Analyse zufolge scheint das Product durch einfache intramolekulare Wasserabspaltung aus dem Amid entstanden zu sein. Eine Dimerisirung, wie sie bei den Producten aus Phthalaldehydsäure und Ammoniak¹⁾, bezw. aus Brom- oder Nitro-Opiansäureamid²⁾ beobachtet worden ist, scheint hier nicht eingetreten zu sein.

Immerhin ist es erwünscht, die oben gegebene Constitutionsformel, die einen Isopyrrolring enthält, durch weitere Versuche zu prüfen.

Die *o*-Aldehydsäuren bilden bekanntlich zwei Reihen von Estern³⁾. Da von der Mucobromsäure nur eine Art von Estern bekannt ist, und zwar höchst wahrscheinlich diejenige mit lactonartiger Structur (vergl. die Einleitung), haben wir versucht, aus mucobromsaurem Silber und Aethyljodid einen normalen Ester herzustellen. Der in sehr geringer Ausbeute erhaltene Körper (Schmp. 85°) erwies sich aber bei der Analyse nicht als der erwartete Ester.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

155. H. Thoms und R. Beckstroem: Ueber die Bestandtheile des Calmusöles.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. März 1901.)

In No. 24 der Pharmazeutischen Zeitung vom 23. März 1901 veröffentlichten aus dem Laboratorium von Heine & Co. in Leipzig v. Soden und Rojahn eine Arbeit über einen krystallinischen Bestandtheil des Calmusöles. Sie gewannen denselben aus den höchst-siedenden Antheilen eines galizischen Calmusöles. Auf Grund ihrer Analysen geben sie dem in glänzenden Blättchen vom Schmp. 165—166° krystallisirenden Körper die Formel $C_{15}H_{26}O_2$.

Wir sind bei der bereits vor längerer Zeit in Angriff genommenen Untersuchung von Calmusöl demselben Körper begegnet. Das betreffende Oel bestand aus einer uns von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig freundlichst zur Verfügung gestellten Fraction, deren specifisches Gewicht bei 20° 1.0254, bei 22° 1.0232 beträgt. Ihr optisches Drehungsvermögen ist bei 26° im 2 cm-Rohr = -0.68° .

¹⁾ Liebermann und Bistrzycki, diese Berichte 26, 536 [1893].

²⁾ Bistrzycki und Fink, diese Berichte 31, 930 [1898].

³⁾ Wegscheider, Monatsh. für Chem. 13, 262 [1892].

Bei gewöhnlichem Druck destillirt die Fraction in der Hauptmenge zwischen 272° und 340°. Die Elementaranalyse ergab:

0.1059 g Sbst.: 0.2947 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1832 g Sbst.: 0.5094 g CO₂, 0.1570 g H₂O.

Gef. C 75.89, 75.83; H 9.49, 9.52.

Bei der näheren Untersuchung dieser Calmusölfraction konnten wir neben freien Fettsäuren und Eugenol nach der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Fractionirung im Vacuum eine Anzahl sauerstoffhaltiger Körper isoliren, deren nähere Charakterisirung zur Zeit noch nicht abgeschlossen ist. Aus den höchst siedenden Antheilen schieden sich nach längerem Stehen Krystalle ab, die, auf einer Thonplatte abgesaugt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 166—167.5° zeigten, und deren Elementaranalyse auf die Formel C₁₅H₂₆O₂ stimmende Zahlen lieferte:

0.1156 g Sbst.: 0.3210 g CO₂, 0.1145 g H₂O. — 0.1606 g Sbst.: 0.4444 g CO₂, 0.1592 g H₂O.

C₁₅H₂₆O₂. Ber. C 75.63, H 10.92.

Gef. » 75.73, 75.47, » 11.00, 11.01.

Auch eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode mit dem Beckmann'schen Apparat in Eisessiglösung bestätigte diese Formel:

$$M = \frac{c \cdot p}{t} = \frac{39 \cdot 1.0408}{0.180} = 225.$$

C₁₅H₂₆O₂. Ber. 238.26.

Wir haben demnach denselben Körper und anscheinend in grösserer Menge in Händen als die HHrn. v. Soden und Rojahn. Mit der Charakterisirung dieser Verbindung sind wir zur Zeit beschäftigt.

Zu Folge einer Verständigung mit den HHrn. v. Soden und Rojahn haben uns diese das betreffende Arbeitsgebiet freundlichst überlassen.

Aus der Mutterlauge der Krystallisation konnten wir noch einen zweiten, bei 61° schmelzenden, gut krystallisirenden Körper in sehr reichlicher Menge gewinnen, der zufolge der Elementaranalyse, seiner Eigenschaften und der aus ihm dargestellten Derivate sich als identisch mit Asaron erwies:

0.1435 g Sbst.: 0.3648 g CO₂, 0.1013 g H₂O. — 0.1323 g Sbst.: 0.3353 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₃. Ber. C 69.23, H 7.69.

Gef. » 69.33, 69.12, » 7.84, 7.84.

Das Asaron ist bisher nur im Haselwurzöl (*Asarum europaeum*) und im Maticoöl (*Piper angustifolium*) aufgefunden worden.

Des weiteren glauben wir aussprechen zu dürfen, dass das Asaron des Calmusöles in Beziehung zu einem sehr angenehm riechenden

Körper stehen muss, der durch Ausschütteln der Calmusölfraction mit Natriumbisulfit, Zerlegen der Verbindung mit Natriumcarbonat und Ausschütteln mit Aether nach dem Abdampfen desselben in Form eines farblosen, bald gelb werdenden Oeles erhalten wurde. Zweifellos ist dieser Körper an dem charakteristischen Calmusöl-Geruch in vorwiegender Weise betheiligt. Wir konnten den Körper in analysenreiner Form bisher nicht erhalten. Hingegen beobachteten wir, dass beim Aufbewahren der Verbindung der Geruch allmählich verschwand unter gleichzeitiger Krystallbildung. Die Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmp. 114° und alle Eigenschaften des Asarylaldehyds. Das Oxim des Körpers schmelz bei 137° und lieferte bei der Analyse auf das Asaryloxim stimmende Werthe:

0.0527 g Sbst.: 0.1085 g CO_2 , 0.0298 g H_2O .
 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 56.87, H 6.16.
 Gef. » 56.15, » 6.28.

Wir glauben demnach zu der Annahme berechtigt zu sein, dass ein genetischer Zusammenhang zwischen dem mit Sicherheit nachgewiesenen Asaron des Calmusöles und dem eigenthümlichen Riechkörper desselben besteht. Wir sind mit Versuchen beschäftigt, diesen Zusammenhang aufzuklären.

156. H. Thoms und M. Wentzel:
 Ueber die Basen der Mandragorawurzel.

[Mittl. aus d. Pharmazeutisch-Chemischen Laboratorium d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. April 1901.)

In einer, in diesen Berichten¹⁾ erschienenen früheren Mittheilung hatten wir festgestellt, dass das von Felix B. Ahrens²⁾ aus der Mandragorawurzel isolirte Alkaloïd, dem er den Namen Mandragorin gab, kein einheitlicher Körper ist, sondern der Hauptsache nach aus Hyoseyamin, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$, besteht. Letzteres hatten wir durch Krystallform, Schmelzpunkt und Zusammensetzung seines Goldchloriddoppelsalzes, durch den Schmelzpunkt der aus dem Goldchloriddoppelsalze abgeschiedenen freien Base, durch die Ueberführung derselben in Atropin und durch das polarimetrische Verhalten des schwefelsauren Salzes identificirt.

Bei der mit Goldchlorid bewirkten fractionirten Fällung der salzsauren Lösung des durch Aetherextraction erhaltenen Alkaloïdge-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2031 ff [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 251, 312 [1889] und diese Berichte 22, 2159 [1889].

misches hatten wir noch einen zweiten Körper beobachtet, welcher in seiner Form von dem Hyoscyamingoldchlorid abwich. Atropingoldchlorid vom Schmp. 138° hatten wir bei der fractionirten Fällung nicht isoliren können.

Das fragliche Goldchloriddoppelsalz wurde in derben Krystallen hauptsächlich in der vierten Fraction aufgefunden. Sein Schmelzpunkt lag anfänglich bei 198° und konnte schliesslich nach häufigem Umkrystallisiren auf 205° hinaufgerückt werden, sodass ein Zweifel entstand, ob in ihm das Hyoscingoldchlorid Ladenburg's, das Atropingoldchlorid Hesse's oder das Skopolamingoldchlorid Schmidt's vorlag.

Neuerdings haben wir aus einer grösseren Menge Mandragorawurzel auf folgende Weise das fragliche Nebenalkaloïd des Hyoscyamins isolirt.

Die zerkleinerte Wurzel wurde mit weinsaurem Alkohol und Wasser erschöpft, die vereinten Flüssigkeiten im Vacuum bei geringer Wärme zum Extract eingeengt. Die wässrige Lösung des so erhaltenen Extractes wurde mit Petroläther und dann mit Aether ausgeschüttelt. In Letzteren ging der von E. Schmidt¹⁾ als β -Methylaesculetin identificirte Körper (die sogen. Chrysatropasäure Kunz-Kranse's²⁾) über.

Hierauf versetzten wir gemäss einer von E. Schmidt³⁾ bei der Isolirung von Skopolamin angewendeten Methode, mit doppelt kohlen-saurem Natrium im Ueberschuss, um so durch Aetherextraction möglichst die ihrer Natur nach schwächere Nebenbase von dem stärker basischen Hyoscyamin zu trennen. Der nach dem Ausschütteln der Extractlösung verdunstete Aether hinterliess einen braunen, syrup-artigen Rückstand. Ein Theil desselben, in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure versetzt, lieferte eine trübe Flüssigkeit, welche sich durch Schütteln mit Chloroform klärte. Letzterem konnte durch Natronlauge noch eine kleine Menge Methylaesculetin entzogen werden, während der den eigenthümlichen Geruch bedingende Bestandtheil, über welchen später berichtet werden soll, im Chloroform verblieb.

Die vom Chloroform befreite, ziemlich verdünnte, salzsaure Alkaloïdlösung wurde mit Goldchlorid versetzt. Der ausgeschiedene gelbe Niederschlag lieferte nach dem Umkrystallisiren aus viel salzsaurem Wasser ein Golddoppelsalz in kammförmigen Krystallen, welches zerrieben und getrocknet bei 204° schmolz und 30.72 pCt. Au enthielt.

¹⁾ Arch. d. Pharm. 238, 437.

²⁾ Arch. d. Pharm. 1885, S. 723 und diese Berichte 31, 1189 [1898].

³⁾ Arch. d. Pharm. 236, 52.

0.1660 g Sbst.: 0,0510 g Au.

$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 30,66. Gef. Au 30,72.

Die Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

0,2377 g Sbst.: 0,2762 g CO_2 , 0,0753 g H_2O . — 0,2624 g Sbst.: 0,3077 g CO_2 , 0,0574 g H_2O .

$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. C 31,71, H 3,45.

$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. » 32,42, » 3,85.

Gef. » 31,69, 31,98, » 3,52, 3,73.

Bei der Concentration der Mutterlauge der Goldchloridfällung schieden sich erneut Krystalle von anderem Charakter ab. Dieses aus salzsäurehaltigem Wasser mehrfach umkrystallisirte Goldchlorid-doppelsalz schmolz bei 162° und ergab bei der Veraschung 31,55 Au.

0,0970 g Sbst.: 0,0306 g Au.

$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 31,34. Gef. Au 31,55.

$C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 30,66.

Der Körper ist daher zweifelsohne identisch mit Hyoscyamingold.

Der Ausfall dieser Analyse beweist, dass nach der vorgenommenen Trennungsmethode der Alkaloide aus weinsaurer Lösung mit Natriumbicarbonat nicht nur das Skopolaminsalz, sondern auch das des Hyoscyamins theilweise zerlegt war. Die von dem Einen von uns (Wentzel) früher gefundenen Analysenzahlen, aus welchen das Vorhandensein einer mit dem Ladenburg'schen Hyoscin identischen Base gefolgert werden konnte, müssen daher auf ein Gemisch von Hyoscyamin und Skopolamin bezogen werden.

Wir haben eine völlige Trennung des zuerst ausgeschüttelten Basengemisches neuerdings dadurch bewerkstelligt, dass wir dieses, mit Mineralsäure genau neutralisirt, mit Natriumbicarbonat zerlegten und mit Aether ausschüttelten. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens konnten wir eine Base erhalten, deren bromwasserstoffsäures Salz alle Eigenschaften des von E. Schmidt beschriebenen Skopolamins zeigte.

Beweis: 1. Optisches Verhalten des bromwasserstoffsäuren Salzes: Eine 4,456-procentige wässrige Lösung zeigte bei 15° im 2-dm-Rohre bei einem specifischen Gewichte von 1,0147 g eine Linksdrehung von $\alpha = -2,33^\circ$; danach berechnet sich

$$[\alpha]_D^{15} = -25,76^\circ.$$

Der von O. Hesse ¹⁾ angegebene Werth für Hyoscinhydrobromid ist $-25,7^\circ$ und der von Schmidt-Partheil ²⁾ für Skopolaminhydrobromid angegebene $-25,71^\circ$.

2. Die Analysen des wasserfreien Hydrobromids ergaben folgende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte 29, 1775 [1896]. ²⁾ Arch. d. Pharm. 1892, 217.

0.2034 g Sbst.: 0.3939 g CO₂, 0.1054 g H₂O. — 0.2526 g Sbst.: 0.4892 g CO₂, 0.1346 g H₂O.

C₁₇H₂₁NO₁.HBr. Ber. C 53.10, H 5.78.

Gef. » 52.81, 52.82, » 5.81, 5.97.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass die Annahme des Vorhandenseins eines Ladenburg'schen Hyoscins von der Formel, C₁₇H₂₃NO₃, in der Mandragorawurzel sich nicht bestätigen liess.

Hr. O. Hesse ist, wie er uns unlängst mittheilte, bei der Untersuchung der Mandragoralkaloide zu dem gleichen Resultat gelangt wie wir.

Ueber eine in der Mandragorawurzel ausser Hyoscyamin und Skopolamin vorkommende dritte Base, welche der Piperidinreihe angehört, werden wir demnächst an dieser Stelle berichten.

157. C. Liebermann: Ueber Eupitton und Pittakall.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor nunmehr 25 Jahren habe ich¹⁾ aus einer von Grätzel aus Holztheer dargestellten und mir übergebenen, sehr rohen und harzigen Farbsubstanz einen orangerothern Farbstoff, den sie in kleiner Menge enthielt, in reinem Zustand isolirt, und zugleich nachgewiesen, dass derselbe die Grundlage des damals gänzlich wieder verloren gegangenen und seiner Natur nach unbekanntem Pittakalls v. Reichenbach's²⁾ insofern darstellt, als Letzteres nichts Anderes ist als ein oder mehrere Metallsalze meines säureartigen Farbstoffs, dem ich, um an diese Beziehungen zu erinnern, den Namen Eupitton gab. Die Analysen meines Farbstoffs habe ich damals zwar angegeben, aber ohne daraus, im Hinblick auf die beabsichtigte weitere Untersuchung, eine Formel zu berechnen.

Meine damalige Untersuchung kam aber bald dadurch zum Stillstand, dass A. W. Hofmann bei seinen schönen Arbeiten über die hochsiedenden Bestandtheile des Buchentheerkreosots³⁾ auf synthetischem Wege zu meinem Farbstoff gelangte, den er durch die sehr charakteristischen Eigenschaften, die Analyse und den directen Vergleich mit meinem Eupitton identificirte. Hofmann konnte aus seiner Synthese auch die Constitution des Eupittons ableiten, welches er als eine sechsfach methoxylirte Rosolsäure⁴⁾ erkannte. Er hat

¹⁾ Diese Berichte 9, 334 [1876]; s. a. diese Berichte 11, 1104 [1878].

²⁾ Schweigger-Seidel, Journal für Chem. u. Physik 68, 1 [1833].

³⁾ Diese Berichte 11, 329 u. 1455 [1878]; und 12, 1371 u. 2216 [1879].

⁴⁾ Wohl dieser Bezeichnung wegen hat Hofmann den von mir gewählten Namen Eupitton in Eupittonsäure umgeändert, welche Benennung

dann noch eine Anzahl Abkömmlinge des Eupittons, namentlich das interessante, zugehörige, sechsfach methoxylirte Rosanilin dargestellt. Meiner Erklärung der Beziehungen zwischen Eupitton und Pittakall schliesst sich Hofmann zwar an, aber mit dem Zusatze: »obwohl eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften dieser Salze mit den von Reichenbach dem Pittakall beigelegten einige Zweifel in dieser Hinsicht vielleicht nicht völlig ausschliesst.«

Wahrscheinlich bezieht sich dieser Zweifel Hofmann's auf das Zinn- und Thonerde-Salz, welche man nach Reichenbach's Angaben nicht ganz leicht erhält. Ich hatte mich aber schon damals überzeugt, dass man die Zinnverbindung aus den Eupittonalkalisalzen erhält, wenn man nur genügend wenig Zinnsalz zusetzt, und dass auch das Thonerdesalz aus Eupittonnatrium bei Anwendung basischer Thonerdesalze fällt, wenn auch in so feiner Vertheilung, dass man den Niederschlag nur schwer erkennt und er sogar theilweise durch das Filter geht. Uebrigens scheint Hofmann in der im folgenden Jahre erschienenen¹⁾ Fortsetzung seiner Arbeit seinen Zweifel selbst fallen gelassen zu haben, da er vom Eupitton als »Pittakallsäure« und von seiner Darstellung desselben als Darstellung des Pittakalls spricht.

Mir selbst aber hatten sich im Laufe der Jahre in Folge von Hofmann's Constitutionsermittlung des Eupittons andere Bedenken aufgedrängt, die sich auf die Angaben Reichenbach's bezüglich der Färbereigenschaften des Pittakalls gegenüber den beim Eupitton bei Annahme dieser Constitution zu erwartenden bezogen, welche mir eine gelegentliche Wiederaufnahme der Arbeiten über Eupitton erwünscht erscheinen liessen. Denn in der Zwischenzeit hatten Arbeiten von v. Kostanecki und mir an den Oxyanthrachinonen, sowie weitere Arbeiten von v. Kostanecki zu der Erkenntnis geführt, dass ganz allgemein bei Phenolfarbstoffen die »Alizarinstellung« (Orthostellung) zweier Hydroxyle zum Anfärben oxydischer Beizen in der üblichen Beizfärberei der vegetabilischen Fasern erforderlich ist²⁾. Eine derartige Hydroxylstellung enthält nun nach Hofmann's Formel das Eupitton ebenso wenig wie etwa das Aurin. Nun giebt aber Reichenbach an, dass Pittakall sich mittels essigsaurer Thonerde

seitdem in der Literatur meist benutzt wird. Ich halte diese Aenderung nicht für zweckmässig, da Eupitton nicht mehr und nicht weniger eine Säure ist als Aurin, Alizarin und zahllose, nicht als Säuren bezeichnete Phenolfarbstoffe, und ich werde daher weiterhin den älteren und kürzeren Namen Eupitton beibehalten.

¹⁾ Diese Berichte 12, 1378 [1879].

²⁾ Eine theoretische Entwicklung, warum gerade die *o*-Stellung der Hydroxyle zum Hervorbringen echter Färbungen in der Färberei oxydischer Beizen erforderlich ist, habe ich gegeben diese Berichte 20, 1574 [1893].

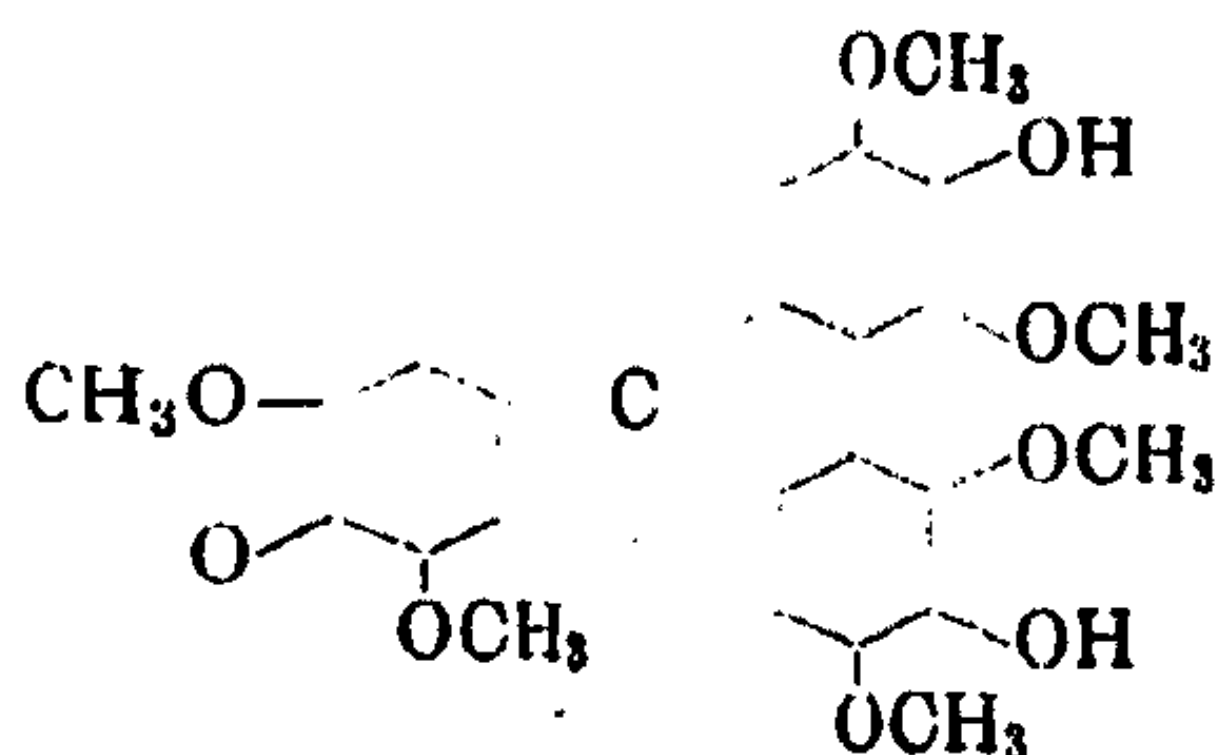
und Zinnsalz auf Leinen und Baumwolle recht gut befestigen lasse, und er fährt sogar mit Bezug hierauf fort: »Hierin lässt es einen technischen Werth durchblicken, der für Europa, das keinen Indigo erzeugt, von unberechenbarer Wichtigkeit werden kann.«

Diese Eigenschaft hatte ich früher nur flüchtig und mit zweifelhaftem Erfolge nachgeprüft, ohne aber diesem Umstande eine grössere Wichtigkeit beizumessen. Auch Hofmann hat in dieser Hinsicht keine Angaben gemacht. Jetzt hatte die Frage nach dem Färbeverhalten eine neue Bedeutung gewonnen. Ich war daher freudig überrascht, auf der letztjährigen Pariser Ausstellung in der Abtheilung der deutschen Farbenfabriken einem schönen Präparat von Eupitton zu begegnen. Dem ausstellenden »Verein für chemische Industrie in Mainz« bin ich zu grossem Danke verpflichtet, dass er mir auf meine Bitte mit grösster Liebenswürdigkeit ca. 100 g Eupitton und Eupittonnatrium zur Verfügung stellte, mit denen die folgende Untersuchung ausgeführt worden ist. Dieselbe hat schliesslich die volle Aufklärung der anfangs unvereinbar scheinenden Angaben und Thatsachen gebracht. In dem zweiten Theile der Arbeit ist dann noch eine Reihe interessanter Abkömmlinge des Eupittons beschrieben.

Die beiden, von dem Verein für chemische Industrie mir übergebenen Präparate erwiesen sich als vollkommen rein und mit meinen früheren Verbindungen, welche noch im Original vorlagen, identisch. Uebrigens ist das Eupitton durch seine zahlreichen charakteristischen Reactionen leicht identificirbar und mit keiner anderen Verbindung zu verwechseln. Die wichtigsten Kennzeichen sind: Lösung des orangerothen Eupittons in Alkalien mit rein blauer Farbe, Krystallisation der Alkalisalze bei Alkaliüberschuss in dunkel metallglänzenden Nadeln, (unübertrefflicher violetter Metallglanz beim Abdampfen der Lösungen der Alkali- und anderer Salze; Fällung des Eupittons aus seiner Alkalisalzlösung in voluminösen, dunkelbraunen, amorphen Flocken, die sich nach einigen Tagen auf dem Filter freiwillig in compacte, mit blossen Auge erkennbare, orangerothe Nadeln verwandeln, die beim Erhitzen schneller entstehen; Lösung des Eupittons in concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll fuchsinrother Farbe, die beim Erhitzen plötzlich in reines Blau umschlägt; Lösen des gefüllten Eupittons durch überschüssige starke Salzsäure mit rother Farbe und viele andere. Ich führe diese Eigenschaften, von denen einige auch von Reichenbach für sein Pittakall angegeben werden, hier nochmals an, um zu zeigen, dass die Identificirung leicht ist. Die Beschreibung Reichenbach's genügt zur Identificirung vollkommen, wenn man sich nur stets gegenwärtig hält, dass sein Pittakall nicht, wie Reichenbach annimmt, eine indifferente Verbindung nach Art des Indigos, sondern ein Salz einer säureartigen Verbindung, des

Eupittons, ist. An einer Identität des Pittakalls mit Eupittonsalzen bleibt danach für mich auch jetzt jeder Zweifel ausgeschlossen.

Was die Färberei anbetrifft, so ergaben meine Versuche, dass Eupitton, entsprechend seiner von Hofmann und später von Tiemann¹⁾ noch weiter begründeten Formel:



die gewöhnlichen oxydischen Beizen auf Baumwolle nicht anfärbt und daher kein »Beizfarbstoff« ist. Da aber Reichenbach seine Färbereiangaben vom Pittakall, also einem Salz des Eupittons, gemacht hat, so wurden noch analoge Färbeversuche mit Eupittonnatrium angestellt, obwohl man sonst die oxydischen Beizen nicht durch Kochen mit den Salzen der Beizfarbstoffe, sondern nur mit diesen selbst zu färben pflegt. Aber auch hier färbten die für solche Zwecke allgemein benutzten Beizprobenstreifen und selbst türkischroth- sowie zinngelbeizter Stoff nicht in gewöhnlicher Weise an²⁾. Um ganz sicher zu gehen, bat ich Hrn. Professor E. Nölting, in der Chemieschule in Mülhausen im Elsass, die sich eingehend mit Färberei befasst, Versuche mit meinem Material anstellen zu lassen, und ich bin Hrn. Prof. Nölting für das freundliche Eingehen auf meine Bitte zu bestem Danke verpflichtet. Auch von ihm wurde festgestellt, dass weder Eupitton noch sein Natriumsalz Beizfarbstoffe seien. Sie zögen zwar schwach auf einige Oxyde, wie Wismuth-, Blei- und Thor-Oxyd, doch widerständen diese Färbungen selbst kaltem Seifen nicht. Beim toxischen Aufdruck von Eupitton und Zinnchlorid erhält man ein gelbes Muster, welches beim vorsichtigen Passiren durch Ammoniak violett wird.

Thierische Fasern, Seide und Wolle, färben mit und ohne Zinn- oder Thonerde-Beize orange an. Hier konnte ich eine schöne Violetblaufärbung durch nachträgliches vorsichtiges Einlegen in kaltes Kalkwasser erzielen.

Wie sind nun aber Reichenbach's Färbereiangaben zu erklären, die doch unmöglich ganz unbegründet sein können? Nach manchen vergeblichen Versuchen fand ich, dass es gelingt, mit essig-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2023 [1893].

²⁾ In meinen Notizen vom Jahre 1876 finde ich übrigens eine Bemerkung, wonach ich damals eine zinngelbeizte Baumwolle mit alkalischer Eupittonlösung blau färben konnte.

saurer Thonerde stark (für tiefes Alizarinroth) gebeizten Kattun, den man dann noch durch Ammoniak nimmt, um ihm jede Spur Säure zu benehmen, in nicht zu schwacher Eupittonnatriumlösung kräftig violettblau anzufärben. Eine eigentliche Beizfärberei ist dies nicht, denn die violette Farbe gehört nicht dem Thonerdesalz, sondern einem Alkali- (bezw. Thonerde-Alkali-)Salz an. Thonerde wirkt hier vielmehr nur günstig; denn unter Umständen, namentlich aus reichen Farbbädern, gelingt es, auch nicht gebeizten Kattun und ebenso Leinen zu färben. Auch der Kalkgehalt des Wassers spielt dabei eine Rolle. Das Färbebad bereitet man am besten so, dass man die Eupittonnatriumlösung erst kalt mit Essigsäure fällt, dann mit Ammoniak sehr stark übersättigt und siedend färbt. Der so gefärbte Stoff zeigt nun blauviolette Farbe, welche namentlich bei noch feuchtem Stoff im durchfallenden Lichte fast rein blau erscheint, beim Trocknen des Stoffes allerdings sehr zurückgeht und stumpf wird, immerhin aber von einem minder geübten Auge mit der Färbung durch Indigo verwechselt werden kann. Die Färbung verträgt Wasser und wenig laue Seife. Säuren verträgt sie nicht, sondern schlägt mit ihnen sofort in Gelb um; doch stellt eine kalte Kalkpassage die blauviolette Färbung wieder her.

Reichenbach giebt nun noch über seine allerdings »vorläufigen Versuche über Färberei« des Pittakalls an, dass die Färbung Licht, Wasser, Seife, Ammoniak, Urin und Wein ohne Anstand erträgt. Dies kann ich, wie aus Obigem hervorgeht, nur mit der Einschränkung sehr gemässigter Einwirkungen, und garnicht für auch nur schwach saure Weine, zugeben.

Beim Beginn dieser Arbeit war ich der Meinung, dass Reichenbach's Pittakall vielleicht einen sehr ähnlichen, theilweise entmethylirten Farbstoff beigemischt enthalten habe, der dann, auch der Theorie nach, Beizen hätte färben dürfen. Für diese Ansicht habe ich aber Anhaltspunkte nicht gefunden, da es mir nicht gelang, theilweise entmethylirtes Eupitton, sondern immer nur ganz entmethylirtes (siehe in der folgenden Abhandlung »Eupittonschwarz«) darzustellen, welches ganz andere Färbereigenschaften besitzt. Angesichts der oben geschilderten Färbeversuche bin ich jetzt aber der festen Ansicht, dass nun auch Reichenbach's Färbereiangaben seines Pittakalls vollständig aufgeklärt und im Einklang mit der Theorie der Beizfärbungen sind, wenn auch bezüglich des technischen Werthes und der Echtheit seines Farbstoffs die Phantasie Reichenbach einen Streich gespielt hat. Aber auch dies ist keineswegs erstaunlich, wenn man den Eindruck bedenkt, welchen ein künstlicher Farbstoff von den Eigenschaften des Pittakalls mit seinem herrlichsten Metallglanz fast ein Viertel Jahrhundert vor der Entdeckung der Anilinfarben auf den glücklichen Entdecker machen musste.

158. C. Liebermann und F. Wiedermann:
 Ueber Eupittonderivate.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Für Hofmann's Formel des Eupittons $C_{25}H_{26}O_9$ schien es immerhin wünschenswerth, noch einige weitere Anhaltspunkte zu gewinnen. Einen solchen ermöglicht die erst lange nach Hofmann's Eupittonarbeit aufgekommene Zeisel'sche Methode der Methoxylbestimmung. Hofmann definiert das Eupitton gemäss seiner Bildung aus den Dimethyläthern des Pyrogallols und des Methylpyrogallols als Hexamethoxylaurin; aber angesichts der höchst mangelhaften Ausbeute an Eupitton bei dieser Reaction war die Möglichkeit, dass während derselben ein Theil des Methyls austritt, nicht ganz von der Hand zu weisen, zumal ein ausgetretenes Methyl sich bei der Analyse wenig geltend machen würde. Dagegen würden hierdurch die theoretischen Speculationen über die Färberei (s. d. voranstehende Abhandlung) durchgreifend beeinflusst werden. Die Methylbestimmung nach Zeisel:

0.2947 g Sbst.: 0.8554 g AgS.

$C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$. Ber. CH_3 19.1. Gef. CH_3 18.6,

bestätigt aber die Hofmann'sche Formel vollständig.

Ein weiterer analytischer Anhaltspunkt für die Formel des Eupittons ergab sich noch aus der Untersuchung einer Art Salze des Eupittons, welche der Eine von uns schon in seiner ersten Arbeit¹⁾ mit folgenden Worten kurz angedeutet hatte: »Sehr merkwürdig ist das Verhalten des reinen orange Farbstoffs beim Befeuchten mit starken Mineralsäuren. Er wird dabei sofort tief dunkel und goldglänzend. Wahrscheinlich bildet sich dabei eine lose Verbindung mit Säure, ähnlich denen des Purpurogallins und Aurins.« Diese Salze, welche eine Anzahl auch von Reichenbach erwähnter Reactionen des Pittakalls, so die »morgenrothe« Färbung beim Versetzen der blauen Lösung des Pittakall mit überschüssiger Salzsäure, erklären, sind bisher nicht näher ins Auge gefasst worden.

Eupitton löst sich wie in concentrirter Schwefelsäure so in kalter rauchender Salzsäure mit fuchsinrother Farbe. Die letztere Verbindung mit Salzsäure ist aber in dieser wenig löslich und bleibt daher grösstentheils unlöslich, krystallinisch und goldglänzend, zurück. Durch Wasser wird sie in die Componenten zerlegt. Rein erhält man die Verbindung am besten so, dass man Eupitton mit alkoholischer Salzsäure fein anschlümmt und mit einem grossen Ueberschuss derselben 24 Stunden stehen lässt. Dann wird filtrirt und über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet.

¹⁾ Diese Berichte 9, 336 [1876].

Eine Art Molekulargewichts-Bestimmung sollte sich mittels dieser Verbindung durch Zerlegung mit Wasser und gleichzeitige Bestimmung des unlöslich zurückbleibenden Eupittons und der in Lösung gebenden Salzsäure bewerkstelligen lassen. Wir waren daher erstaunt, als wir an der im Exsiccator nach 24-stündigem Stehen scheinbar constant gewordenen Substanz nur 6.2 pCt. Chlor und 84.8 pCt. Eupitton also insgesamt nur 91 pCt. fanden. Es war also in dieser Verbindung noch etwas Anderes enthalten. Dies erwies sich dann als Alkohol, der am besten durch Verweilen der Substanz im Exsiccator — die Abgabe erfolgt sehr langsam, erst nach 11 Tagen ist völlige Gewichtskonstanz eingetreten —, herausgeschafft wird. Die Formel des alkoholhaltigen Salzes ist: $C_{73}H_{26}O_9.HCl + C_2H_6O$ wie folgende Bestimmungen zeigen.

0.3186 g krystallalkoholhaltig. Salz: 0.2660 g Eupitton und 0.0782 g AgCl.

$C_{75}H_{26}O_9.HCl.C_2H_6O$. Ber. Eupitton 85.1, Cl 6.43.
Gef. » 84.8, » 6.17.

Gewichtsabnahme ber. für 1 Mol. C_2H_6O 8.33. Gef. 8.65.

Alkoholfreies $C_{73}H_{26}O_9.HCl$. Ber. C 59.23, H 5.33.
Gef. » 59.49, » 5.86.

Im Exsiccator spaltet sich also aus dem Salz noch keine Salzsäure ab; als das Trocknen einer anderen Probe im Trockenschrank bei 60–70° vorgenommen wurde, wobei 6 Tage bis zur Gewichtskonstanz erforderlich waren, war doch schon etwas Salzsäure abgespalten, da in der übrigens sehr hygroskopischen Substanz anstatt

$C_{73}H_{26}O_9.HCl$. Ber. Eupitton 92.8, Cl 7.01.
Gef. » 93.3, » 5.25.

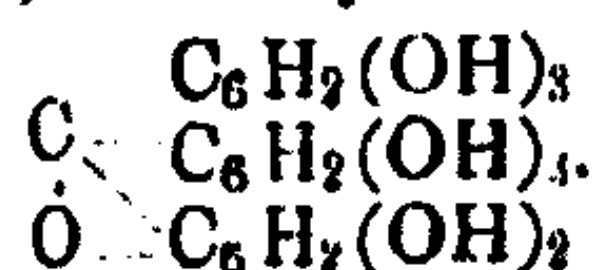
gefunden wurden.

Durch dieses Salz wird eine neue Analogie des Eupittons mit dem Aurin begründet, dessen salzsaures Salz auch mit Alkohol krystallisirt.

Nach obiger Bestätigung der Methylzahl durfte, da das Eupitton in keinem der drei Benzolkerne zwei Hydroxyle hat, dasselbe kein Beizenfarbstoff sein, was auch die vorstehende Abhandlung nachweist. Um so mehr musste es interessiren, die Verbindung ganz oder theilweise zu entmethyliren, da sich so Beizfarbstoffe ergeben mussten, deren Kenntniss aus mehrfachen Gründen erwünscht schien.

Die Beobachtung des Einen von uns (l. c.), dass die fuchsinrothe Lösung des Eupittons in concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen in königsblau übergeht, konnte sich möglicherweise dahin deuten lassen, dass Methylgruppen abgespalten wurden. Daher wurde diese Reaction weiter untersucht.

Eupittonschwarz, Noreupitton, Hexaoxyaurin,



Zweckmässig erhitzt man Eupitton (3 g) mit 100 ccm englischer Schwefelsäure im Kölbchen im Oelbade $\frac{1}{2}$ Stunde auf 110° , oder man rührt in 100 ccm Schwefelsäure, die man mit eingesenktem Thermometer auf 140° erhitzt hat, unter Entfernung der Wärmequelle die angegebene Menge Eupitton allmählig ein. Die Temperatur hält man noch etwa 5 Minuten auf 125° und lässt dann erkalten. Am besten richtet man sich bezüglich der Dauer nach dem Farbentou, der rein blau, ohne Beimischung von Roth (unverändertem Eupitton) oder Schwarz (überhitzte Substanz) sein soll. Die Masse lässt man in flacher Glasschale über Wasser bis zum nächsten Tage Wasser anziehen. Hierbei scheidet sich die Substanz dunkelmetallglänzend bis schwarz und pulvrig aus. Mit Wasser verdünnt und aufs Filter gebracht, ist sie zuerst unlöslich, bis der grösste Theil der Schwefelsäure ausgewaschen ist, dann beginnt sie, mit tiefbrauner Farbe in Lösung zu gehen. Uebrigens ist die Schwefelsäure recht schwer ganz zu entfernen. Man verfährt dazu statt tagelang auszuwaschen so, dass man die abfiltrirte Masse mit Wasser vom Filter spritzt, mit viel Wasser 24 Stunden stehen lässt, abfiltrirt und drei bis vier Mal so verfährt. Von der Abwesenheit aller Schwefelsäure kann man sich schliesslich so überzeugen, dass man eine Probe in heissem Wasser löst, die schwarze Lösung mit viel Salzsäure fällt, und das farblose Filtrat mit Chlorbaryum prüft. Das geschilderte Verhalten des Eupittonschwarz beruht darauf, dass es mit Mineralsäuren gleichfalls lose Salze bildet.

0.1748 g Sbst. : 0.3815 g CO_2 , 0.0630 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_9$. Ber. C 59.07, H 3.63.

Gef. » 59.52, » 4.00.

Die Zeisel'sche Methode zeigte, dass alle Methyle abgespalten sind, wodurch die obige Formel bestätigt wird.

Frisches Eupittonschwarz ist in siedendem Wasser und in heissem Alkohol leicht mit schön dunkelbrauner Farbe löslich, nach dem Eintrocknen wird es, da es dabei ausserordentlich zusammenschrumpft und hart wird, schwerer löslich. In den Alkalien löst es sich schmutzig violett, die Lösung ist sehr luftempfindlich. Beim Eindampfen seiner wässrigen oder alkoholischen Lösung erhält man das reine Eupittonschwarz als eine amorphe, fast glanzlose Masse; enthält es aber kleine Mengen Salzsäure oder Schwefelsäure, oder setzt man solche vor dem Abdampfen zu, so erscheint der Rückstand schön dunkelmetallglänzend. Die Verbindung mit Salzsäure erhält man am besten durch Zusatz von viel rauchender Salzsäure zur alkoholischen Eupittonschwarzlösung als tiefblauen Niederschlag. Ihre Formel ist in vollständiger

Uebereinstimmung mit der entsprechenden Eupittonverbindung:
 $C_{19}H_{14}O_9 \cdot HCl + C_2H_6O$.

0.1697 g (20 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknete) Sbst.: 0.1400 g Eupittonschwarz und 0.0490 g AgCl.

Ber. Eupitton 82.4, Cl 7.19.

Gef. » 82.5, » 7.56.

Eupittonschwarz ist ein ausgezeichneter Beizenfarbstoff. Er fällt die Beizen so momentan und heftig an, wie das nur bei sehr wenigen Farbstoffen, namentlich beim Blauholzfarbstoff, der Fall ist. Thonerde- und Eisen-Beize färbt es, durch ein unreines Violet hindurch, so tief und seifecht schwarz, dass es, bei allerdings nicht zu erwartendem billigem Preise, eine wesentliche Bereicherung der Färbematerialien für Schwarz bilden würde. Auch alle anderen verwendbaren Beizoxyde: Cr, Ur, Ce, Ni, Co, Sn färbt es mit schwarzen Tönen an.

Eupittonschwarz ist Hexaoxyaurin 1—3.4.5—3'4'5'—3"4"5". Ein Hexaoxyaurin, das er aus Ameisensäure und Pyrogallol erhalten hat, beschreibt auch N. Caro¹⁾. Trotz der gleichen Abstammung von der Pyrogallussäure sind doch noch verschiedene Hexaoxyaurine (z. B. 1—2.3.4—2'3'4'—2"3"4") möglich. Nach der Beschreibung — es soll eine rothe Substanz sein — ist es vom Noreupitton verschieden. Nach unserer Wiederholung des Versuches von N. Caro ist diese Verschiedenheit sicher; wir glauben aber nicht, dass Caro eine reine Substanz in Händen gehabt hat. Kleine Mengen Eupittonschwarz schienen übrigens, der Färbeprobe nach zu urtheilen, in der nach seiner Vorschrift erhaltenen unreinen Masse enthalten zu sein.

Durch Spaltung von Eupitton mit schwächeren Säuren lässt sich eine nur theilweise Entmethylierung nicht erreichen.

Aus denselben färberischen Gründen interessirte uns die prächtige Verbindung, welche A. W. Hofmann aus Eupitton und Ammoniak bei 160° erhalten hat, und die er als Triamin des Eupittons oder als Hexamethoxyrosanilin bezeichnet. Sie ist kein Beizfarbstoff, färbt aber, wie schon Hofmann angiebt, Wolle prächtig blau und zeigt als essigsaures Salz prachtvollsten Metallglanz. Erwähnenswerth ist, dass das feuchte Acetat schon auf dem Wasserbade Essigsäure verliert und bei wiederholtem Befeuchten und Abdampfen die Base fast farblos zurücklässt. Die Base ist daher hier auch, im Gegensatz z. B. zum Rosanilin, sehr leicht frei und farblos zu erhalten — offenbar ein Einfluss der gehäuften Methoxylgruppen, welcher ja auch die Farbe vom Roth des Fuchsins in reines Blau verwandelt hat.

Da es immerhin denkbar war, dass bei seiner Einwirkung auf Eupitton das Amid statt einer der Hydroxyl- eine Methoxy-Gruppe

¹⁾ Diese Berichte 25, 2675 [1892].

ausgetauscht hätte, wurde auch mit dem Triamin eine Methylbestimmung ausgeführt, welche aber auch hier wieder Hofmann's Befunde durchaus bestätigte.

0.2180 g Sbst.: 0.6178 g AgBr.

$C_{25}H_{31}O_7N_3 \cdot 6CH_3$. Ber. CH_3 18.5. Gef. CH_3 18.2.

Als das die Jodwasserstoffsäure enthaltende Kölbchen von dem eben angeführten Versuch nach Zeisel zur Abkühlung gekommen war, zeigten sich in demselben Krystalle, welche isolirt wurden und schon das gesuchte entmethylierte Product darstellten. Demnach wurde zu dessen Darstellung so verfahren, dass je 2 g Eupitton mit 40 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) und 6 g Essigsäureanhydrid in einem langhalsigen Kugelrohr $1\frac{1}{2}$ Stunden im schwachen Sieden erhalten wurden. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird auf Porzellan gestrichen, wobei das Salz in durch Jod etwas gelblich gefärbten, seideglänzenden Nadeln in guter Ausbeute zurück bleibt. Durch Auskochen mit frisch über Natrium destillirtem alkohol- und wasserfreiem Essigester gehen die Unreinheiten in Lösung; das farblos hinterbleibende Salz braucht nur noch in wenig Wasser gelöst, filtrirt und bei gelinder Wärme zur Trockne gebracht zu werden.

Jodwasserstoffsäures Hexaoxyleukanilin. In Wasser äusserst leicht löslich. Bei 40° getrocknet:

0.2006 g Sbst.: 0.1780 g AgJ. — 0.1826 g Sbst.: 8 ccm N (18° , 762 mm).

— 0.2129 g Sbst.: 0.2258 g CO_2 , 0.0650 g H_2O .

$CH \left(C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ OH \\ NH_2 \cdot HJ \end{matrix} \right)_3 + 2H_2O$. Ber. J 46.94, N 5.23, C 28.33, H 3.26.
Gef. » 46.61, » 5.07, » 28.93, » 3.39.

Das salzsaure Salz erhält man aus dem in Wasser gelösten jodwasserstoffsäurem Salz durch mehrfaches Abdampfen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade, schliesslich durch Fällen der concentrirten Lösung mit rauchender Salzsäure als weisses Krystallpulver.

0.2038 g exsiccatorrockene Sbst.: 0.3336 g CO_2 , 0.0882 g H_2O .

$C_{19}H_{19}N_3O_6 \cdot 3HCl + H_2O$. Ber. C 44.49, H 4.68.

Gef. » 44.64, » 4.81.

Länger im Vacuum getrocknet:

0.1480 g Sbst.: 0.1301 g AgCl.

$C_{19}H_{19}N_3O_6 \cdot 3HCl$. Ber. Cl 21.54. Gef. Cl 21.75.

Die alkoholische oder essigsäure Lösung wird durch Chloranil oder frisch gefälltes Mangansuperoxyd blau. Am besten oxydirt man durch Zusatz einiger Tropfen Kalilauge zur wässrigen Lösung mit Luft. Doch muss man den Vorgang sorgfältig überwachen, da eine zu lange Einwirkung der Luft den blauen Farbstoff leicht zerstört. Durch Uebersättigen mit Essigsäure erhält man eine blaue Lösung, die man mehrfach auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Essigsäure oder Alkohol eindampft, wodurch die Oxydation zum Farbstoff voll-

ständiger wird. Wenn schliesslich alle überschüssige Essigsäure entfernt wird, färbt der Farbstoff, welcher zweifellos Hexaoxyrosanilin ist, Wolle schön blau. Hieraus folgt, dass die Blaufärbung des Eupittontriamins auf ungebeizter Thierfaser nicht nur durch 6 Methoxyle hervorgerufen wird, sondern dass bereits 6 Hydroxyle genügen, um aus dem Rosanilin einen blauen Farbstoff zu machen.

Salzsäure entfärbt durch Bildung eines farblosen sauren Salzes die blaue Lösung des essigsauren Hexaoxyrosanilins. Stumpft man Letzteres mit Ammoniak ab, so färbt die Lösung Beizen schwach mit grauschwarzer Farbe an. möglicherweise rührt die Färbung aber von kleinen Mengen sich bildenden Eupittonschwarz her.



Diese Verbindung entsteht aus dem jodwasserstoffsäuren Hexaoxyleukanilin (1 Theil) durch 10 Minuten langes Kochen mit entwässertem essigsaurem Natrium (4 Theile) und Essigsäureanhydrid. Die nach dem Abkühlen theilweise erstarrte Masse übergiesst man zur Vernichtung des überschüssigen Essigsäureanhydrids unter Vermeidung von Wärmeentwicklung mit dem mehrfachen Volumen Alkohol¹⁾, lässt etwa 1 Stunde stehen und fällt dann das Product mit Wasser. Es lässt sich leicht aus Alkohol umkrystallisiren, und bildet dann farblose Nadelchen, die bei 172—173° schmelzen.

0.1922 g Sbst.: 0.4076 g CO₂. 0.0827 g H₂O. — 0.1808 g Sbst.: 8.3 ccm N (20°, 768°).

C₁₉H₁₀(C₂H₅O)₉O₆N₃ = C₃₇H₃₇O₁₃N₃. Ber. C 58.19, H 4.85, N 5.51.
Gef. » 57.84, » 4.78, » 5.13.

Enneacetylhexaoxyleukanilin wird durch kaltes Alkali nicht gelöst noch verändert, ein Zeichen, dass alle Hydroxyle acetylirt sind; auch in kalter rauchender Salzsäure löst es sich weder, noch verbindet es sich damit zum Salz. Dies zeigt, dass auch die drei Amidgruppen acetylirt sind. Kocht man kurze Zeit mit Salzsäure, so wird die Lösung schwach bläulich und scheidet dann einen gut krystallinischen farblosen Niederschlag ab, welcher weiter nichts als das dreifach salzsaure Salz des Hexaoxyleukanilins ist, das man sich auf diesem Wege leicht rein verschaffen kann.

¹⁾ Bisher hatte ich für diesen Zweck immer Wasser verwendet, wobei sich aber das Essigsäureanhydrid sammt der Acetylverbindung stets zuerst ölig ausscheidet und nur sehr langsam, in 24—48 Stunden, zersetzt. Durch den obigen Kunstgriff lässt die so vorzügliche Acetylmethode auch in dem Punkte der schnellen Gewinnung eines gleich sehr reinen Productes nichts mehr zu wünschen übrig. Liebermann.

Hexamethoxydimethylformylleukanilin, $C_{28}H_{35}N_3O_7$.

Um zu erfahren, welche Nuancirung des Farbentons die weitere Einführung von Methylgruppen in das Hexamethoxyrosanilin hervorbringen würde, wurde nun Eupitton der Einwirkung des Methylamins statt des Ammoniaks unterworfen. Zu dem Zweck erhitzt man je 2 g Eupitton mit 20 ccm 10-procentiger alkoholischer Methylaminlösung $2\frac{1}{2}$ Stdn. im Rohr auf $150-160^\circ$. Die Hauptmenge des neuen Products (1.5 g) war bereits im Rohr krystallisirt abgeschieden. Aus Aether oder Benzol, in denen die Substanz nicht sehr stark löslich ist, krystallisirt sie in wasserklaren, farblosen Säulchen. In Aceton und den Alkoholen ist sie leicht löslich; für die Krystallisation wurde wässriger Methylalkohol benutzt. Die so erhaltenen Nadelchen schmelzen bei 187° . Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich aber spielend und so gut wie farblos in verdünnten Säuren, auch verdünnter Essigsäure, auf. Hieraus folgt, dass sie die gesuchte Farbbase nicht ist, da diese sich farbig in Essigsäure lösen müsste. Dass sie dagegen eine Leukobase ist, ergibt sich daraus, dass ihre alkoholisch-essigsäure Lösung sich beim gelinden Erwärmen mit schwachen Oxydationsmitteln, z. B. frisch gefälltem Braunstein, durch Uebergang in den Farbstoff sofort schön blau färbt.

0.1807 g (bei 60° getr.) Sbst.: 0.4239 g CO_2 , 0.1067 g H_2O . — 0.1907 g Sbst.: 13.2 ccm N (21° , 760 mm). — 0.1912 g Sbst.: 0.4507 g CO_2 , 0.1165 g H_2O . — 0.1853 g Sbst.: 0.4331 g CO_2 , 0.1103 g H_2O .

$C_{28}H_{35}N_3O_7$. Ber. C 64.00, H 6.66, N 8.00.
Gef. » 63.98, 64.29, 63.74, » 6.56, 6.77, 6.61, » 7.88.

Diese Zahlen stimmen zwar nahe zu der Farbbase, deren Bildung man bei der Anstellung des Versuches erwartet hatte, nämlich auf Hexamethoxytrimethylrosanilin, $HO.C[C_6H_2(OCH_3)_2.(NH.CH_3)]_3 = C_{28}H_{37}N_3O_7$ (ber. 63.76 pCt. C, 7.02 pCt. H und 7.95 pCt. N), sie geben aber ca. 0.3 pCt. zu wenig Wasserstoff. Und zwar ist dies für alle drei Analysen der Fall, trotzdem sie im Hinblick darauf schon mit sorgfältigst gereinigtem Material von drei verschiedenen Darstellungen ausgeführt sind. Diese Formel der Farbbase ist aber auch den Eigenschaften nach nicht zulässig, da zweifellos eine Leukoverbindung vorliegt. Für das zu erwartende Leukoproduct,

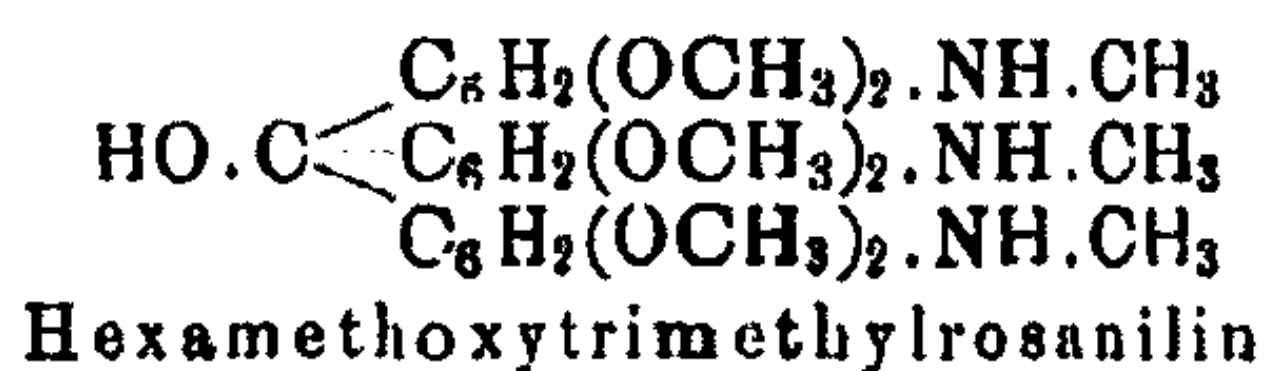


stimmen die gefundenen Zahlen aber nur, und auch dann noch im Wasserstoff nach derselben Richtung etwas schlechter als vorher, wenn man die Leukobase mit einem Gehalt von 1 Mol. Wasser annimmt. Für diese Annahme hat sich aber kein Anhaltspunkt ergeben, da die Substanz zur obigen dritten Analyse bei 110° getrocknet war, und diese Substanz später auch bei 125° und selbst 140° keinen Gewichtsverlust erlitt.

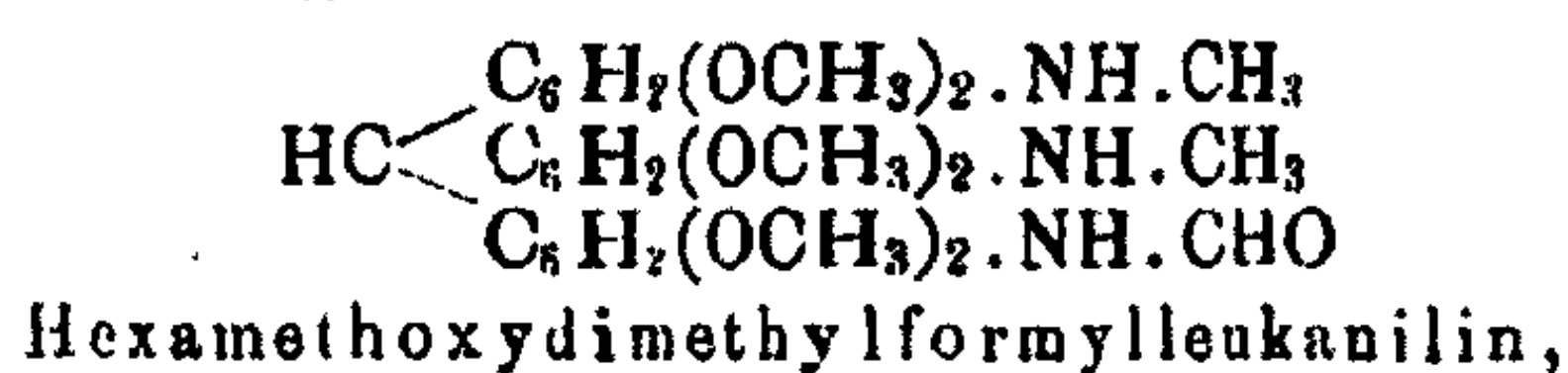
Möglicherweise konnte hier ein Spaltungsproduct des Hexamethoxytrimethylrosanilins, nämlich das Tetramethoxymethylbiamidobenzophenon, $\text{CO} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot (\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \end{matrix}$, vorliegen, welches nahezu dieselben Procentzahlen (63.33 pCt. C, 6.57 pCt. H und 7.78 pCt. N) verlangt; aber abgesehen von dem um 0.5 pCt. zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehalt stösst hier die Erklärung der Bildung des Farbstoffs bei gelinder Oxydation auf Schwierigkeiten. Ueber die Grösse der Formel wurde zunächst versucht, durch Molekularbestimmungen Auskunft zu erhalten. Dieselben wurden in Benzol und in Aceton in dem nach Riiber modificirten Landsberger'schen Apparat ausgeführt. Sie ergaben aber, wie häufig bei hochmolekularen Verbindungen¹⁾, unbenutzbare Zahlen,



welche zwischen den in Betracht kommenden Formeln nahezu in der Mitte liegen. Für die Formulirung der Verbindung wird man vielleicht in Betracht ziehen müssen, dass die Leukobasen, wohl in Folge der zahlreichen Nebengruppen, in den vorliegenden Rosanilinverbindungen sehr beständig sind. Vielleicht verwandelt sich die Farbbase hier dadurch, dass das Carbinolhydroxyl das Methyl des mit ihm reagirenden Methylamidrestes oxydirt, wodurch aus:



das gleich zusammengesetzte:



entstände. Diese Formel kann aber nur mit grossem Vorbehalt gegeben, und soll demnächst noch controllirt werden. Mit den Aualysen und den beobachteten Eigenschaften ist sie in sehr gutem Einklang.

Die Ueberführung des Hexamethoxydimethylformylleukanilins in den Farbstoff — offenbar Hexamethoxydimethylrosanilin — vollzieht sich nicht mit allen in solchen Fällen anwendbaren Oxydationsmitteln gleich gut, weniger gut z. B. mit Chloranil oder Chromsäure. Zweckmässig setzt man zur alkoholischen Lösung erst einige Tropfen Essigsäure, dann gefälltes Manganhyperoxydhydrat²⁾ in nicht

¹⁾ Worüber ich mich gelegentlich näher zu äussern gedenke.

Liebermann.

²⁾ Aus Permanganat durch Reduction in Alkalicarbonatlösung dargestellt.

zu grossem Ueberschuss. Die filtrirte, tiefblaue Lösung dampft man vollständig zur Trockne, und nimmt dann mit kochendem Wasser auf. Letztere Lösung färbt Wolle schon in der Kälte schön blau. Bei vorgegangenen Versuchen, mit der ersten, nicht abgedampften, Lösung zu färben, war die Wolle ungefärbt geblieben. Es stellte sich heraus, dass dies daran liegt, dass die Färbung der Wolle mit diesem Farbstoff keine besonders feste ist, sodass der Farbstoff durch Kochen sowohl mit Essigsäure wie mit Alkohol von der gefärbten Wolle bereits wieder abgezogen wird.

Aus der erwähnten wässrigen Lösung lässt sich der Farbstoff durch Kochsalz fällen. Seine auf dem Uhrglas eingetrocknete alkoholische Lösung zeigt einen hervorragenden rothen Metallglanz. Weiter untersucht haben wir den Farbstoff nicht.

Wenn die oben abgeleitete Formel richtig ist, so hat die weitere Methylierung des Hexamethoxyrosanilins die Farbnuance nicht verändert. Eine weitergehende Methylierung mit Jodmethyl haben wir bisher noch nicht zu Ende führen können.

Leukoeupitton, Hexamethoxyleukaurin. $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2.\text{OH})_3$. Es ist uns noch gelungen, ein vermeintliches Zersetzungsproduct aufzuklären, welches A. W. Hofmann bei dem Versuch der Spaltung des Eupittons mit Wasser bei 270° neben den Dimethyläthern des Pyrogallols und Methylpyrogallols erhalten hat, aber zu geringer Ausbeute wegen nicht näher untersuchen konnte. Er beschreibt es als feine, weisse, in Alkali lösliche Nadeln. Wir erhielten es bei Wiederholung des Versuchs ebenso, konnten es aber leicht identificiren; da wir es schon von einer andern Entstehungsweise her kannten. Diese weisse Verbindung ist nämlich dadurch ausgezeichnet, dass sie, trocken erhitzt, rothe Dämpfe und ein Sublimat von Eupitton giebt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit fuchsinrother Farbe, indem sie auch hier in Eupitton übergeht.

Diese Verbindung kann man leicht quantitativ aus Eupittonnatrium (1 Th.) erhalten, das man in heissem Wasser (100 Th.) löst und mit Zinkstaub (4 Th.), nach Zusatz von Essigsäure und einigen Tropfen Salzsäure bis zur Entfärbung kocht. Der erste, dicke, dunkle Niederschlag fällt dabei zu einem schwachgrauen schweren Schaum zusammen. Das Filtrat erstarrt beim Abkühlen sehr charakteristisch zu einem Schwamm haarfeiner Nadeln; die Hauptmenge der Verbindung befindet sich aber beim abfiltrirten Zinkstaub, und kann durch Auskochen mit wenig Alkohol demselben entzogen werden. In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich und krystallisirt daraus in compacteren Nadeln. Sie schmilzt bei 198° unter Zersetzung. In Alkali löst sich die Verbindung farblos auf, beim Kochen mit starkem Kali entsteht die blaue Farbe des Eupittonnatriums. Die anderen Eigenschaften sind schon oben angegeben.

0.1667 g Sbst.: 0.3572 g CO₂, 0.0819 g H₂O.
 C₂₅H₂₄O₉. Ber. C 63.56, H 5.93.
 Gef. » 63.35, » 5.46.

In Hofmann's Versuch der Zersetzung des Eupittons mit Wasser bei 260° entsteht die Verbindung offenbar so, dass von der beim Zerfall des Eupittons entstehenden Pyrogallussäure ein Theil des Eupittons reducirt wird.

Triacetylleuko eupitton, C₂₅H₂₅(C₂H₃O)₃O₉, entsteht durch Acetyliren von Leuko eupitton in gewöhnlicher Weise; krystallisirt aus verdünntem Alkohol in bei 236° schmelzenden, farblosen Nadeln, die mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, die rothe Eupitton-Lösung geben.

0.1843 g Sbst.: 0.4156 g CO₂, 0.0866 g H₂O.
 C₃₁H₃₄O₁₂. Ber. C 62.21, H 5.68.
 Gef. » 61.50, » 5.22.

Weniger glücklich waren wir in der Erkennung einer anderen Verbindung, welche schon Hofmann sowie dem Einen von uns bei seiner ersten Bearbeitung als Nebenproduct des Diacetyleupittons bei der Acetyliren des Eupittons begegnet war. Man erhält sie leicht durch Erhitzen von Eupitton im 10-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid auf 160 — 170° während 3 Stunden. Sie ist in allen Lösungsmitteln, ausser in Wasser, sehr leicht löslich, wird aber stets nur amorph erhalten. Sie löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure erst mit gelber, dann blauer, sehr beständiger Farbe auf. Die Molekulargewichtsbestimmungen deuten auf ein sehr hohes Molekül. Trotz vieler Bemühungen vermochten wir ihre Constitution bisher nicht aufzuklären.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

159. C. Liebermann: Zur Theorie der Farbtöne.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Durch den Nachweis, dass Eupitton kein Beizfarbstoff ist, aber nach Entfernung der Methylgruppen diese Eigenschaft in hervorragendstem Maasse erhält, hat ein wichtiger färbetheoretischer Grundsatz eine willkommene Bestätigung gefunden. Aus dem Vorstehenden lassen sich aber noch einige andere, recht interessante Schlüsse zur Theorie der Farbennuancen ziehen.

Nach Hofmann ist Eupittontriamin Hexamethoxyrosanilin. Aus dem rothen Fuchsin ist also durch die sechs hinzugekommenen Methoxyle ein königsblauer Farbstoff geworden. Da bekanntlich die Einführung von Methyl für die Amidwasserstoffe des Rosanilins einen Uebergang

von Roth in Violet und bei weitestgehender Methylierung in Blauviolet hervorbringt, so konnte man geneigt sein, auch den sechs Methylgruppen im Eupitton dieselbe Wirkung zuzuschreiben. Dass es hier aber die ganzen Methoxyle¹⁾ sind und dass den Methylgruppen als solchen nur eine untergeordnete Rolle zukommt, ergibt sich daraus, dass, wie vorstehend gezeigt wurde, auch das entmethylierte Hexaoxyrosanilin ein blauer Farbstoff ist. Also verändern sechs hinzugekommene Hydroxyle die roth Farbe des Fuchsins in Blau.

Das Eupitton als Hexamethoxyaurin färbt zwar die thierische Faser schlecht und mit nicht viel anderem Farbenton als das Aurin, dennoch lässt sich der Einfluss der sechs Methoxyle in demselben Sinne wie oben nach Blau hin leicht nachweisen. Während sich nämlich Aurin in Alkalien mit morgenrother Farbe löst, ist die Eupittonnatriumlösung rein blau.

Nimmt man die Methyle aus den Methoxyleen heraus, so wird aus der fuchsinrothen Lösung des Eupittons in concentrirter Schwefelsäure eine rein blaue, und das diese Färbung hervorrufende Eupittonschwarz ist so tief gefärbt, dass es die Beizen schwarz färbt, und nur noch bei ihrem ersten Anfärben als Violet erkannt werden kann.

Es lässt sich nun nachweisen, dass diese Rolle der Nuancirung nach den tieferen Farbentönen, speciell nach Blau hin, den Hydroxyleen auch noch in anderen Farbgruppen zukommt. Dies ist z. B. in der Gruppe der Oxyanthrachinonfarbstoffe der Fall. Nicht, dass jedes einzelne Hydroxyl diese Aenderung schon bewirkt, dieselbe hängt vielmehr noch sehr bedeutend von der Stellung²⁾ und Zahl der hinzukommenden Hydroxyle ab.

Bei den fraglichen Oxyanthrachinonen steigt im Allgemeinen auch die Farbe der alkalischen Lösung von Gelb bis Orange der Monoxyanthrachinone und der gleichwerthigen Dioxyanthrachinone mit je einem Hydroxyl in jedem Kern durch Roth und Violet der Alizarine und Purpurine zu dem Blau der alkalischen Lösungen der Penta- und Hexa-Anthrachinone (Cyanine). Die Stellungen spielen aber allerdings hier noch ausserdem eine sehr grosse Rolle, sodass sogar die alkalischen Lösungen des Alizarins, Hystazarins und Chinizarins blauer als die des Purpurins werden, während die Hydroxylstellung der Anthragallole die Farbenveränderung nicht nach Blau, sondern nach Grün hin veranlasst.

¹⁾ Hierauf, sowie darauf, dass durch Einführung von Methoxyleen in das Rosanilin — auch bereits von zweien wie im Rosanidid — die Farbennuance mehr blau wird, hat, wie ich erst bei der Correctur sehe, schon O. Fischer (diese Berichte 15, 682, Zeile 13--14 v. u.) hingewiesen.

²⁾ Einen begünstigenden Einfluss scheint namentlich die *o*-Stellung zur farbbildenden Gruppe auszuüben.

In der Färberei der Oxyanthrachinone gehen die Farbtöne der Thonerdebeize vom Roth der Alizarine und Purpurine durch Bordeaux des Chinalizarins zum Blau der Cyanine (Penta und Hexa-Oxyanthrachinone) einerseits, andererseits in Folge der Hydroxylstellung zum Braun der Anthragallole und der Rufgallussäure über.

Auch bei den Aurinoxycarbonsäuren scheint eine ähnliche Farbenfolge von Roth zu Braun mit steigender Hydroxylzahl stattzuhaben (diese Berichte 25, 949 [1892]), falls die dort beschriebenen Substanzen reine Verbindungen waren.

Die Reihenfolge der Farben:

Gelb, Orange, Roth, Violet (Ponceau), Blau, Schwarz
und

Gelb, Roth, Braun, Schwarz,

welche in dem Vorbesprochenen die gehäuften Hydroxyle hervorbringen, kennt man bereits, in der gleichen Richtung verlaufend, lange bei den Azofarbstoffen. Bedingt wird der Uebergang von links nach rechts in der obigen Reihenfolge bei den Azofarbstoffen gleichfalls durch Häufungen von Atomgruppen, z. B. beobachtet man ein Stück davon, wenn man vom Benzolderivat zum analog gebauten Derivat des Naphtalin- und Anthracen-Ringes¹⁾ fortschreitet. Bei den Azofarbstoffen wirkt aber auch namentlich die Häufung der Azogruppen in demselben Sinne, je nachdem letztere 1-, 2- oder mehrmals im Molekül vorkommen. Auch die Amidhäufung — für die Hydroxylhäufung liegen weniger Beispiele vor — spielt bei den Azofarbstoffen eine ähnliche Rolle wie oben die der Hydroxyle. Die Abänderung des Farbentons durch Häufung der angeführten Gruppen scheint im Wesentlichen immer die oben bezeichnete Richtung zu nehmen, nicht die entgegengesetzte. Sonderbar ist die fast völlige Unwirksamkeit gewisser Gruppen, wie der Sulfurylgruppen, auf den Farbenton²⁾.

Selbstverständlich sind die Farben gefärbter Stoffe und Lösungen keine Spectralfarben, und ihre spectralanalytische Kenntniss ist noch sehr gering. Immerhin dürfte es auffallen, dass die erwähnten Häufungen von Atomgruppen hauptsächlich nur Strahlen kürzerer Wellenlängen den Durchgang gestatten.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

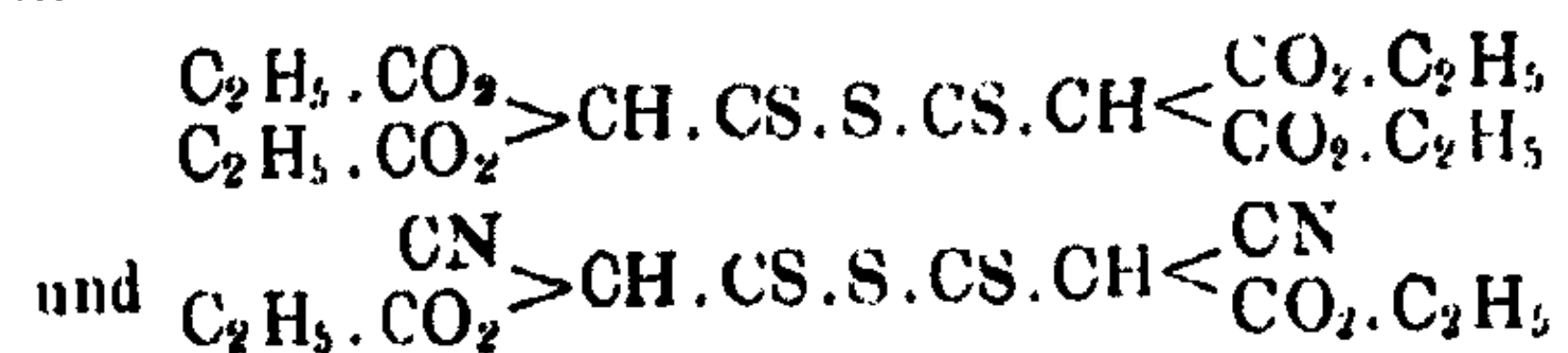
¹⁾ Diese Berichte 15, 510 [1882] und D. R.-P. No. 21178.

²⁾ Brom scheint dagegen wieder nach der Richtung des vertieften Farbentons zu wirken, wie der Farbumschlag des (gelben) Fluoresceins in das (rothe) Eosin andeutet und ich beim Aescorcin gefunden habe, welches beim Bromiren einen blauen Farbstoff giebt, über den ich demnächst weiter berichten werde.

160. G. Wenzel: Ueber die Einwirkung von Halogen
und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbindungen.

(Eingegangen am 2. April 1901.)

In einer vorläufigen Mittheilung hatte ich¹⁾ zwei Verbindungen beschrieben, welche bei Behandlung von Natriummalonester und Natriumcyanessigester, in Schwefelkohlenstoff suspendirt, mit Brom entstehen, und für dieselben vorbehaltlich die Formeln:



aufgestellt. Erwägungen über die Constitution dieser Verbindungen veranlassten mich zu der Untersuchung, ob ihnen nicht vielmehr die Formeln $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_8$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_4$ zukämen, welche sich von den früheren nur um einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden. Zu diesem Zwecke wurden besonders von der aus Natriummalonester erhaltenen Verbindung zahlreiche Analysen, zum Theil nur sorgfältige Wasserstoffbestimmungen ausgeführt; folgende Zahlen wurden gefunden:

H 4.65, 4.63, 4.78, 4.69.
Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{S}_3\text{O}_8$. H 5.02.
Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_8$. H 4.59.

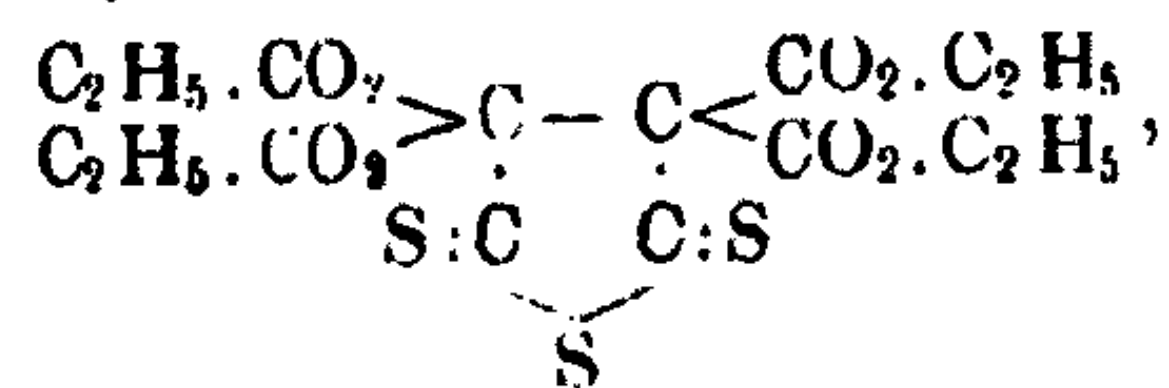
Diese Werte sprechen mit möglichster Schärfe für eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_8$. Die Zahlen für C und S ändern sich durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffen nur ganz unbedeutend, um 0.1 bis 0.2 pCt. Die Molekulargewichtsbestimmung dieser Verbindung wurde in dem nach Riiber²⁾ modificirten Landsberger'schen Apparat ausgeführt³⁾.

0.3431 g Subst. gelöst in 7.089 g Benzol. Siedepunkterhöhung: 0.500°. Constante: 26.7.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_8$. Ber. M 436. Gef. M 430.

Da man aus den Eigenschaften dieses Körpers schliessen muss, dass zwei Reste des Malonesters in ihm unverändert vorhanden sind, so lässt die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_8$ nur eine Deutung zu, nämlich die eines

Dithio-tetrahydrothiophen-tetracarbonsäureesters,

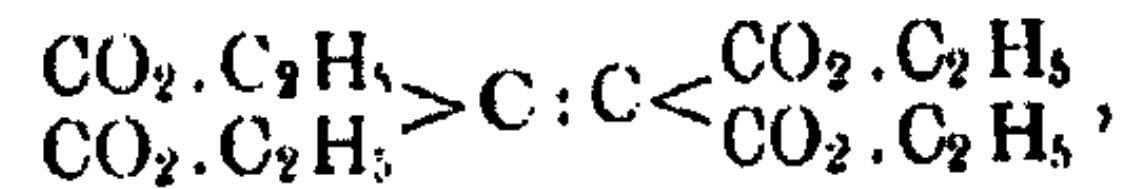


¹⁾ Diese Berichte 33, 2042 [1900]. ²⁾ Dieses Heft der Berichte S. 1060.

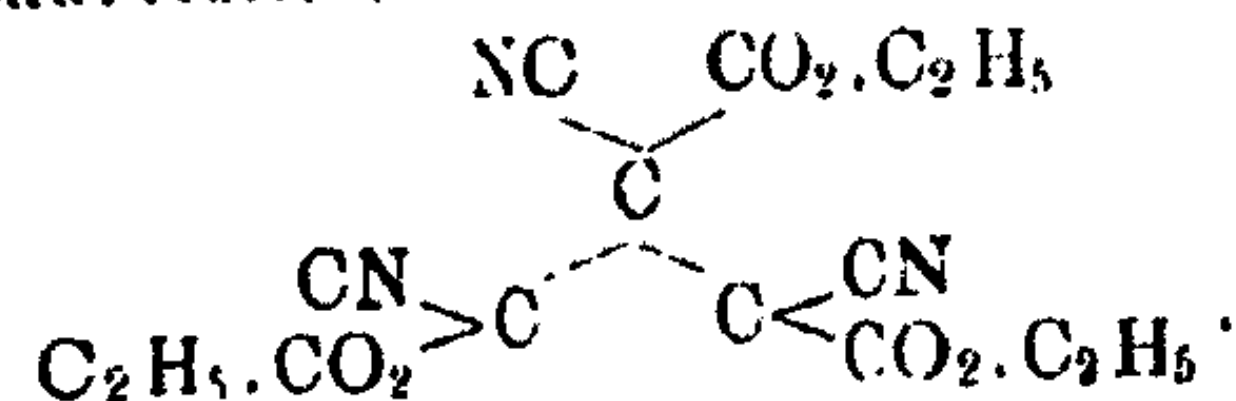
³⁾ Auch die später angeführten Bestimmungen wurden in diesem Apparat vorgenommen.

und es findet so auch die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalien eine befriedigende Erklärung.

Dass bei der Einwirkung von Brom auf Natriummalonester und Schwefelkohlenstoff auch das nicht durch Natrium ersetzte Wasserstoffatom der Methylengruppe herausgenommen wird, steht im Einklang mit einer Beobachtung von Bischoff und Rach¹⁾, welche fanden, dass aus Natriummalonester und Jod neben dem Aethantetracarbonsäureester noch in geringer Menge der Dicarbintetracarbonsäureester,

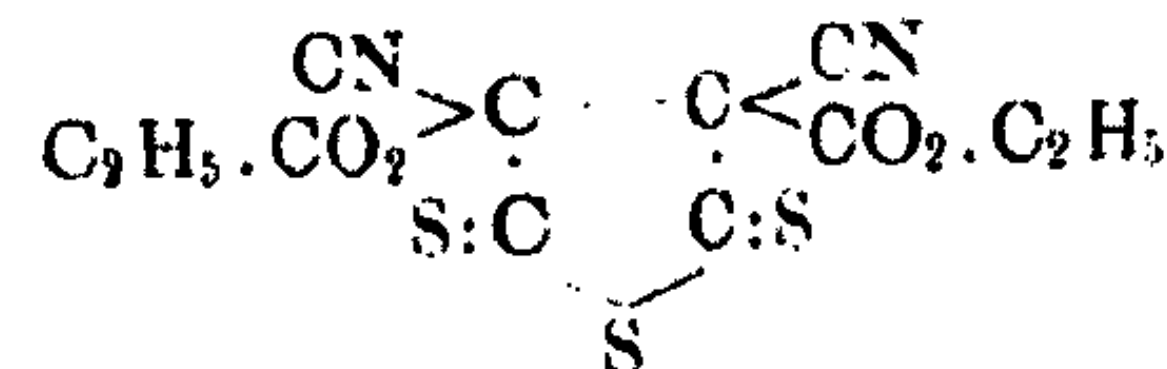


entsteht. Auf gleicher Reaction beruht die Bildung des Trimethylen-tricyantricarbonsäureesters,



aus Natriumcyanessigester bei Einwirkung von Brom und Jod²⁾.

Die aus Natriumcyanessigester mit Schwefelkohlenstoff und Brom erhaltene Verbindung besitzt die entsprechende Constitution:



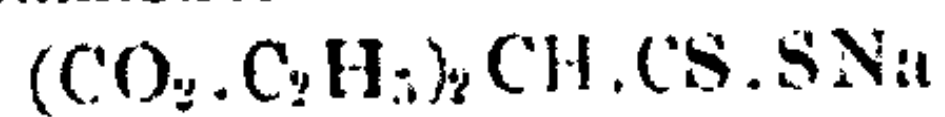
und ist der

Dithio-tetrahydrothiophen-dinitril-dicarbon-säureester.

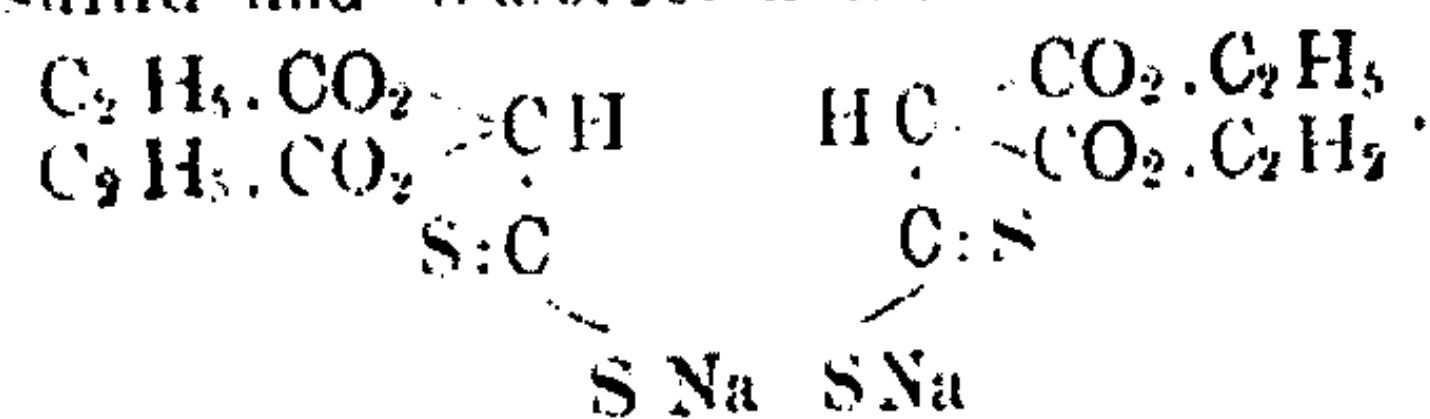
Die Molekulargewichtsbestimmung dieses Körpers ergab folgendes:
0.2037 g Sbst. Lösungsmittel: 9.087 g Benzol. Beob. Erhöh.: 0.160°.
Constance 26.7. — 0.6063 g Sbst. Lösungsmittel: 16.717 g Chloroform. Beob.
Erhöhung: 0.400°. Constance 36.6.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_4$. Ber. M 342. Gef. M 374, 332.

Bezüglich der Ringbildung in diesen Verbindungen muss man annehmen, dass der Schwefelkohlenstoff auf die Natriummethylenverbindung zunächst unter Bildung einer xanthogensäureähnlichen Form einwirkt, bei Natriummalonester z. B. so:



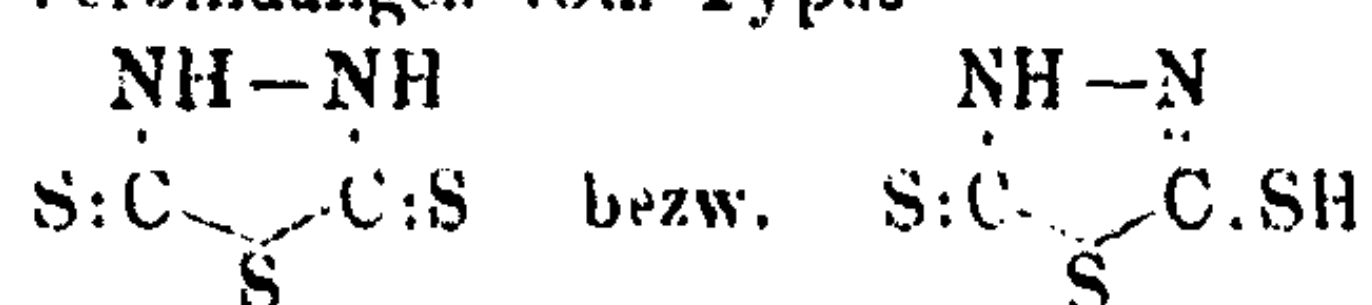
und dass dann das Halogen unter gleichzeitiger Verkettung zweier Reste Natriumsulfid und Wasserstoff herausnimmt:



¹⁾ Diese Berichte 16, 1046 [1883]; 17, 2781 [1884].

²⁾ Errera und Perriabasco, diese Berichte 33, 2979 [1900].

Die Bildung derartiger schwefelhaltiger Ringcomplexe gewinnt an Wahrscheinlichkeit bei Berücksichtigung des von Busch¹⁾ untersuchten Verhaltens von Hydrazin gegen Schwefelkohlenstoff; bei dieser Reaction wurden Verbindungen vom Typus



erhalten.

Die Anlagerung von Schwefelkohlenstoff tritt am deutlichsten bei dem Natriumcyanessigester hervor. Setzt man Brom — man kann auch Jod anwenden — in der Kälte zur Suspension von Natriumcyanessigester in Schwefelkohlenstoff, so bildet sich ausschliesslich eine aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierende schwefelfreie Verbindung vom Schmp. 119.5°. Dieselbe wurde kürzlich auch von Errera und Perciabosco aus Natriumcyanessigester und Jod²⁾ in Aether erhalten und als der bereits erwähnte Tricyantrimethylentri-carbonsäureester vom Schmp. 119° beschrieben. Eine Stickstoffbestimmung erwies die Identität beider Körper.

0.2008 g Sbst.: 22.6 ccm N (22°, 768 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$. Ber. N 12.61. Gef. N 12.95.

Erwärmt man jedoch den Schwefelkohlenstoff vor Zusatz des Halogens zum Sieden, so geht der Natriumcyanessigester unter intensiver Gelbfärbung in Lösung, und das nun hinzugefügte Halogen bewirkt die Bildung des Dithio-tetrahydrothiophen-dinitril-dicarbonsäureesters in einer Ausbeute bis zu 87 pCt. der Theorie.

Durch vorherige Erhitzung des Schwefelkohlenstoffs zum Sieden gelang es mir auch, bei der Darstellung des Dithio-tetrahydrothiophen-tetracarbonäureesters die Ausbeute an dieser Verbindung zu verbessern. Dabei bildet sich neben derselben noch ein zweiter, schwefelhaltiger Körper. Zu dessen Reinigung trägt man den abfiltrirten und durch Verdunsten vom Schwefelkohlenstoff befreiten Rückstand, ein Gemisch dieser zweiten Verbindung mit Bromnatrium, in heisses Wasser ein, saugt ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus Eisessig und Toluol. Farblose, federartige Nadeln vom Schmp. 179—180°.

Molekulargewichtsbestimmung und Analyse führen zur Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_8$.

0.4992 g Sbst. gelöst in 9.757 g Benzol. Beob. Erhöhd.: 0.358°. Constante 26.5.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_8$. Ber. M 404. Gef. M 382.

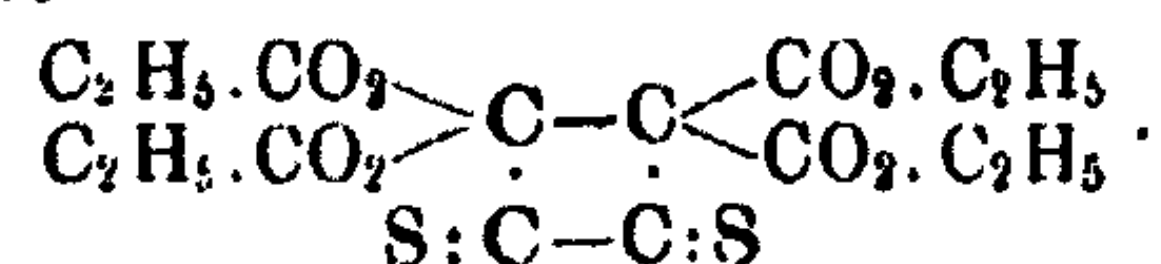
0.2022 g Sbst.: 0.3469 g CO_2 , 0.1000 g H_2O . — 0.2002 g Sbst.: 0.3480 g CO_2 , 0.0934 g H_2O . — 0.2290 g Sbst.: 0.2680 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_8$. Ber. C 47.52, H 4.95, S 15.84.

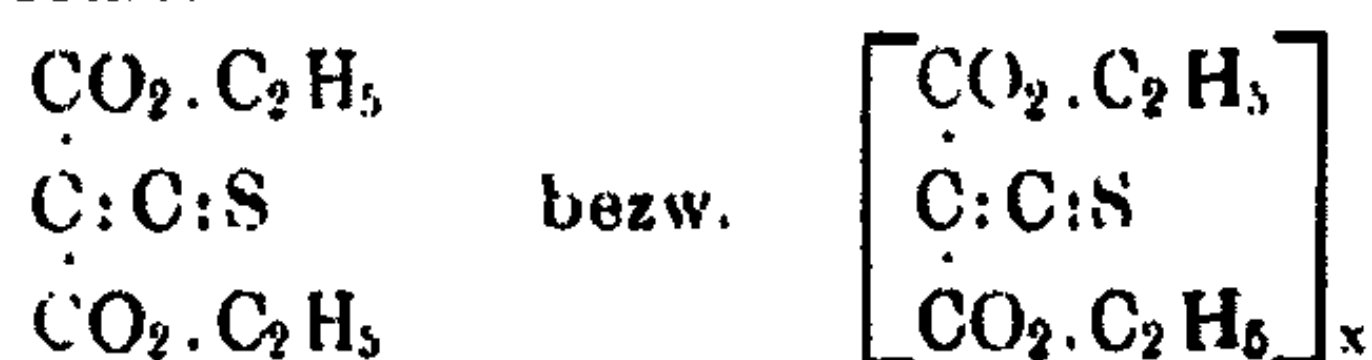
Gef. » 46.80, 47.41, » 5.49, 5.18, » 16.09.

¹⁾ Die-e Berichte 27, 2510 [1894]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2979 [1900].

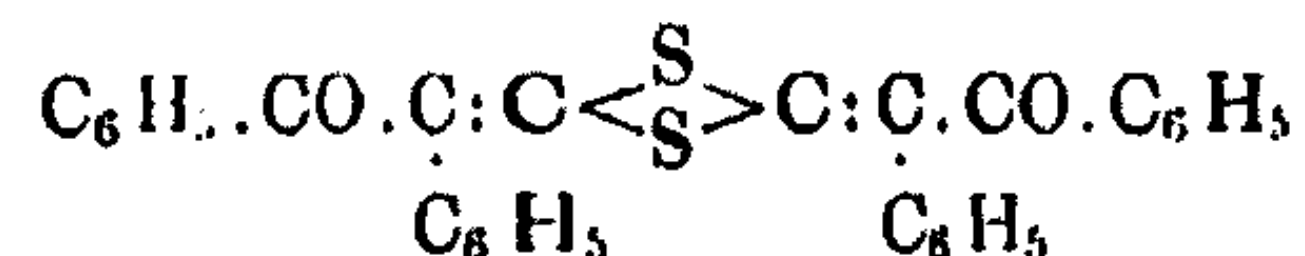
Diese Verbindung ist der
Dithiotetramethylen-tetracarbonsäureester
 von der Constitution



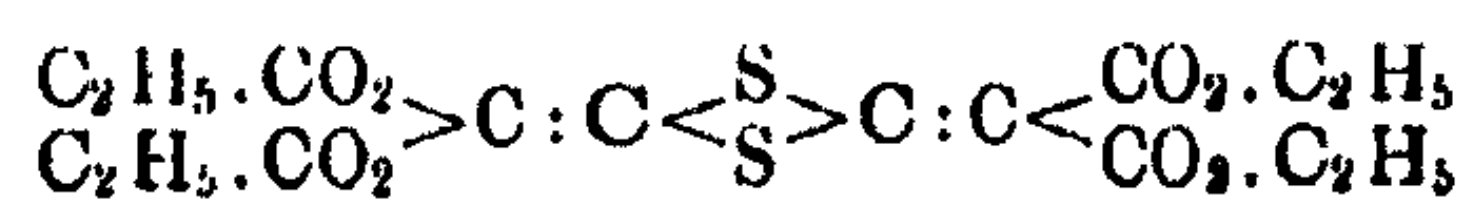
Unlöslich in Alkalien, Wasser und Ligroin, schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausser Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte unverändert und farblos auf. Der Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäureester erwies sich identisch mit dem Thiocarbonylmalonester vom Schmp. 177–178°, der von H. Bergreen¹⁾ aus Natriummalonester und Thiophosgen erhalten wurde. Bergreen giebt ihm die Formel:



Da dieser Körper zur Klasse der von V. Meyer untersuchten Desaurine gehört und dieser Forscher dem Desaurin selbst die Constitution

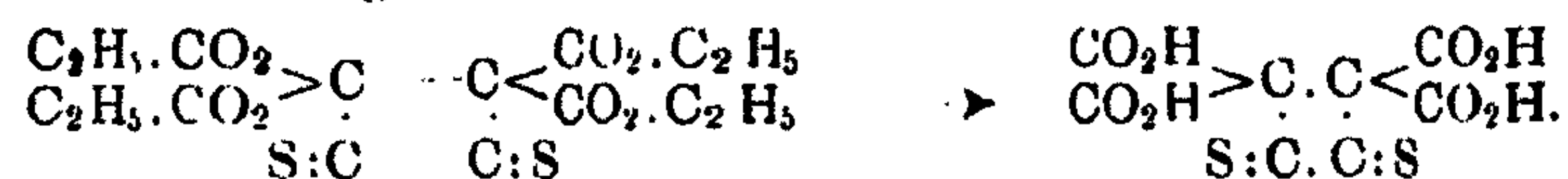


auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung giebt, so käme dem Thiocarbonylmalonester die Constitution:



zu. So formulirt, müsste diese Verbindung wohl Halogen addiren, leicht an der Stelle der doppelten Bindung gespalten werden und zwei Moleküle Wasserstoff aufnehmen, d. h. den Charakter einer ungesättigten Verbindung besitzen. Der Körper reagirt jedoch nach keiner dieser drei Richtungen. Brom wurde selbst nach mehrwöchentlicher Einwirkung nicht absorbiert; bei Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig wurden nur zwei Wasserstoffatome aufgenommen.

Schliesslich spricht für die Constitution als Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäureester, dass dieser bei der Verseifung in dieselbe Säure $\text{C}_8\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6$ übergeht, wie der Dithio-tetrahydrothiophen-tetracarbonsäureester in folgender Weise:



S

¹⁾ Diese Berichte 21, 349 [1888].

Dithio tetramethylen-tetracarbonsäure,
 $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}.\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$
 SC.CS

Lässt man den Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäureester in Alkohol suspendirt mit überschüssigem Natriumhydroxyd 24 Stunden in der Kälte stehen, so hat eine vollständige Entesterung stattgefunden und sich das in Alkohol unlösliche neutrale Natriumsalz abgeschieden. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung desselben, bis die alkalische Reaction eben noch bestehen bleibt, erstarrt die Flüssigkeit zu Krystallen des sauren Natriumsalzes. Dieses bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, prachtvolle, lange Nadeln von der Zusammensetzung:



1.4205 g lufttrockener Substanz verloren bei 120° gestrocknet: 0.2765 g H₂O.

Ber. H₂O 19.42. Gef. H₂O 19.47.

0.2143 g Sbst.: 0.2292 g CO₂, 0.0286 g H₂O. — 0.2262 g Sbst.: 0.3211 g BaSO₄. — 0.3073 g Sbst.: 0.1300 g Na₂SO₄.

C₈H₂S₂O₈Na₂. Ber. C 28.57, H 0.60, S 19.05, Na 13.69.
 Gef. » 28.76, » 1.20, » 19.52, » 13.72.

In ähnlicher Weise erhält man das saure Kaliumsalz, welches bei 120° noch ein Molekül Wasser hält, darüber hinaus jedoch zersetzt wird.

0.3021 g Sbst.: 0.1366 g K₂SO₄.

C₈H₂S₂O₈K₂ + H₂O. Ber. K 20.27. Gef. K 20.30.

Aus einer auf 60° erwärmten, wässrigen Lösung dieser Salze machen verdünnte Mineralsäuren die Säure C₈H₂S₂O₈ in schönen, weissen Nadeln frei. Diese zersetzt sich bei 310° und lässt sich nicht unverändert umkrystallisiren.

0.2007 g Sbst.: 0.2105 g CO₂, 0.0327 g H₂O. — 0.2179 g Sbst.: 0.3500 g BaSO₄.

C₈H₂S₂O₈. Ber. C 32.88, H 1.37, S 21.92.
 Gef. » 32.95, » 1.80, » 22.09.

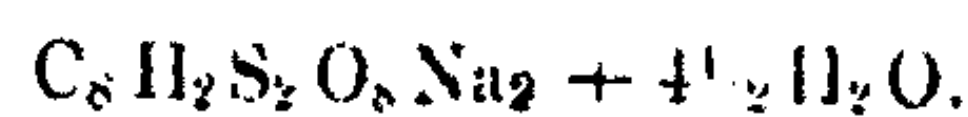
Das neutrale Ammoniumsalz der Säure ist in Alkohol unlöslich und geht beim Trocknen unter Verlust von Ammoniak in das saure Salz über, farblose Nadeln.

0.1965 g Sbst.: 0.2797 g BaSO₄. — 0.1760 g Sbst.: 13.9 ccm N (21°, 745.9 mm).

C₈H₁₀S₂O₈N₂. Ber. S 19.68, N 8.59.
 Gef. » 19.58, » 8.86.

Das Baryum- und Calcium-Salz sind krystallinisch, doch wurden die Werthe für Baryum und Calcium wegen der Neigung der Säure, saure Salze zu bilden, um ein bis zwei Prozent zu niedrig gefunden.

Dieselbe Säure entsteht aus dem Dithio-tetrahydro-thiophen-tetracarbonsäureester durch Verseifung. Das Natriumsalz hatte wieder die Formel:



0.5808 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 120° 0.1120 g H₂O.

Ber. H₂O 19.42. Gef. H₂O 19.28.

0.2098 g Sbst.: 0.2919 g BaSO₄. — 0.2428 g Sbst.: 0.1022 g Na₂SO₄.

C₈H₂S₂O₈Na₂. Ber. Na 13.69, S 19.05.

Gef. » 13.62, » 19.13.

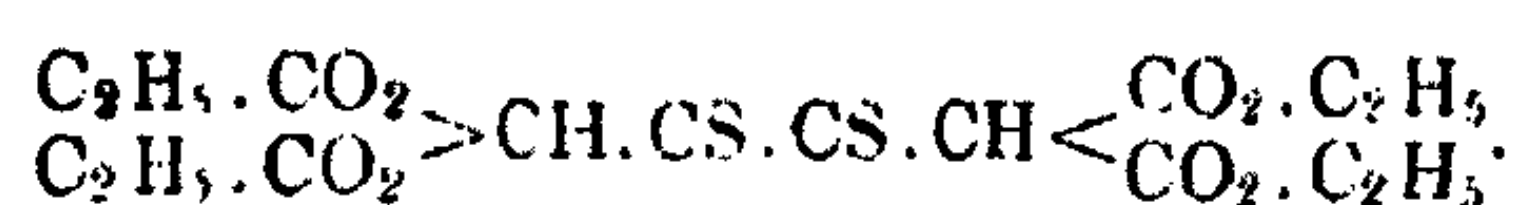
Die zugehörige Säure C₈H₄S₂O₈ ergab:

0.2165 g Sbst.: 0.2575 g CO₂, 0.0339 g H₂O.

C₈H₄S₂O₈. Ber. C 32.88, H 1.37.

Gef. » 32.41, » 1.74.

Dithiobutantetracarbonsäureester.



Diese Verbindung wurde erhalten durch mehrstündiges Kochen des Dithiotetramethylentetracarbonsäureesters mit Zinkstaub und Eisessig. Im Gegensatz zu der Tetramethylenverbindung ist sie in Aceton schon in der Kälte löslich und krystallisiert bei Zusatz von Wasser zur siedenden Acetonlösung beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 103°. Der Anwesenheit saurer Methinwasserstoffe entsprechend, löst sie sich leicht und glatt in verdünnten, alkoholischen Alkalien auf.

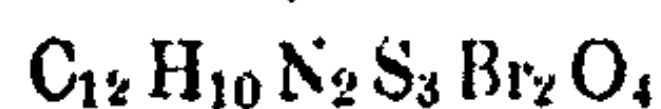
Die Analyse bestätigt die Formel C₁₈H₂S₂O₈.

0.1904 g Sbst.: 0.3297 g CO₂, 0.0990 g H₂O. — 0.1942 g Sbst.: 0.2290 g BaSO₄.

C₁₈H₂S₂O₈. Ber. C 47.29, H 5.43, S 15.76.

Gef. » 47.22, » 5.77, » 16.22.

Erwärmt man den Dithio-tetrahydrothiophen-dinitril-dicarbonsäureester ein bis zwei Stunden mit Brom und Wasser zuerst auf dem Wasserbade, dann über freier Flamme, so erhält man ein gelbes Öl, das in der Kälte nicht fest wird, beim Erwärmen mit einigen Tropfen Alkohol aber plötzlich zu einem Krystallkuchen erstarrt. Löst man diesen in Alkohol, so krystallisieren beim Erkalten schöne, gelbe, prismatische Nadeln, die bei 95—96° schmelzen und nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung



besitzen.

0.1880 g Sbst.: 0.1941 g CO₂, 0.0409 g H₂O. — 0.1686 g Sbst.: 8.1 ccm N (21.5°, 752 mm). — 0.1659 g Sbst.: 0.1248 g AgBr. — 0.1318 g Sbst.: 0.1800 g BaSO₄.

$C_{12}H_{10}N_2S_3Br_2O_4$. Ber. C 28.68, H 1.99, N 5.57, Br 31.87, S 19.12.
 Gef. » 28.16, » 2.44, » 5.42, » 32.01, » 18.79.
 0.2085 g gelöst in 8.891 g Aether, Siedepunktserhöhung: 0.100° Konstante 21.1.
 0.3994 » » » 7.026 » Benzol, » 0.310° » 27.6.
 $C_{12}H_{10}N_2S_3Br_2O_4$. Ber. M 502 Gef. M 495, 490.

Die Erniedrigung der Schmelzpunktes bei dieser Verbindung um 130° gegenüber der Ausgangssubstanz lässt darauf schliessen, dass auch hier durch Einschlebung eines Moleküls Brom eine Oeffnung des Ringes stattgefunden hat, und das Bromadditionsproduct des Dithio-tetrahydrothiophen-dinitril-dicarbon säureesters folgende Constitution besitzt:



Verchiedene Versuche, durch Fortnahme des Broms wieder zur ringförmigen Verbindung zu gelangen, waren erfolglos. So war mehrstündiges Erhitzen mit molekularem Silber auf 200—250° ohne jeden Einfluss. Daher darf man wohl annehmen, dass die Bromatome nicht an Schwefel gebunden sind.

Zur weiteren Charakterisirung des Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäureesters wurde sein Verhalten gegen Phenylhydrazin untersucht. Bergreen fand (l. c.), dass das von ihm aus Benzol und Thiophosgen erhaltene Thiobenzophenon sich in das Benzophenonphenylhydrazon überführen lässt, konnte jedoch kein Hydrazon seines Thiocarbonylmalonesters erhalten. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Dithiotetramethylen-tetracarbonsäureesters mit Phenylhydrazin konnte ich die Bildung reichlicher Mengen von Schwefelwasserstoff beobachten; beim Erkalten krystallisierte jedoch in glänzenden Blättchen ein Körper, den die Analyse als das Tetra-Phenylhydrazinsalz der Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäure erwies.

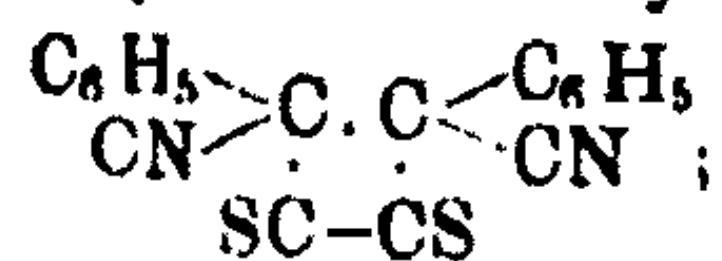
0.1877 g Sbst.: 0.3844 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — 0.1561 g Sbst.: 0.1010 g $BaSO_4$. — 0.1279 g Sbst.: 17.7 ccm N (20°, 750.5 mm).

$C_{34}H_{32}S_2N_6O_8$. Ber. C 55.13, H 4.43, S 8.86, N 15.51.
 Gef. » 55.85, » 4.46, » 8.89, » 15.57.

Der angesäuerten Mutterlauge entzog Aether nur sehr geringe Mengen einer niedrig schmelzenden Verbindung. Vielleicht ist das Thiobenzophenon von Bergreen nur monomolekular, und wahrscheinlich verhindert die entesternde Wirkung des Phenylhydrazins die Entstehung von Hydrazonen des Dithio-tetramethylen-tetracarbonsäureesters.

Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Brom auf Natriumbenzylcyanid und Natriumacetylaceton wurden noch zwei Verbindungen erhalten.

Dithio-diphenyl-tetramethylen-dinitril.



lange, gelbe Nadeln aus verdünntem Aceton, Schmp. 174°.

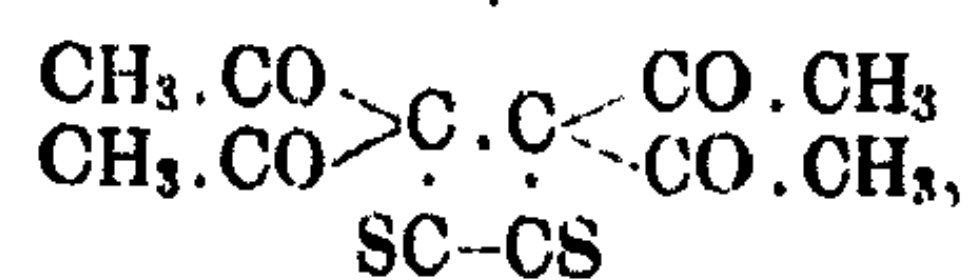
0.1874 g Sbst.: 0.4637 g CO₂, 0.060 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 0.2602 g BaSO₄.

C₁₈H₁₀N₂S₂. Ber. C 67.92, H 3.14, S 20.12.

Gef. » 67.49, » 3.63, » 19.84.

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nur sehr gering, da bei der Darstellung des Natriumbenzyleyanids grosse Schwierigkeiten zu überwinden sind. Dieser Umstand gestattet vorläufig auch das Studium von Derivaten nicht.

Dithio-tetraacetyl-tetramethylen.



entsteht ebenfalls nur in geringer Menge aus Natriumacetylaceton, Schwefelkohlenstoff und Brom. Goldgelbe Prismen aus Eisessig. Schmp. 230°. In den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In guter Ausbeute wird es aus Natriumacetylaceton und Thiophosgen erhalten.

0.2119 g Sbst.: 0.3907 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.2040 g Sbst.: 0.3418 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂S₂O₄. Ber. C 50.70, H 4.22, S 22.54.

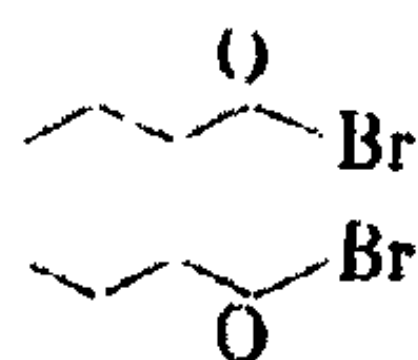
Gef. » 50.30, » 4.48, » 23.01.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

161. S. Lindenbaum: Einwirkung von 2,3-Dibrom- α -Naphtochinon auf *o*-, *m*- und *p*-Phenylendiamin, sowie einige neue Derivate des α -, β -Naphtophenazins.

(Eingegangen am 2. April 1901.)

Im Anschluss an seine Arbeiten¹⁾ über die Farbreactionen halogenirter Indone und Chinone gegen Malonester und ähnliche Verbindungen veranlasste mich Hr. Geheimrath C. Liebermann die Einwirkung der drei Phenylendiamine auf das 2,3-Dibrom- α -Naphtochinon



¹⁾ Diese Berichte 31, 2903 [1898]; 32, 260, 916 [1899]; 33, 566 [1900].

zu studiren. Namentlich schien es von Interesse, das Verhalten der Orthodiamine kennen zu lernen, wegen der Möglichkeit neuer Ringbildungen sowohl mittels der beiden Bromatome als mittels je eines Broms und eines Chinonsauerstoffs. Die Resultate dieser Arbeiten lege ich im Folgenden kurz nieder.

Während die Reactionen der malonesterartigen Verbindungen mit halogenirten Indonen und Chinonen nur unter Mitwirkung von Natriumalkoholat vor sich gehen, vermögen Basen auch ohne das Letztere die Halogenatome des Chinokernes auszutauschen. So liess Plagemann¹⁾ das dem obigen Dibrom- entsprechende Dichlor- α -Naphtochinon auf primäre und secundäre aliphatische und aromatische Amine einwirken, wobei stets ein Chloratom durch einen Basenrest substituirt wurde; so stellte ferner Miller²⁾ aus Dibrom- α -Naphtochinon und Anilin in alkoholischer Lösung das 2-Brom-3-Anilino- α -Naphtochinon dar.

Ganz ähnlich verhalten sich auch die Phenylendiamine. Schüttelt man z. B. eine alkoholische Suspension von Dibromnaphtochinon mit *p*-Phenylendiamin, so bilden sich bald tiefblaue Kryställchen des Codensationsproductes.

Der Umstand, dass sich das oben erwähnte Bromanilinouaphtochinon bezw. das analoge Chlorderivat in Alkali mit intensiv violetter Farbe löst, erinnerte mich lebhaft an die Farbreactionen der Halogenchinonmethylenverbindungen von Liebermann, und ich versuchte daher, ob sich nicht die Phenylendiamin-Codensationsproducte durch Vermittlung von Natriumalkoholat auf ebenso glatte und interessante Weise darstellen liessen wie diejenigen der Methylenverbindungen mit halogenirten Indonen und Chinonen.

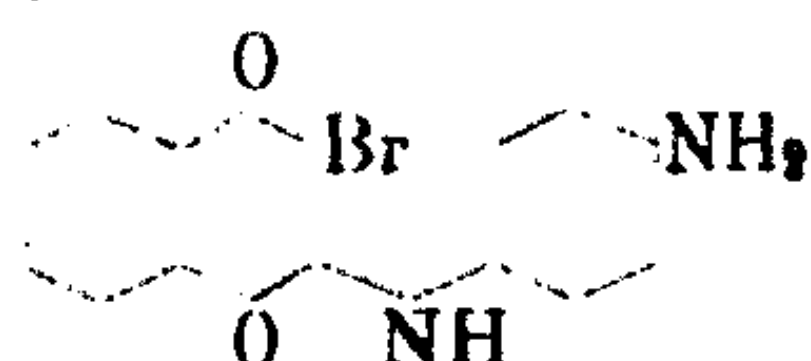
Diese Methode führte mich in der That zum Ziel, und deshalb schliesst sich die Einwirkung der Phenylendiamine auf Dibromnaphtochinon direct an die eingangs erwähnten Arbeiten Liebermann's an, um so mehr, als auch bei den in Folgendem zu beschreibenden Reactionen lebhaftere Farbbildung auftrat.

p- und *m*-Phenylendiamin tauschen, wie zu erwarten war, ein Bromatom gegen den Basenrest aus, unter Bildung von 2-Brom- α -Naphtochinon-3-*p*-Phenylendiamin und 2 Brom- α -Naphtochinon-3-*m*-Phenylendiamin.

Es gelang nur mit ihnen nicht, ebenso wenig wie es Plagemann¹⁾ gelungen war, auch das zweite Bromatom zur Reaction zu bringen.

¹⁾ Diese Berichte 15, 484 [1882].

²⁾ Journ. der russ. chem. Ges. 16, 420 [1884].

2-Brom- α -Naphthochinon-3-*p*-Phenylendiamin.

Man wendet zur Darstellung der Verbindung auf 1 Mol. Chinon nicht 2 Atome Natrium, sondern besser nur 1 Atom an, sodass sich also nicht das Natriumsalz, sondern gleich die freie Verbindung bildet.

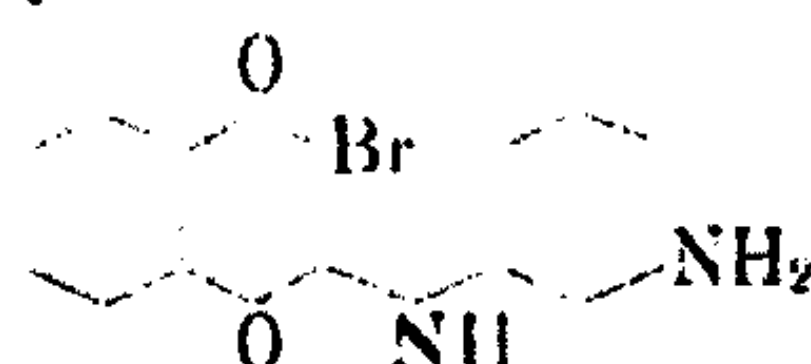
1 Atom-Gew. Natrium und 1 Mol.-Gew. *p*-Phenylendiamin werden in wenig Alkohol gelöst, bis beinahe zum Sieden erhitzt und 1 Mol.-Gew. Dibromnaphthochinon zugegeben. Man erhitzt $\frac{1}{4}$ Std. zum Sieden. Schon in der Hitze scheidet sich die Verbindung krystallisirt ab. Ausbeute gut.

Tiefblaue, glänzende Blättchen aus Alkohol. Schmilzt noch nicht bei 350°. Schwer löslich in Aether, Ligroin, Benzol, leichter in heissem Alkohol und Eisessig. In Natriumalkoholat mit prächtig blauer Farbe löslich.

0.2111 g Sbst.: 0.4323 g CO₂, 0.0716 g H₂O. — 0.2248 g Sbst.: 0.1219 g AgBr. — 0.2167 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 765.3 mm).

C₁₆H₁₁O₂N₂Br. Ber. C 55.96, H 3.23, Br 23.30, N 8.16.
Gef. » 55.86, » 3.80, » 23.08, » 7.99.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit purpurrother Farbe, wobei sie sich unter Bildung von Bromoxynaphthochinon spaltet, das durch Wasser gefällt werden kann.

2-Brom- α -Naphthochinon-3-*m*-Phenylendiamin.

3 g Dibromnaphthochinon (1 Mol.) und 2.1 g *m*-Phenylendiamin (2 Mol.) in 25 ccm absolutem Alkohol werden mit 0.45 g Natrium (1 Mol.) in 20 ccm absolutem Alkohol allmählich unter Umrühren und Kühlung mit Wasser versetzt. Farbe roth, braun, schliesslich prachtvoll violett. Nach 25 Minuten wird filtrirt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der rothe, amorphe Niederschlag wird mit Alkohol und Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Kupferfarbene, metallglänzende Blättchen. Schmp. 194—195°. Löslichkeit wie bei der vorigen Verbindung. In Natriumalkoholat und alkoholischem Kali mit schön violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Letztere Lösung giebt ebenfalls beim Verdünnen mit Wasser Bromoxynaphthochinon.

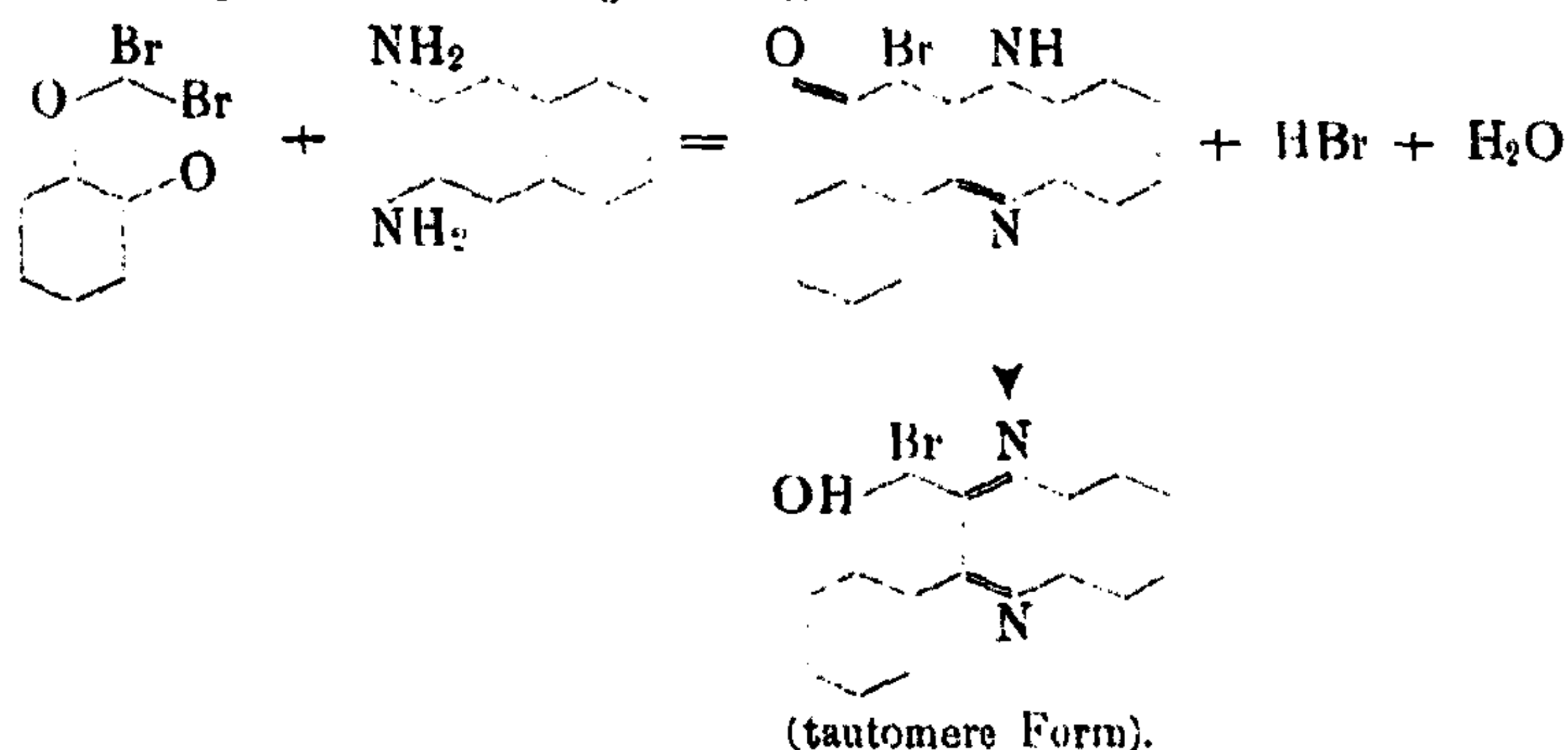
0.1804 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1769 g Sbst.: 14.6 ccm N (25.5°, 759.4 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.1005 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_2N_2Br$. Ber. C 55.96, H 3.23, N 8.18, Br 23.80.
Gef. » 56.10, » 3.76, » 7.91, » 23.45.

Aus Dibromnaphthochinon und *o*-Phenylendiamin entsteht ein Derivat des α, β -Naphthophenazins, und zwar das

5-Brom-6-Oxy- α, β -Naphthophenazin¹⁾
oder 5-Brom- α -Naphteurhodol,

nach folgender Reaktionsgleichung:



Im Folgenden wird stets die »tautomere Form« angewandt, welche allein die eigenthümlichen Reactionen der Verbindung erklärt.

Die oben geschilderte Reaction ist nicht neu. Das entsprechende Chlorderivat haben Zincke und Schmidt²⁾ aus Dichlornaphthochinon und *o*-Phenylendiamin erhalten, allerdings in neutraler alkoholischer Lösung, während ich mit Natriumalkoholat gearbeitet habe. Zincke und Schmidt haben das Chloroxynaphthophenazin nicht weiter verfolgt.

Bromoxynaphthophenazin: 3 g Dibromnaphthochinon (1 Mol.) und 1 g *o*-Phenylendiamin (1 Mol.) in 25 ccm absolutem Alkohol werden mit 0.45 g Kalium (1 Mol.) in 15 ccm absolutem Alkohol schnell unter Rühren versetzt. Die prächtig rothe Lösung filtrirt, angesäuert und mit 10 ccm Wasser verdünnt. Die als rother, amorpher Niederschlag ausgefallene Verbindung wird mit Alkohol und Wasser bis zum Verschwinden der Halogenreaction gewaschen und ist analysenrein.

Amorphe, schön rothe Verbindung. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Krystallisirt aus Phenol in prachtvollen, rothen, metallglänzenden Schuppen. Veränderung durch Lösen in Nitrobenzol wird weiter unten beschrieben. Kein scharfer Schmp., zersetzt sich von 230° an. Spielend löslich in Natriumalkoholat, alkoholischem und wässrigem Alkali und Ammoniak. Aus der verdünnten Natronlösung fällt durch concentrirte Natronlauge das Natriumsalz in goldglänzen-

¹⁾ Neue Ortsbezeichnung s. diese Berichte 30. 2131 (1897).

²⁾ Ann. d. Chem. 286. 14 (1895).

den Schüppchen. In concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich, fällt mit Wasser unverändert aus.

0.1758 g Sbst.: 0.3800 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1755 g Sbst.: 13.5 ccm N (26°, 757.4 mm). — 0.1702 g Sbst.: 0.0998 g AgBr.

C₁₆H₉O N₂Br. Ber. C 59.06, H 2.79, N 8.64, Br 24.59.
Gef. » 58.96, » 3.46, » 8.56, » 24.95.

Natriumsalz. 0.5 g Bromoxynaphtphenazin werden in siedender verdünnter Sodalösung (10 g Natriumcarbonat in 100 g Wasser) gelöst, die rothe Lösung filtrirt und erkalten gelassen. Das Salz krystallisiert aus, wird abfiltrirt und auf Thon gestrichen. Es darf nicht mit Wasser gewaschen werden, weil es dann augenblicklich dissociirt. Daher stimmen vielleicht auch die Analysen nicht gut; immerhin kann aus denselben auf die Zusammensetzung C₁₆H₉O N₂Br Na + 2 H₂O geschlossen werden. Das exsiccatorgetrocknete Salz wurde zur Analyse verwendet.

0.1654 g Sbst.: 0.0282 g Na₂SO₄. — 0.1571 g Sbst.: 0.0766 g AgBr. — 0.1698 g Sbst.: 0.0178 g Wasserverlust.

C₁₆H₉ON₂BrNa + 2H₂O. Ber. Na 6.02, Br 20.86, H₂O 9.40.
Gef. » 5.53, » 20.75, » 10.48.

Silbersalz. 0.5 g Bromoxynaphtphenazin, in 80 ccm Alkohol aufgeschwemmt, mit 15 ccm Ammoniak versetzt. Rothe Lösung filtrirt, heiss mit 1 g Silbernitrat in wenig Wasser gefällt. Das krystallinisch ausfallende Salz wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Ziegelrothes, krystallinisches Pulver.

0.1609 g Sbst.: 0.0706 g AgBr.

C₁₆H₉ON₂BrAg. Ber. Ag 24.98. Gef. Ag 25.20.

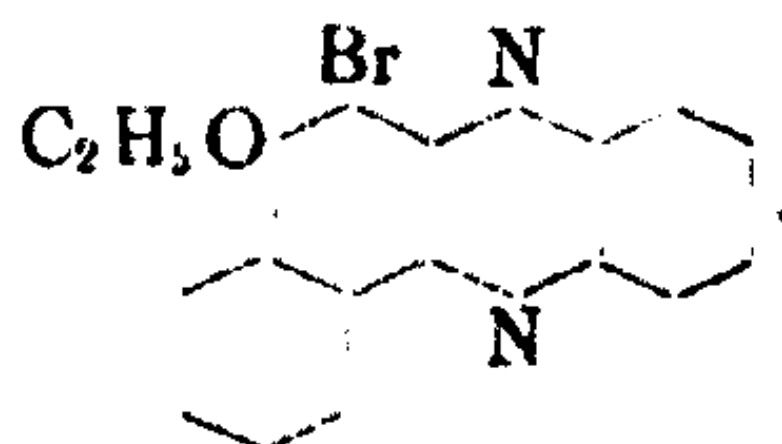
Das Bromoxynaphtphenazin hat nur noch sehr schwach basischen Charakter. Das Sulfat erhält man in Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure als rothe Nadelchen. Es dissociirt schon mit einem Tropfen Wasser und lässt sich schlecht zur Analyse bringen.

Acetylverbindung. Nach der Methode von Liebermann mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhalten. Seideglänzende, gelbliche Nadeln aus Eisessig. Schmp. 221°.

0.1701 g Sbst.: 0.0891 g AgBr.

C₁₈H₁₁O₂N₂Br. Ber. Br 21.78. Gef. Br 22.29.

5-Brom-6-Aethoxy- α , β -Naphthphenazin,



1 g Bromoxynaphtphenazin gelöst in Natriumalkoholat (0.1 g Natrium in 12 ccm absolutem Alkohol), filtrirt und mit Jodäthyl im

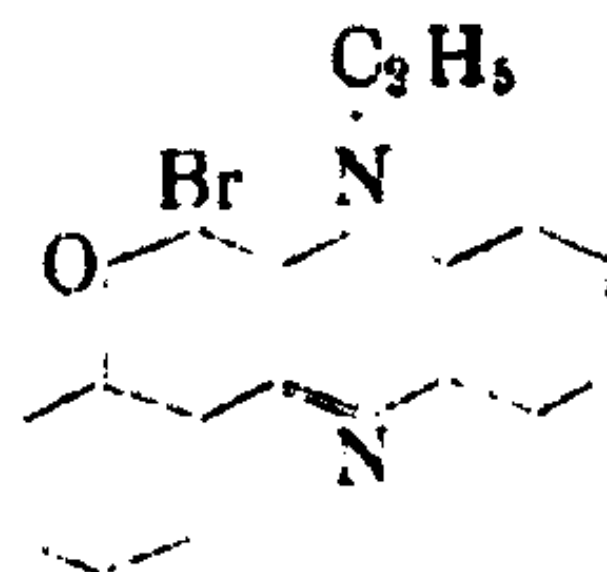
Ueberschuss am Kühler gekocht. Nachdem Entfärbung eingetreten ist, wird wieder mit etwas Natriumalkoholat und Jodäthyl versetzt, wieder gekocht, und dies so lange fortgesetzt, bis die Natriumlösung keine Farbenänderung mehr bewirkt. Beim Erkalten scheidet sich der Aethyläther in Nadeln aus. Ausbeute 60—70 pCt. der theoretischen.

Ledergelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 173°. Leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Aether, leicht in kaltem Chloroform.

0.1915 g Sbst.: 0.1050 g Av Br.

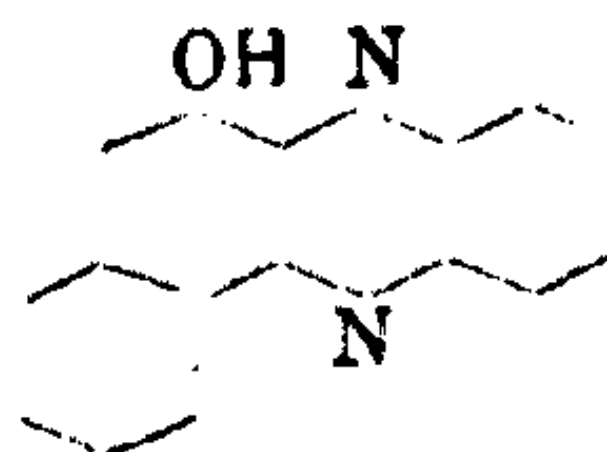
$C_{18}H_{13}ON_2Br$. Ber. Br 22.66. Gef. Br 22.80.

Leider gelang es mir nicht, auch den am Stickstoff äthylirten, tautomeren Aether, der also ein Bromäthylrosindon



wäre, zu fassen, wie es Kehrman und Messinger¹⁾ gelungen war, die Tautomerie des 6-Oxynaphthoquinazolinone zu beweisen.

Ersetzt man in der zuletzt beschriebenen Reaction das Jodäthyl durch Benzylchlorid, so verläuft die Reaction wesentlich anders. Es entsteht eine bromfreie, gelbe, krystallinische, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche, überhaupt ganz indifferente Verbindung, die noch nicht bei 300° schmilzt, und deren Analysenzahlen auf ein Oxynaphthoquinazolin, $C_{18}H_{10}ON_2$, bezw. die verdoppelte Formel oder auch auf eine Verbindung der Formel $C_{32}H_{18}O_2N_4$ schliessen lassen. Die Verbindung scheint mir übrigens identisch mit einem von Zincke²⁾ aus β -Naphthorhodol



erhaltenen, als »unlösliche Modification« des Eurhodols bezeichneten, Körper zu sein. Ueber die Constitution bestimmte Vermuthungen auszusprechen, ist vorläufig nicht möglich.

0.1508 g Sbst.: 0.4321 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.1531 g Sbst.: 15 cem N (18.5°, 758.5 mm).

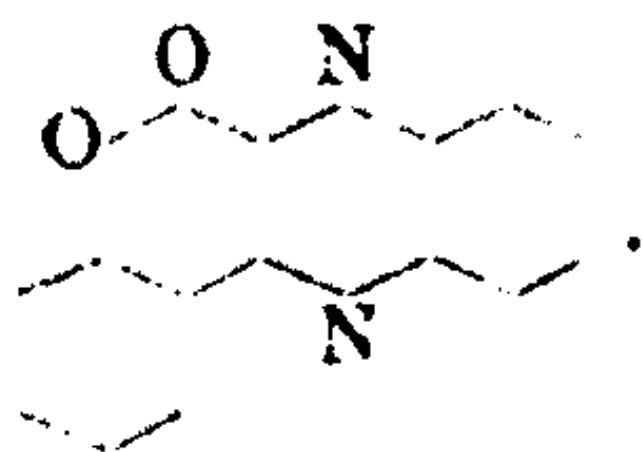
$C_{18}H_{10}ON_2$. Ber. C 78.00, H 4.10, N 11.41.

$C_{32}H_{18}O_2N_4$. » » 78.32, » 3.70, » 11.45.

Gef. » 78.16, » 4.29, » 11.31.

¹⁾ Diese Berichte 21, 2167 [1891].

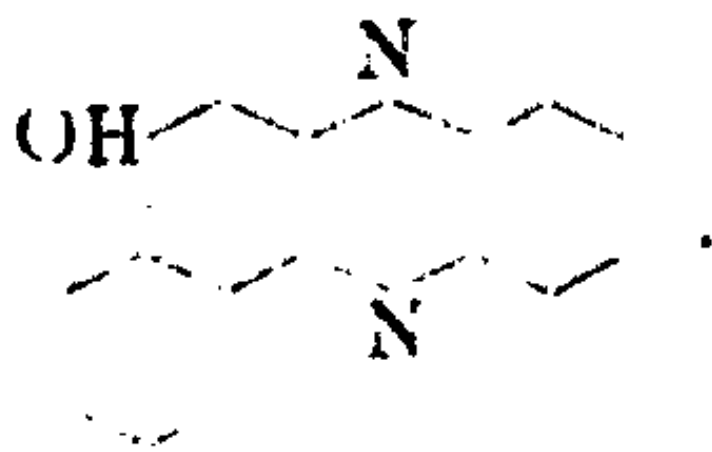
²⁾ Diese Berichte 26, 619 [1893].

5.6-Diketonaphtophenazin, Naphtophenazin- β -chinon,

Diese Verbindung, welche schon Zincke und Schmidt¹⁾ aus 5-Chlor-6-Oxy-Naphtophenazin und Zincke und Wiegand²⁾ aus 5,6-Dioxynaphtophenazin erhalten haben, entsteht aus Bromoxynaphtophenazin durch Auflösen in der dreifachen Menge Salpetersäure (1.5) und Fällen mit Wasser. Goldgelbe Nadeln aus Eisessig.

0.1643 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 769.7 mm).

$C_{16}H_8O_2N_2$. Ber. N 10.79. Gef. N 10.44.

6-Oxynaphtophenazin, α -Naphteurhodol,

Diese zuerst von Kehlmann³⁾ erhaltene Verbindung entsteht auf eigenthümliche Weise aus Bromoxynaphtophenazin. Während Phenol allein gegen letzteres nicht reagirt, bildet sich beim Kochen mit Phenol und Schwefelsäure quantitativ das α -Naphteurhodol.

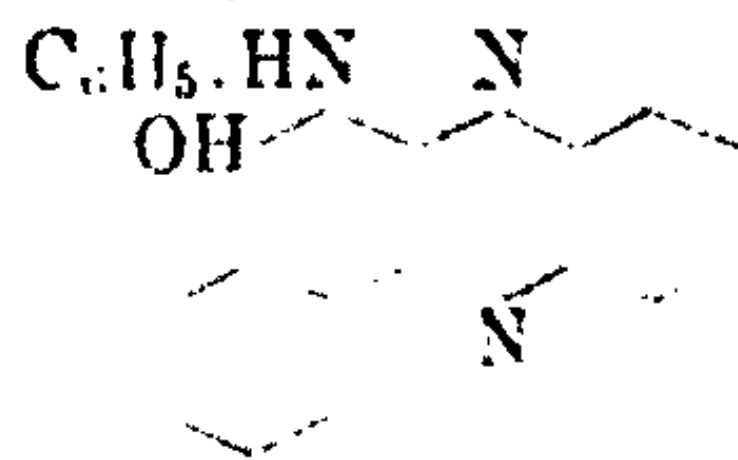
1 g Bromoxynaphtophenazin wird mit 10 ccm flüssigem Phenol und 1 ccm concentrirter Schwefelsäure 10 Minuten gekocht. Mit Alkohol verdünnt, mit Wasser gefällt.

Broncefarbene Nadeln aus Alkohol. Charakteristisches Natriumsalz.

0.1409 g Sbst.: 0.4022 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.1479 g Sbst.: 0.4229 g CO_2 , 0.0612 g H_2O . — 0.1342 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 752.5 mm). — 0.1630 g Sbst.: 16.2 ccm N (21.5°, 753.5 mm).

$C_{16}H_{10}ON_2$. Ber. C 78.00, H 4.10, N 11.41.

Gef. \rightarrow 77.87, 78.00, \rightarrow 4.81, 4.63, \rightarrow 11.19, 11.24.

5-Anilido-6-Oxy- α,β -Naphtophenazin, 5-Anilido- α -Naphteurhodol.

1 g Bromoxynaphtophenazin wird mit 20 ccm Anilin und 40 ccm Alkohol am Kühler gekocht, bis sich Alles gelöst hat. Filtrirt und

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 57 [1895].

²⁾ Ann. d. Chem. 286, 79 [1895].

³⁾ Diese Berichte 23, 2451 [1890].

mit mehr Alkohol versetzt. Das Anilid scheidet sich in rothen Nadeln aus. Ausbeute fast quantitativ.

Rothe Nadeln aus Eisessig, zinnberrothe Blättchen aus Benzol. Schmp. 210–220°. Unlöslich in Aether, schwer in Alkohol, leichter in Benzol, Toluol, Eisessig. Prachtvoll violett löslich in Natriumalkoholat und alkoholischem Alkali, nicht löslich in wässrigem Alkali.

0.1529 g Sbst.: 0.4385 g CO₂, 0.0663 g H₂O. — 0.1612 g Sbst.: 16.9 ccm N (22.5°, 759 mm).

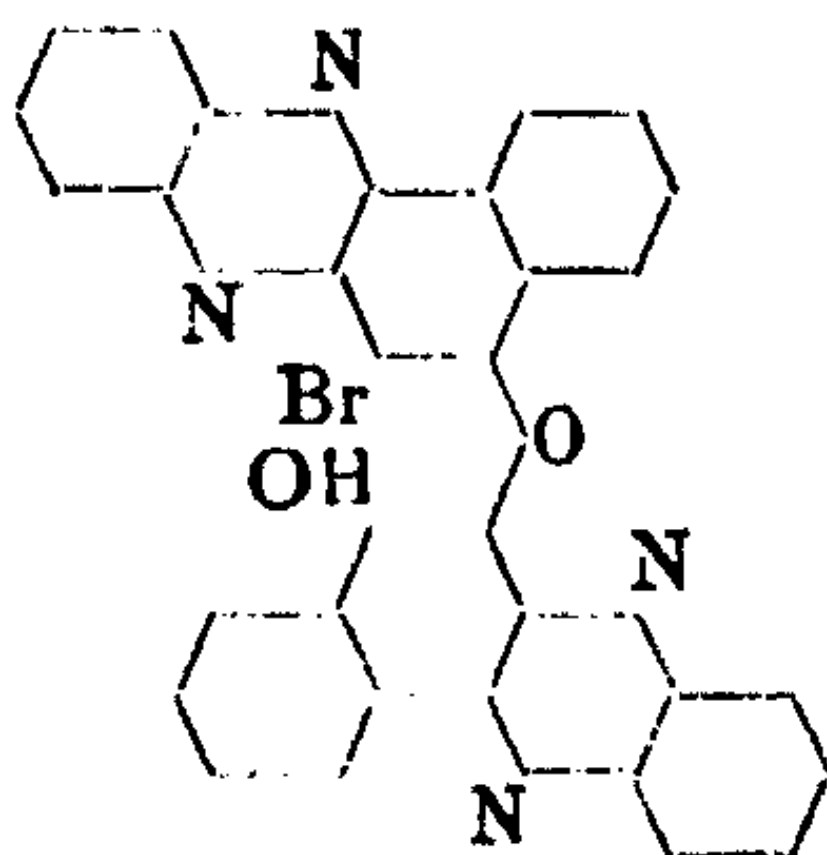
C₂₂H₁₅ON₃. Ber. C 78.28, H 4.48, N 12.49.
Gef. » 78.23, » 4.85, » 11.89.

Diacetylderivat. Gelbe Krystalle aus Alkohol + Wasser. Schmp. 226°.

0.1640 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 768.6 mm).

C₂₆H₁₉O₃N₃. Ber. N 10.00. Gef. N 9.49.

Bromoxydinaphthophenazinoxid.



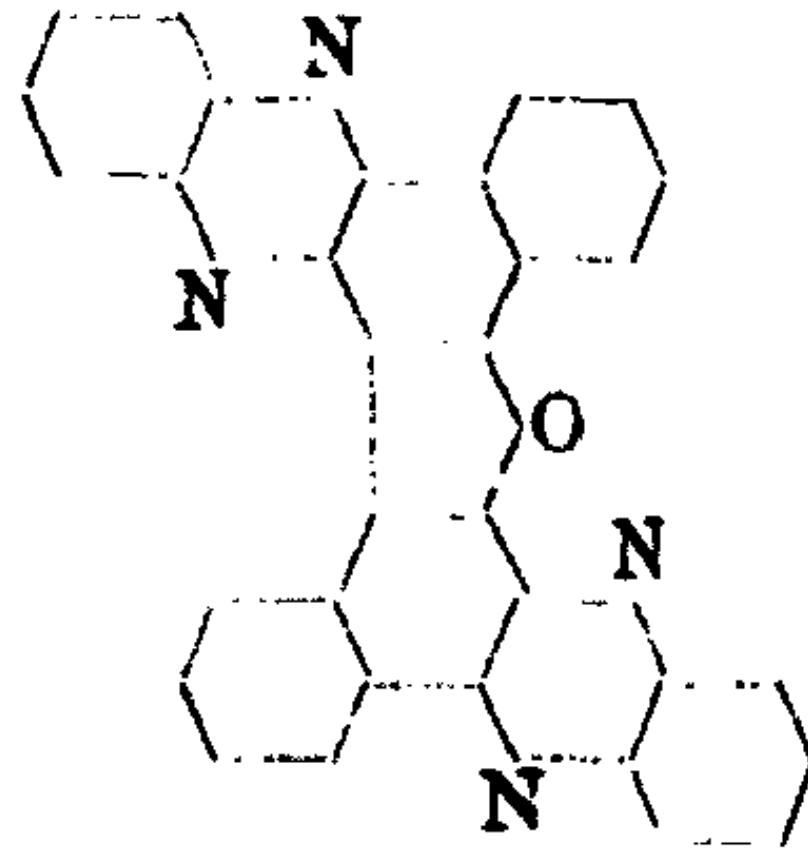
Diese Verbindung bildet sich, wenn man 1.1 g Bromoxynaphthophenazin mit 15 ccm Nitrobenzol erhitzt. Zunächst löst sich Alles, plötzlich kocht die Flüssigkeit unter Entweichen von Bromwasserstoffdämpfen auf und erstarrt zu einem Krystallbrei. Die Verbindung wird aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt und das Letztere mit absolutem Aether ausgewaschen.

Braunviolette Nadeln. Schmilzt bei 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in Alkali. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Letzterem momentan, sowie allmählich mit Wasser und Alkohol zu der folgenden Verbindung (s. u.)

0.1528 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 759.5 mm). — 0.1847 g Sbst.: 0.0614 g AgBr.

C₃₃H₁₇O₂N₄Br. Ber. C 67.46, H 3.01, N 9.86, Br 10.04.
Gef. » 67.46, » 4.03, » 9.89, » 14.15.

Dinaphthophenazinfuran,

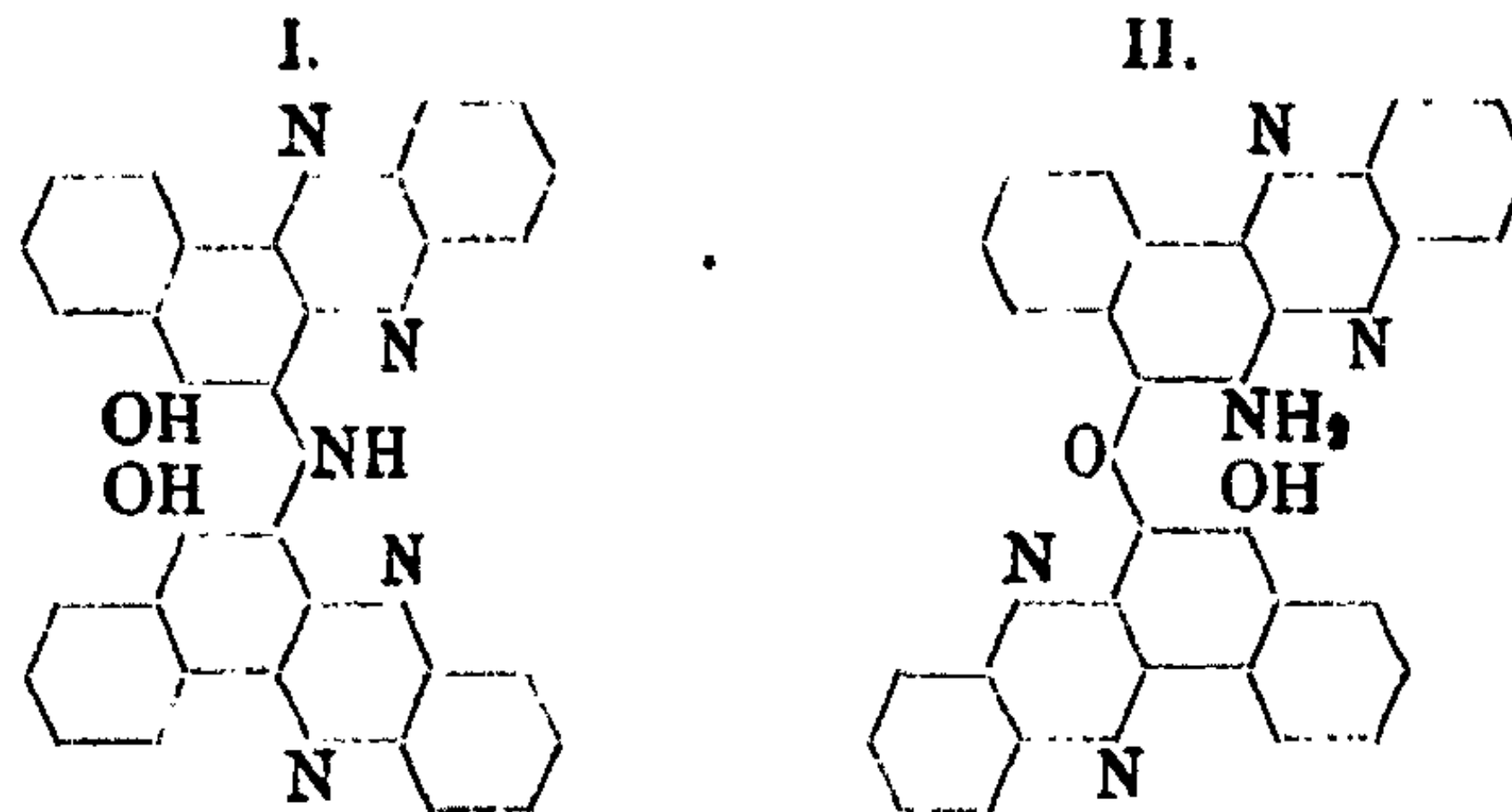


0.8 g Bromoxydinaphthophenazinoxid werden mit einer Lösung von 0.3 g Natrium in 30 ccm Alkohol gekocht. Momentan geht die braune Verbindung in eine gelbe, flockige über. Mit heissem Wasser gewaschen. Prachtvoll grünelbe Nadeln aus siedendem Nitrobenzol. Schmp. über 300°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1672 g Stbst.: 0.4954 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1681 g Stbst.: 17.2 ccm N (22.5°, 755 mm).

C₃₂H₁₆ON₄. Ber. C 81.31, H 3.42, N 11.89.
Gef. » 80.82, » 3.95, » 11.90.

Dioxydinaphthophenazinimid (I), bzw. Aminoxydinaphthophenazinoxid (II).



Während Bromoxynaphthophenazin gegen Ammoniak in der Kälte beständig ist, reagiert es damit in der Hitze. Es entsteht nicht, wie zu erwarten wäre, das kürzlich von Kehrman¹⁾ dargestellte 5-Amino-6-Oxy-Naphthophenazin, sondern zwei Moleküle reagieren gegen Ammoniak entweder so, dass die beiden Bromatome mit zwei Ammoniakwasserstoffen austreten (I), oder so, dass zunächst gebildetes Aminoxydinaphthophenazin auf unverändertes Bromoxynaphthophenazin in statu nascendi wirkt unter Abspaltung von Bromwasserstoff (II). Aus weiter unten zu erörternden Gründen möchte ich Formel II den Vorzug geben.

0.5 g Bromoxynaphthophenazin werden gelöst in einer Mischung von 185 ccm Alkohol und 15 ccm gesättigtem alkoholischem Ammo-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3071 [1900].

niak. Filtrirt, auf dem Wasserbade eben zum Sieden erhitzt und dann sich selbst überlassen. Abscheidung von feinen Nadelchen. Abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, bei 90° getrocknet.

Die Verbindung enthält 1 Mol. Krystallwasser. Olivgrüne Nadelchen. Unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in Benzol, Toluol. Färbt sich beim Erhitzen blau und schmilzt nicht bei 300°. Verhalten gegen Nitrobenzol s. u.

0.1561 g Sbst.: 0.4173 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 0.4408 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.1537 g Sbst.: 17.9 ccm N (22.5°, 767.1 mm).

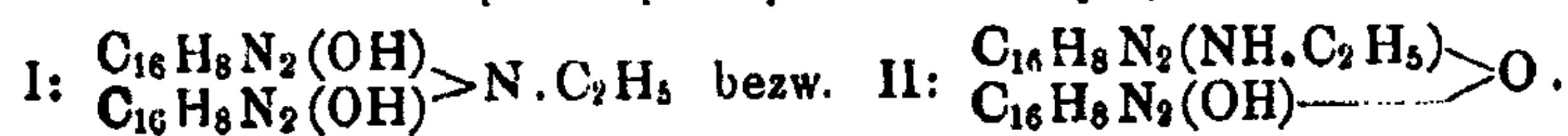
C₃₂H₁₉O₂N₅ + H₂O. Ber. C 73.37, H 4.05, N 13.41.
Gef. » 72.92, 73.41, » 4.30, 4.18, » 13.36.

Eine Wasserbestimmung ist nicht auszuführen, da das Wasser erst bei hoher Temperatur fortgeht, wobei sich die Verbindung weiter zersetzt (s. u.). Dieselbe Verbindung bildet sich auch aus dem oben beschriebenen Anilidooxynaphtphenazin, schon beim Stehen der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung in der Kälte, indem der Anilinrest abgespalten wird.

0.1546 g Sbst.: 0.4164 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1529 g Sbst.: 0.4120 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 17.2 ccm N (23°, 757.4 mm).

Gef. C 73.47, 73.50, H 4.05, 4.13, N 13.56.

N-Aethyl-Dioxydinaphtphenazinimid bzw. Aethylaminoxynaphtphenazinimid,



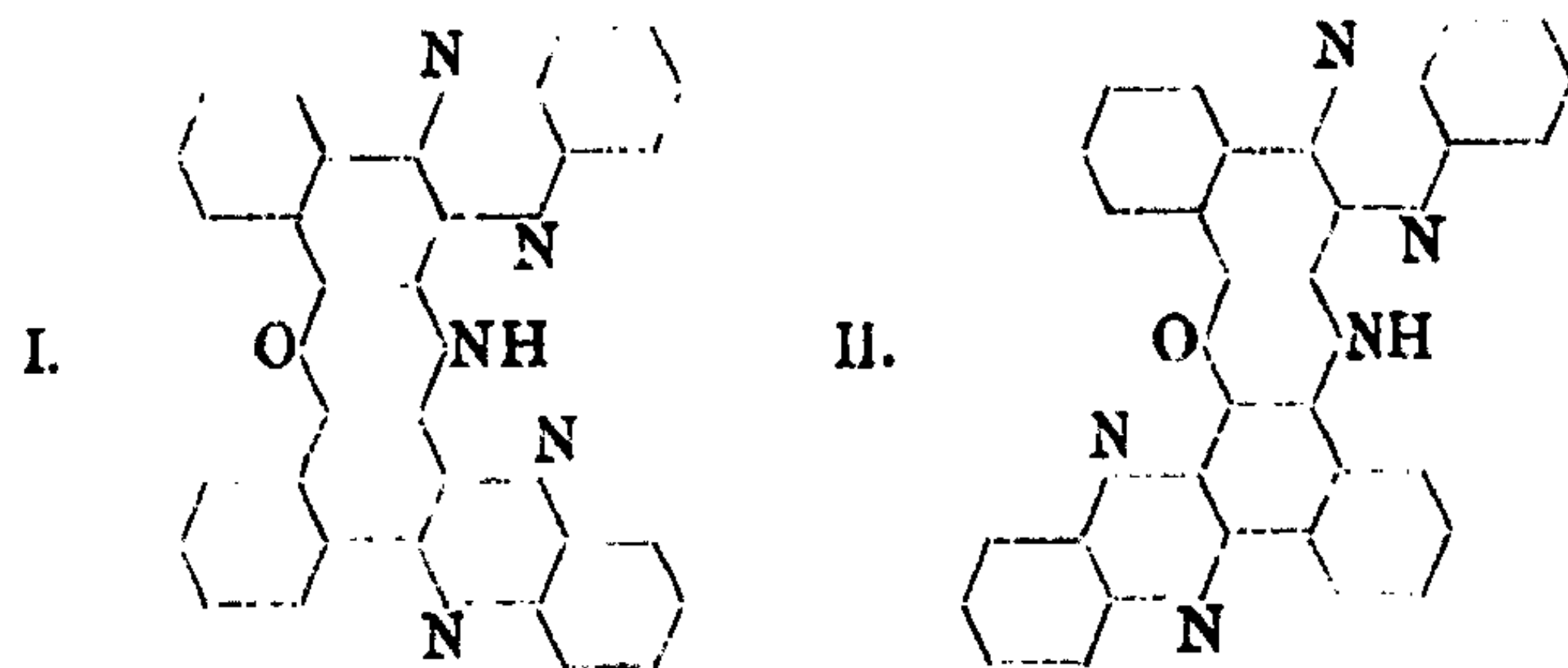
2 g Bromphenazin in 100 ccm Alkohol werden mit 4 g Aethylaminlösung (33 pCt.) versetzt, die Lösung filtrirt und gekocht. Die Verbindung scheidet sich dann sofort aus. Abgesaugt, mit Alkohol gewaschen.

Olivgrüner, amorpher Körper. Eigenschaften wie der vorige.

0.1516 g Sbst.: 0.4231 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1509 g Sbst.: 17.7 ccm N (23°, 774 mm).

C₃₁H₂₃O₂N₅. Ber. C 76.50, H 4.35, N 13.16.
Gef. » 76.13, » 4.52, » 13.54.

Dinaphtphenazinnoxazin,



Diese Verbindung bildet sich aus den beiden vorigen, allmählich

und unvollständig beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig, momentan und quantitativ beim Lösen in siedendem Nitrobenzol.

1.2 g der Verbindung $C_{32}H_{19}O_2N_5 + H_2O$ werden mit 35 ccm Nitrobenzol zum Kochen erhitzt und erkalten gelassen. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt.

1.2 g der Verbindung $C_{34}H_{23}O_2N_5$ werden zunächst mit Eisessig gekocht, wobei ein Theil der Verbindung umgewandelt wird. Darauf wird noch mit siedendem Nitrobenzol behandelt wie oben.

Das Dinaphtophenazinoxazin entsteht aus $C_{33}H_{19}O_2N_5 + H_2O$ durch Abspaltung von $2 H_2O$, aus $C_{34}H_{23}O_2N_5$ durch Abspaltung in Alkohol. Letztere Reaction würde allerdings der Regel widersprechen, nach der in secundären Aminen der Wasserstoff beweglicher ist als das Radical. Aber bei diesen hohen Molekülen kann eine Reaction schon einmal anders verlaufen als gewöhnlich. Aus dieser Abspaltung von Alkohol würde sich die Formel II der drei letzten Verbindungen herleiten.

Das Oxazin bildet schwarzblaue, glänzende Nadeln. Schmp. über 300° . Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

a) Aus $C_{33}H_{19}O_2N_5 + H_2O$: 0.1659 g Sbst.: 0.4768 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.1549 g Sbst.: 0.4463 g CO_2 , 0.0547 g H_2O . — 0.1502 g Sbst.: 18.4 ccm N (19.5° , 769.7 mm).

b) Aus $C_{34}H_{23}O_2N_5$: 0.1543 g Sbst.: 0.4434 g CO_2 , 0.0543 g H_2O . — 0.1434 g Sbst.: 17.8 ccm ccm N (20° , 770 mm).

$C_{33}H_{17}ON_5$.	Ber. C 78.70,	H 3.52,	N 14.40.
	Gef. » 78.40, 78.60,	» 4.16, 3.95,	» 14.29. (a)
	» » 78.40,	» 3.94,	» 14.46. (b)

Zum Schluss sei bemerkt, dass das Dinaphtophenazinfuran und Dinaphtophenazinoxazin von allen bisher bekannten aromatischen Verbindungen die grösste Anzahl (neun) condensirte Kerne im Molekül enthalten.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

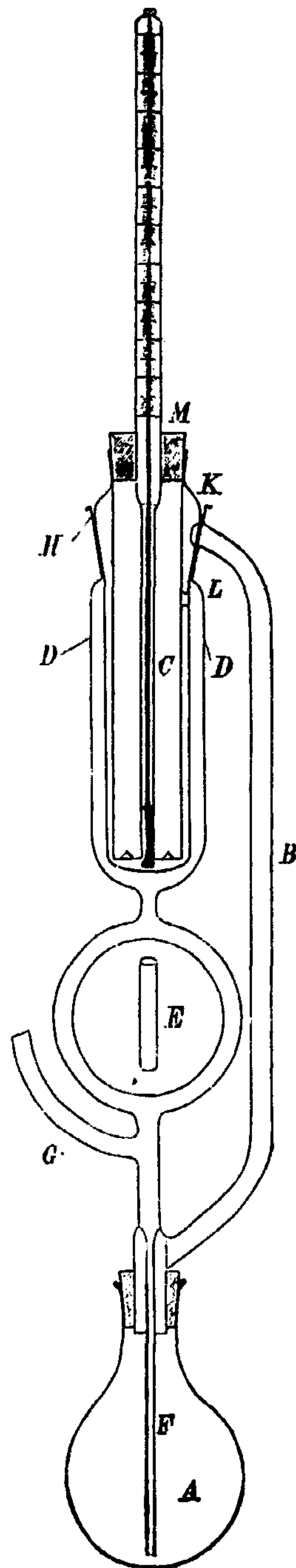
162. C. N. Riiber: Eine Modification des Landsberger'schen Apparates zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In diesen Berichten 31, 458 [1898] hat W. Landsberger ein Verfahren zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung veröffentlicht, welches seiner Einfachheit und Schnelligkeit wegen bald in den chemischen Laboratorien allgemeine Verwendung fand. Diese schöne Methode hat jedoch die Uannehmlichkeit, wie auch Landsberger

selbst bemerkt, dass sie ziemlich grosse Mengen reiner Lösungsmittel erfordert. Ich habe nun insofern seinen Apparat verändert, als ich das Lösungsmittel, nachdem die Dämpfe desselben condensirt sind, wieder in das Siedekölbchen zurückfliessen lasse, in welchem die Dampfbildung stattfindet. Durch den in dieser Weise bewirkten stetigen Kreislauf wird erzielt, dass man weit weniger Lösungsmittel braucht, und dass eine Verunreinigung desselben nur einen sehr geringen Einfluss ausübt, weil die in dem Siedekölbchen befindliche Flüssigkeit immer dieselbe Zusammensetzung hat, weshalb auch die von ihr entwickelten Dämpfe immer dieselbe Zusammensetzung und Temperatur besitzen. Auch fällt bei dieser Anordnung das Zurückgiessen der condensirten Flüssigkeit in den Siedekolben und das dadurch bewirkte Unterbrechen des Siedens fort.

Die nebenstehende Skizze zeigt des Näheren, wie der ganz aus Glas gefertigte Apparat eingerichtet ist. Unten befindet sich ein Siedekölbchen A aus Jenaer Gerätheglas von 200 ccm Inhalt, in welchem die Dämpfe des Lösungsmittels durch directes Erhitzen mit einem Bunsenbrenner entwickelt werden; sie dringen durch das verticale weite Dampfrohr B in das Gefäss C hinein, in welchem sie die Lösung durchströmen, deren Siedetemperatur man bestimmen will, und gehen von diesem in den äusseren Mantel D hinaus und weiter in den Kugelhühler E, von welchem das verdichtete Lösungsmittel durch das Rohr F in das Siedekölbchen zurückkehrt. Durch das Rohr G communicirt das Innere des Apparats mit der Atmosphäre; es wird zweckmässig mit einem Schlauch verbunden, dessen anderes Ende weit von der Flamme entfernt ist. Das genannte Gefäss C, in welchem die Temperatur bestimmt wird, kann mittels eines Schliffes H nach Belieben in den Mantel D eingesetzt oder herausgenommen wer-



den und besteht aus zwei concentrisch in einander angebrachten weiten Röhren; das äussere Rohr ist oberhalb der Schliffstelle dem inneren angeschmolzen und endet unten in einem runden Boden; das innere Rohr ist oben und unten offen. In der Schliffstelle des äusseren Rohres ist ein Loch K so angebracht, dass es beim Einsetzen des Gefässes in den Mantel in Verbindung mit dem Dampfrohre B kommt, wodurch die Dämpfe in den Zwischenraum der beiden Röhren des Gefässes dringen und unten durch die eingefüllte Lösung in das innere Rohr strömen, von welchem sie durch das Loch L in den Mantel D entweichen. Das Thermometer, mittels dessen die Temperatur der Lösung bestimmt wird, und welches durch einen Korkstopfen M in dem Gefäss angebracht wird, ist unten, wo es mit der Flüssigkeit und den Dämpfen in Berührung kommt, massiv, damit das Durchwärmen erleichtert wird, oben aber hohl und mit Milchglasscala versehen des bequemeren Ablesens wegen. Die benutzten Thermometer sind übrigens so eingerichtet und eingetheilt, wie Landsberger angegeben hat; sie werden am besten durch eine Lupe abgelesen, die in einem auf dem Thermometerrohre verschiebbaren Halter befestigt ist; mittels dieses Hilfsmittels kann man bei einiger Uebung die Temperatur auf $\frac{1}{400}^{\circ}$ C. abschätzen. Der ganze Apparat wird am besten in einem gewöhnlichen eisernen Stativ mittels zwei Klemmen befestigt, die das Dampfrohr B oben und unten festhalten. Auf diese Weise nimmt der Apparat nicht viel mehr Platz ein als z. B. ein gewöhnlicher Schmelzpunktapparat und kann daher vortheilhaft immer fertig zum Gebrauch auf dem Arbeitsplatz stehen.

Will man eine Bestimmung ausführen, so werden in das Siedekölbchen A circa 70 ccm Lösungsmittel eingefüllt (im Nothfalle kann man mit circa 30 ccm auskommen); das Gefäss C wird aus dem Mantel D genommen und durch einen Korkstopfen ersetzt und nun das Lösungsmittel in mässiges Sieden gebracht, so dass die Dämpfe den Mantel füllen. In dieser Weise bleibt das Lösungsmittel während der ganzen Untersuchung ohne Unterbrechung im Sieden bei unveränderter Flamme. Die Bestimmung des Siedepunkts des reinen Lösungsmittels oder der Lösung wird nun in der Weise ausgeführt, dass man eine bestimmte Menge Lösungsmittel resp. Substanz und Lösungsmittel in das Gefäss C bringt, das Thermometer nebst Korkstopfen einsetzt und es in den Dampfmantel bringt, ohne es zu fest an den Schliff zu drücken. Was die Menge des eingefüllten Lösungsmittels, die Beobachtung der Temperatur u. s. w. betrifft, so habe ich ebenso verfahren wie Landsberger; bei solchen Flüssigkeiten jedoch, z. B. Benzol oder Chloroform, bei denen eine starke Condensation auftritt, habe ich es zweckmässig gefunden, die Flüssigkeit des Gefässes bis zum Sieden zu erhitzen, bevor es in den Mantel eingesetzt wird. Auch habe ich bei der Bestimmung des Siedepunkts der Lö-

sung die Temperatur nach der Zeit abgelesen, welche gemäss dem Versuche mit dem reinen Lösungsmittel für das Durchwärmen des Thermometers als erforderlich gefunden war. Ist also z. B. bei Benzol 5 Minuten für die constante Einstellung des Thermometers nöthig, so habe ich auch bei dem Versuche mit der gelösten Substanz die Temperatur nach 5 Minuten abgelesen und das Gefäss herausgenommen. Allerdings bleibt schon vorher die Quecksilbersäule des Thermometers einige Zeit fest stehen; diese scheinbare Temperaturconstanz ist jedoch durch zwei entgegengesetzte Bewegungen verursacht, indem das Quecksilber des allmählichen Durchwärmens wegen langsam steigt und andererseits der stattfindenden Condensation wegen sinkt.

	Ange- wandte Menge der Substanz in Gramm	Ange- wandte Menge Lösungs- mittel in Gramm	Menge Substanz auf 100 g Lösungs- mittel in Gramm	Siede- punkts- erhöhung in Graden C.	Ge- fundenes Mole- kular- gewicht
Lösungsmittel: Aethyläther. Molekulare Siedepunktsconstante 21.1°.					
Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$	0.1063	4.714	2.255	0.365	130
"	0.2782	6.947	4.004	0.666	127
Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2 = 182$	0.3225	5.909	5.458	0.629	188
Lösungsmittel: Benzol. Molekulare Siedepunktsconstante 26.7°.					
Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$	0.2553	7.729	3.803	0.666	132
Benzoësäureäthylester $C_9H_{10}O_2 = 150$	0.3750	8.104	4.627	0.802	154
Anthracen $C_{14}H_{10} = 178$	0.2895	8.285	3.494	0.515	181
Lösungsmittel: Chloroform. Molekulare Siedepunktsconstante 36.6°.					
Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$	0.5135	12.384	4.146	1.252	121
"	0.3752	11.942	3.142	0.945	122
Benzil $C_{14}H_{10}O_2 = 210$	0.4314	14.111	3.057	0.550	204
Benzoësäureäthylester $C_9H_{10}O_2 = 150$	0.4275	13.737	3.111	0.808	141
Lösungsmittel: Aceton. Molekulare Siedepunktserhöhung 16.7°.					
Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$	0.4073	5.604	7.268	0.950	128
Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2 = 182$	0.2160	8.351	2.586	0.250	173
Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff. Molekulare Siedepunkts- erhöhung 23.7°.					
Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$	0.5569	10.410	5.351	0.999	127
Benzoësäure $C_7H_6O_2 = 122$	0.7116	11.430	6.227	0.560	264
Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2 = 182$	0.5525	11.343	4.871	0.619	186
Lösungsmittel: Aethylalkohol. Molekulare Siedepunktserhöhung 11.5°.					
Naphtalin $C_{10}H_8 = 128$	0.2823	7.273	3.882	0.305	146
Benzoësäure $C_7H_6O_2 = 122$	0.3584	7.424	4.828	0.494	112

Dieser Messungsweise halber habe ich fast immer etwas niedrigere Molekulargewichte gefunden, als Landsberger. Vor dem Wiegen des mit der Lösung gefüllten Gefässes habe ich das Thermometer nebst seinem Korkstopfen durch einen ganzen Stopfen ersetzt.

Die Bestimmung einer Siedepunktserhöhung, bei welcher drei einzelne Versuche ausgeführt werden, nämlich erst ein Versuch mit dem reinen Lösungsmittel, dann mit der Lösung und wieder mit dem Lösungsmittel, dauert $\frac{3}{4}$ Stunde; bei Versuchsreihen, bei denen man abwechselnd Lösungsmittel und Lösungen untersucht, erfordert jede Bestimmung der Erhöhung $\frac{1}{2}$ Stunde.

Schliesslich theile ich sämtliche Versuche (s. S. 1063) mit, die ich mit reinen Substanzen von bekannter Moleculargrösse ausgeführt habe¹⁾.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

168. **K. A. Hofmann und W. Prandtl: Ueber die Zirkonerde im Euxenit von Brevig.**

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 29. März 1901.)

Bei Versuchen, die geringen Mengen Blei²⁾ aus dem Euxenit von Brevig zu gewinnen, fand der Eine von uns in den Auszügen des Schwefelsäurerückstandes mit basisch weinsaurem Ammonium ausser Blei und Titan auch Zirkonerde. Aber diese besass Eigenschaften, die die Anwesenheit eines unbekanntes Oxydes wahrscheinlich machten. Diese Annahme wurde bestätigt durch die Untersuchung von 3 kg des genannten Materiales.

Die bisher unbekanntes, dem Zirkonoxyd nahe stehende Substanz wollen wir Euxenerde nennen, ohne damit zu behaupten, dass sie das Oxyd nur eines Elementes sei. Von den gegenwärtig vielfach untersuchten Cer- und Ytter-Erden unterscheidet sich die Euxenerde quantitativ dadurch, dass sie aus schwach mineralaurer Lösung durch Oxalsäure nicht gefällt wird.

Wir wollen zunächst die Eigenschaften unserer Erde besprechen, dann die bis jetzt beste Darstellungsmethode angeben und schliesslich die quantitative Analyse zweier Euxenitminerale verschiedener Herkunft folgen lassen.

¹⁾ Der beschriebene Apparat wird von der Firma Max Stuhl, Philippstrasse 22, Berlin NW., geliefert.

²⁾ Diese Berichte 33, 3128 [1900]; 34, 408 [1901].

Wie das Zirkonoxyd ist auch unsere Erde weiss, im Wasserstoffstrome nicht reducierbar und nach dem Glühen in Säuren kaum löslich. Zum Aufschliessen muss man mit Natriumbisulfat schmelzen und dann noch mit Schwefelsäure nahezu abrauchen. Die wässrigen Lösungen sind farblos, geben mit Ammoniak und mit Aetzkalkalien weisse, flockige, rasch untersinkende, auch im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge. Die schwach salzsaure Lösung giebt mit Wasserstoffsuperoxyd allmählich einen weislichen Niederschlag. Oxalsäure fällt nichts aus, auch wenn man vorher mit Ammoniak bis zur Trübung die Mineralsäure abgestumpft hat. Das Chlorid giebt mit Zink und Salzsäure keine Färbung. Tannin fällt die schwach saure Lösung sofort unter Bildung hellbräunlich-gelber Flocken. Ferrocyanium-Lösung erzeugt nach einigen Minuten einen bräunlich gelblichen Niederschlag. Chromotropsäure färbt nur schwach röthlich; doch ist dies wohl auf kaum entfernbare minimale Spuren von Titan¹⁾ zurückzuführen.

Schmilzt man das Oxyd mit kohlen saurem Natrium 2 Stdn. lang, so geht danach beim Ausziehen mit Wasser nichts in Lösung. Wenn man aber den ausgewaschenen Rückstand mit 15-procentiger Salzsäure übergiesst, so löst sich in ca. 2 Stdn. die Erde auf, Zirkonerde bleibt dabei grossentheils zurück. Sv anberg hat daraus, dass Zirkon unter diesen Bedingungen zum kleineren Theile gelöst wird, grossentheils aber zurückbleibt, auf die Existenz einer »Norerde« geschlossen, doch haben sich seine Annahmen später als irrig erwiesen²⁾.

Unsere Erde unterscheidet sich von dem Zirkonoxyd durch die Fällbarkeit mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, durch das fast doppelt so hohe Aequivalentgewicht und durch die Curcumareaction.

Während Zirkonchlorid mit etwas Curcumatinctur und verdünnter Salzsäure bald eine intensiv goldrothgelbe Lösung giebt, bleibt in unserem Falle der Farbstoff am Boden liegen, die überstehende Flüssigkeit ist nach dem Absetzen farblos.

Zur Darstellung verarbeiteten wir 3 kg Euxenit von Brevig in folgender Weise.

Das gepulverte und durch Abschrecken möglichst fein verteilte Material wird mit Natriumbisulfat aufgeschlossen und dann mit Schwefelsäure nahezu bis zur Trockne abgeraucht. Der kalt bereitete

¹⁾ Wie ich kürzlich in Gemeinschaft mit Hrn. Hans Geisow fand, giebt Chromotropsäure (von den Höchster Farbwerken Meister, Lucius & Brüning) noch mit sehr verdünnten Titanlösungen eine intensiv rothe Farbe. Dies ist nach der Wasserstoffsuperoxydreaction die empfindlichste Titanreaction.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 58, 145.

wässrige Auszug wird nach dem Filtriren aufgeköcht. Die Fällung enthält ausser Titansäure, Niobsäure und Zirkonoxyd auch kleine Mengen unserer Erde und wird deshalb später mitverarbeitet.

Das Filtrat hiervon fällt man mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammonium (um die freiwerdende Mineralsäure etwas abzustumpfen). Die Ytter- und Cer-Erden fallen als unlösliche Oxalate heraus. Die Lösung enthält Eisen, Aluminium, Uran, Titan, etwas Niob, Zirkon und unsere Substanz. Man fällt mit Ammoniak und Schwefelammonium in der Wärme aus. Diesem Niederschlag entzieht man durch verdünnte schweflige Säure das Eisen und einen Theil der Thonerde und das Uran. Zurückbleibt ein Gemisch von Titansäure, Niob, Zirkon, unserer Erde und etwas Thonerde. Dies wird mit der oben erwähnten, in der Hitze entstandenen Fällung vereinigt, mit Natriumbisulfat geschmolzen und mit dem 600-fachen (auf das Oxydgemisch berechnet) Gewicht 20-procentiger Essigsäure, der 1 pCt. freie Schwefelsäure zugesetzt wurde, 10 Stdn. lang gekocht¹⁾. Niobsäure und die Hauptmenge der Titansäure fallen hierbei aus. Das Filtrat wird auf circa $\frac{1}{10}$ eingeeengt und dann in überschüssige reine Kalilauge gegossen. Der nun thonerdefreie Niederschlag wird eventl. durch Waschen mit Schwefelammonium und schwefliger Säure von noch anhaftendem Eisen befreit und dann verglüht. Nach dem Schmelzen mit dem 6-fachen Gewichte Kaliumcarbonat und Ausziehen mit heissem Wasser hinterbleibt ein Gemisch unserer Erde mit Zirkonoxyd und Spuren von Titansäure. Nun digerirt man mit 15-procentiger reiner Salzsäure und filtrirt nach 4 Stdn. ab; der Rückstand enthält hauptsächlich Zirkonoxychlorid, in Lösung gehen ausser unserer Euxenerde noch Spuren von Titansäure, etwas Zirkon und eine wahrscheinlich noch unbekannt Substanz, deren Chlorid die Lösung gelb färbt.

Der Salzsäureauszug wird mit etwas Schwefelsäure eingedampft, bis der Chlorwasserstoff vertrieben ist, und dann mit 20-procentiger Essigsäure und 1 pCt. freier Schwefelsäure zur Entfernung der letzten Spuren Titan 10 Stunden lang gekocht. Allerdings fällt hierbei auch unsere Erde theilweise heraus, doch kam es uns bisher nicht sowohl auf die Ausbeute an, als auf die Sicherheit, das Titan auszuschliessen.

Das Filtrat dampft man zur Entfernung der Essigsäure ein, giesst dann in reinste, überschüssige Kalilauge, wäscht den Niederschlag und löst ihn dann in verdünnter kalter Schwefelsäure.

Um nun Zirkon und unsere Erde zu trennen, versetzt man mit Ammoniak bis eben noch alles gelöst bleibt und fällt dann mit überschüssiger Ammoniumcarbonatlösung (auf 1 g Oxyd ca. 10 g festes Ammoniumcarbonat).

¹⁾ Die Methode von G. Streit und B. Franz, Journ. für prakt. Chem. 108, 65, in Jannasch's Leitfaden der Gewichtsanalyse.

Die Zirkonerde geht in Lösung, nimmt aber das neue Oxyd theilweise mit sich, wie die folgenden Aequivalentgewichtsbestimmungen der durch Ammoniumcarbonat gelösten Oxyde beweisen.

I. 0.2880 g Sulfat, bei 360—400° gew.-const., gaben beim Glühen 0.1444 g Oxyd	
II. 0.1414 g „ „ „ „ „ „ „ „ „	0.0746 g „
III. 0.1628 g „ „ „ „ „ „ „ „ „	0.0864 g „

Daraus folgen die Aequivalentgewichte I = 32.2, II = 36.6, III = 37.2. Zirkon hat das Aequivalentgewicht = 22.65¹⁾.

Die vorstehenden Analysen beweisen also, dass auch in den Ammoniumcarbonatlösungen ausser Zirkon noch eine Erde mit höherem Aequivalentgewicht vorhanden sein muss. Wir halten diese für identisch mit unserer Euxenerde.

Die Ammoniumcarbonatfällung enthält zunächst immer noch etwas Zirkon, und erst durch dreimaliges Fällen mit Ammoniumcarbonat gelang es uns, die Euxenerde zirkonfrei zu erhalten.

In den folgenden Bestimmungen wurden die wiederholt durch kohlensaures Ammonium gefällten Theile in kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, dann mit Schwefelammonium und schwefliger Säure vollständig ausgewaschen. Der Rückstand gab beim Abrauchen mit Schwefelsäure bei 360—400° gewichtsconstanten Sulfat.

0.2176 g Sulfat, bei 360—400° gew.-constant, gab beim Verglühen 0.1234 g Oxyd.

Daraus folgt das Aequivalentgewicht zu 44.4 und auf vierwerthiges Element berechnet das Atomgewicht 177.6.

Um nun eine Garantie für die Einheitlichkeit unseres Stoffes zu gewinnen, haben wir das Hydroxyd in einer eben hinreichenden Menge kalter verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann mehrere Stunden lang die Lösung im Sieden erhalten.

Aehnlich wie bei Zirkon oder Thor schied sich auch hier eine beträchtliche Menge eines weissen pulvrigen Niederschlages aus, der mit heissem, schwach angesäuertem Wasser gewaschen wurde. Da die Möglichkeit vorlag, dass diese Ausscheidung noch kleine Mengen Titansäure enthielte, wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure das Sulfat löslich gemacht und dann mit der 200-fachen Menge 20-procentiger Essigsäure 10 Stunden lang gekocht. Aus dem Filtrate erhielten wir durch Fällen mit Ammoniak, Waschen mit Schwefelammonium und dann mit schwefliger Säure ein Hydroxyd, das bei der Zersetzung seines Sulfats folgende Werthe ergab:

0.1170 g Sulfat, bei 360—400° gew.-constant, gab beim Glühen 0.0664 g Oxyd.

¹⁾ Hier seien der Bequemlichkeit halber alle Atomgerichte auf O = 16 bezogen. Die obengiltigen Resultate sollen später auf H = 1 und O = 16 berechnet mitgetheilt werden.

Daraus folgt $R^{IV} = 177.9$. Dieser Werth, verglichen mit dem vorher erhaltenen, zeigt, dass durch partielle Ausfällung des Sulfats in der Hitze diese Erde nicht mehr zerlegbar ist. Ob dies überhaupt der Fall ist, können wir noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Bekannte Beimengungen wie Titansäure, Niobsäure und auch Zirkonerde liessen sich nicht mehr feststellen.

Die farblose Chloridlösung gab mit Wasserstoffsperoxyd nur eine sehr schwache Gelbfärbung und allmählich eine weissliche Fällung, mit Zink und Salzsäure keine Färbung, mit Curcumatinctur und verdünnter Salzsäure allmählich eine braune Ausscheidung, während die überstehende Lösung ganz farblos war. Ferrocyankalium fällte einen bräunlichgelben Niederschlag; auf Tannin-Zusatz schieden sich hellbräunlichgelbe Flocken aus. Oxalsäure gab auch nicht die geringste Trübung. Das trockene Oxyd und das Hydroxyd sind weiss. Nach diesen Reactionen dürfen wir sagen, dass in der aus Brevig-Euxenit abgeschiedenen Zirkonerde eine neue Erde vorkommt, die durch überschüssige Ammoniumcarbonatlösung fällbar ist.

Um übrigens zu dieser Einsicht zu gelangen, genügt es, die salzsauren Auszüge der Kaliumcarbonatschmelze einmal mit Ammoniumcarbonat zu fällen. Unsere mit solchen noch zirkonhaltigen Materialien erhaltenen Werthe sind:

$R^{IV} = 137.2$, $R^{IV} = 140.4$, $R^{IV} = 150$. Zirkon hat ein Atomgewicht $R^{IV} = 90.6$.

Dass Zirkon im Euxenit von Brevig auch vorkommt, constatirten wir durch Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Theiles der Kaliumcarbonatschmelze. Die hierin enthaltene Erde lieferte nach wiederholter Lösung in Ammoniumcarbonat bei der Aequivalentbestimmung Werthe, die mit Zirkon sehr nahe übereinstimmen z. B. $R^{IV} = 91.5$. Auch bestätigten die qualitativen Reactionen dieser Substanz die Anwesenheit von Zirkon in diesen in Ammoniumcarbonat löslichen Theilen.

Wir müssen noch erwähnen, dass neben unserer farblosen Euxenerde noch kleine Mengen eines uns unbekanntes Stoffes vorkommen, der ein gelbes Chlorid giebt und durch Zink und Salzsäure unter grünlichbrauner Farbenseinung reducirt wird. Vom Uran unterscheidet er sich durch die braungelbe Fällung mit Ferrocyankalium. Vielleicht steht dieser dem Tantal nahe, doch besitzt er eine ausgesprochenere Basennatur.

In den mit Ammoniumcarbonat wiederholt gefällten Proben unserer Erde fand er sich nicht mehr vor.

Die Isolirung dieser Substanz und die Verbesserung der Trennungsmethoden der Exenerde von Titan und Zirkon wird den nächstliegenden Zweck unserer weiteren Untersuchungen bilden.

Da der Euxenit wohl den meisten Chemikern wenig bekannt sein dürfte, so lassen wir hier noch unsere beiden Analysen folgen. Die Methoden werden wir jedoch an anderer Stelle ausführlich beschreiben.

Euxenit von:	Arendal	Brevig
Glühverlust	1.91 pCt.	2.06 pCt.
SiO ₂	0.19 »	20.94 »
TiO ₂	17.35 »	20.72 »
Nb ₂ O ₅	33.56 »	10.79 »
PbO	1.07 »	0.43 »
Ytter- und Cer-Erden	35.34 »	21.90 »
U ₃ O ₈	4.37 »	2.93 »
ZrO ₂	1.80 »	1.97 »
Fe ₂ O ₃	1.58 »	9.27 »
Al ₂ O ₃	3.71 »	9.22 »
CaO	— »	0.67 »
	<u>100.28 pCt.</u>	<u>100.90 pCt.</u>

Von dem im Brevig-Euxenit als Zirkon gewogenen Bestandtheil ist circa die Hälfte als Euxenerde anzusehen.

164. C. Haeussermann und Aug. Müller: Ueber einige Abkömmlinge des Phenyläthers.

[IV. Mittheilung]

(Eingegangen am 9. April 1901.)

Nachdem frühere Untersuchungen ergeben hatten¹⁾, dass Phenolkalium beim Erhitzen mit *o*- und *p*-Chlornitrobenzol unter Bildung von Nitrophenyläther reagirt²⁾, sind wir dazu übergegangen, auch einzelne höhere Phenolate auf ihr Verhalten gegen die genannten Agentien zu prüfen. Hierbei hat sich zunächst gezeigt, dass die Kresole — wie zu erwarten war — Nitromethylphenyläther liefern, während die Naphtole — ihrer mehr alkoholischen Natur entsprechend — auf die Chlornitrobenzole nur reduzierend wirken und das Halogen nicht abzuspalten vermögen. Von den verschiedenen Verbindungen, die wir durch Kuppelung von Phenolaten mit Halogenitrokörpern gewonnen haben, beschreiben wir im Nachstehenden nur den aus *p*-Oxyphenyläther

¹⁾ Diese Berichte 29, 1446 [1896], s. a. Ullmann, ibidem S. 1878.

²⁾ Vor Kurzem hat P. Julius, Chem. Zeitung 1901, 182, darauf hingewiesen, dass diejenigen aromatischen Halogenitroderivate, welche eine Nitrogruppe *o*-ständig zum Halogen enthalten, im Allgemeinen reaktionsfähiger sind, als die analogen *p*-Derivate. Diese Gesetzmässigkeit findet u. A. auch eine Bestätigung darin, dass sich das *o*-Chlornitrobenzol viel glatter mit Phenolkalium umsetzt, als die *p*-Verbindung.

und *p*-Chlornitrobenzol erhältlichen Hydrochinon-*p*-nitrodiphenyläther, von welchem ausgehend man ohne Schwierigkeiten zu dem noch nicht bekannten Hydrochinondiphenyläther gelangt.

Hydrochinon-*p*-nitrodiphenyläther.

Durch allmähliches Eintragen von 3 Theilen Kalium in 60 Theilen auf 140° erhitzten *p*-Oxyphenyläther¹⁾ stellten wir zunächst eine Lösung des Kaliumsalzes dieser Verbindung in überschüssigem *p*-Oxyphenyläther her, welcher wir 18 Theile *p*-Chlornitrobenzol zufügten, worauf man die Temperatur der Mischung einige Stunden lang auf 155—165° hielt, während gleichzeitig ein Strom von Wasserstoffgas durch das Gefäss zur Abhaltung der Luft geleitet wurde.

Nach dem Erkalten entzogen wir der Schmelze die nicht in Reaction getretenen Antheile durch succesives Behandeln mit Natronlauge und Wasserdampf, nahmen den Rückstand in wenig Benzol auf und versetzten die Lösung mit dem mehrfachen Volumen Petrolbenzin, wodurch ein schwarzes Harz ausfiel, welches beseitigt wurde²⁾.

Nach dem Verdunsten des Filtrats hinterblieb eine noch dunkel gefärbte Masse, aus welcher sich durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 91—92.5° erhalten liessen.

0.1685 g Sbst.: 0.4215 g CO₂, 0.069 g H₂O. — 0.1875 g Sbst.: 7.6 ccm N (16°, 785 mm).

C₁₈H₁₃O₄N. Ber. C 70.83, H 4.27, N 4.57.

Gef. » 70.81, » 4.73, » 4.56.

Der Hydrochinon-*p*-nitrodiphenyläther löst sich sehr leicht in Benzol und Aceton, etwas weniger leicht in Alkohol und in Eisessig und ist in Petrolbenzin beinahe ganz unlöslich.

Hydrochinon-*p*-aminodiphenyläther.

Die Reduction der Nitroverbindung vollzog sich beim Arbeiten in alkoholischer Lösung und unter Verwendung von Zinn und Salz-

¹⁾ In Bezug auf den *p*-Oxyphenyläther oder Hydrochinonmonophenyläther ist zu bemerken, dass die früher (diese Berichte 29, 2085 [1896]) beschriebene Art der Isolirung dieses Körpers aus dem schwarzen Oel, welches sich bei andauerndem Kochen der Lösung des Diazophenyläthers abscheidet, nicht empfehlenswerth ist, weil sich auch bei der Destillation im Vacuum immer ein Theil des Phenols zersetzt. Es erwies sich als vortheilhafter, dem Oel das Phenol durch Auskochen mit Wasser zu entziehen: doch lässt auch in diesem Fall die Ausbeute sehr zu wünschen übrig.

²⁾ Später fanden wir, dass erheblich weniger »Harz« gebildet wird, wenn man einen Ueberschuss von *p*-Oxyphenyläther vermeidet. Man verfährt am besten in der Weise, dass man das Phenol in der berechneten Menge Kalilauge löst, die Lösung verdampft und das bei 150° getrocknete Salz in die etwa sechsfache Menge Chlornitrobenzol einträgt, während man im Uebrigen, wie oben beschrieben, arbeitet.

säure sehr schnell und ruhig. Nach beendeter Operation wurde der Alkohol verjagt, der Rückstand in viel heissem Wasser (2 L auf 10 g der Nitroverbindung) gelöst, die Lösung mittels Schwefelwasserstoff entzinnt und kochend filtrirt. Das nach dem Erkalten so gut wie vollständig ausgeschiedene Chlorhydrat wurde mittels Ammoniak zerlegt und die in Wasser unlösliche Base durch Umkrystallisiren aus Petrolbenzin gereinigt. Sie bildet beinahe farblose, luftbeständige Säulen, welche bei 83—84.5° schmelzen.

0.1942 g Sbst.: 0.5528 g CO₂, 0.100 g H₂O. — 0.2709 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 733 mm).

C₁₈H₁₅O₂N. Ber. C 77.92, H 5.47, N 5.07.

Gef. » 77.63, » 5.72, » 5.08.

Der Hydrochinon-*p*-aminodiphenyläther löst sich sehr leicht in Benzol, schwerer in kaltem Alkohol und in Petrolbenzin und ist auch in kochendem Wasser kaum löslich.

Das Chlorhydrat C₁₈H₁₅O₂N.HCl (Cl ber. 11.30, gef. 11.23 pCt.) ist sehr schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser löslich und krystallisirt aus diesem in silberglänzenden Schuppen, welche bei 210° schmelzen.

Das Sulfat ist auch in kochendem Wasser ganz unlöslich.

Verreibt man das Chlorhydrat mit nicht zu wenig Wasser und giebt man dann Salzsäure und Nitrit zu, so löst es sich allmählich unter Bildung einer sehr beständigen Diazoverbindung, welche mit den gebräuchlichen Azocomponenten hell- bis braunrothe Farbstoffe liefert.

Hydrochinondiphenyläther.

Behufs Entamidirung wurden 15 g des Chlorhydrats in einem Gemisch von 1 L Alkohol mit 30 ccm concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst, worauf man die Lösung erkalten liess, mit der berechneten Menge Natriumnitrit, welches zuvor in wenig Wasser gelöst worden war, versetzte und dann am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Gasentwicklung (circa 1 Stunde lang) erhitzte.

Aus dem nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbliebenen Rückstände schieden sich braune Kryställchen ab, welche nach wiederholtem Umlösen aus Petrolbenzin weisse Nadelchen vom Schmp. 74° bis 75° lieferten.

0.2054 g Sbst.: 0.6221 g CO₂, 0.1055 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₂. Ber. C 82.40, H 5.40.

Gef. » 82.60, » 5.71.

Der Hydrochinondiphenyläther löst sich sehr leicht in Benzol und Aceton, etwas weniger leicht in Alkohol und in Petrolbenzin.

Er ist unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirbar und verändert sich auch bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid, sowie mit alkoholischer Kalilauge nicht.

Stuttgart, Technische Hochschule.

165. L. Bouveault: Ueber das α -Acetylfurfuran des Holztheers und seine Synthese.

(Eingegangen am 9. April 1901.)

Im Jahre 1897 habe ich gezeigt¹⁾, dass die leichten Theile des Holztheers (Sdp. 150—180°) ein Keton enthalten, dessen Zusammensetzung der Formel $C_6H_4O_2$ entspricht.

Dieses Keton nannte ich α -Acetylfurfuran und bestimmte seine Constitution durch seine synthetische Darstellung.

In einer vor einiger Zeit veröffentlichten Mittheilung beschreibt Hr. Sandelin (diese Berichte 88, 493 [1900]), welcher wahrscheinlich meine Arbeit nicht kannte, dieselbe Synthese des Acetylfurfurans, nennt die Verbindung aber Furylmethylketon.

Seit meiner ersten Publication ist es mir gelungen, dieses Keton auf einem viel einfacheren Wege aus dem Holztheer zu extrahiren. Ich möchte hier einige seiner Derivate, sowie seine einfachere Darstellungsmethode kurz beschreiben.

Statt das neue Keton in Gestalt seines Oximes zu isoliren, bediente ich mich eines Verfahrens, welches sich auf die interessante Methode des Hrn. Béhal stützt²⁾.

Ich benutze die Eigenschaft des Acetylfurfurans, sich in 30—40-procentiger Schwefelsäure zu lösen, um es aus dem Holztheer durch methodisches Waschen mit 30-, 40- und 60-procentiger Schwefelsäure zu extrahiren.

Der in der 30-procentigen Schwefelsäure lösliche Theil wird mit einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium 24 Stunden hindurch geschüttelt, wodurch das Methylcyclopentanon entfernt wird³⁾.

Der in saurem, schwefligsaurem Natrium unlösliche Theil wird mit Soda gewaschen, mit kohlensaurem Kalium getrocknet und der Destillation im Vacuum unterworfen.

Die Hauptportion siedet zwischen 65—70° und krystallisirt schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim starken Abkühlen liefert sie reichliche Mengen von Acetylfurfuran. Um letzteres vollkommen rein zu erhalten, saugt man es ab und krystallisirt um.

α -Acetylfurfuran bildet schöne, vollkommen weisse Krystalle (nicht gelb, wie es Hr. Sandelin angiebt), welche bei 28.5° schmelzen und beim Abkühlen wieder krystallisiren. Eine Krystallisation aus sehr leicht siedendem Petroleumäther (10—20°) brachte keine Veränderung des Schmelzpunktes hervor; ich kann mir den von Hrn. Sandelin angegebenen Schmp. 33° nicht wohl erklären.

¹⁾ Compt. rend. 125, 1184.

²⁾ Compt. rend. 125, 1036.

³⁾ Looft, Ann. d. Chem. 275, 386.

$C_6H_6O_2$. Ber. C 65.45, H 5.45.
Gef. » 65.40, » 5.68.

Das Oxim bildet schöne, farblose, regelmässige Prismen vom Schmp. 104°. (Sandelin giebt 92° an.)

$C_6H_7O_2N$. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 57.75, » 5.79, » 11.49.

Die Acetylverbindung des Oxims bildet schöne, farblose, in Aether leicht lösliche Nadeln. Schmp. 96°.

$C_8H_9O_3N$. Ber. C 57.48, H 5.38, N 8.38.
Gef. » 57.67, » 5.55, » 8.40.

Die Benzoylverbindung des Oxims wird leicht durch Benzoylchlorid in wasserfreier Pyridinlösung dargestellt. Farblose Krystalle; Schmp. 97–98°.

$C_{13}H_{11}O_3N$. Ber. C 68.12, H 4.80, N 6.11.
Gef. » 67.93, » 4.87, » 5.90.

Das Semicarbazon bildet strohgelbe Nadeln, welche bei 148° schmelzen; wenig löslich in Alkohol.

$C_7H_9O_2N_3$. Ber. C 50.30, H 5.39, N 25.15.
Gef. » 49.90, » 5.90, » 24.80.

Institut chimique de Nancy.

166. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Die Chloraminoderivate des symmetrischen Diphenylharnstoffes und deren Umwandlungen.

(Eingegangen am 20. März 1901.)

In unserer ersten Veröffentlichung über substituirte Stickstoff-Chloride und -Bromide haben wir festgestellt, dass sehr zahlreiche Substanzen, welche Wasserstoff an Stickstoff gebunden enthalten, derartige Stickstoff-Halogenide liefern. In verschiedenen späteren Mittheilungen beschrieben wir Stickstoff-Chloride und -Bromide, welche aus Aniliden und Toluididen, sowie aus Diacetylphenylendiaminen gewonnen wurden.

Mit der vorliegenden Abhandlung beginnen wir die Untersuchung der Chloraminoderivate einer anderen Gruppe von Verbindungen, nämlich der symmetrisch disubstituirten Harnstoffe.

Behandelt man den *symm.*-Diphenylharnstoff mit unterchloriger Säure, so wird der Imin-Wasserstoff durch Chlor ersetzt und *symm.*-Dichloramino-Diphenylharnstoff gebildet. Diese Substanz lagert sich beim Erwärmen mit Eisessig um, wobei vorwiegend Di-*p*-chlorphenylharnstoff entsteht, welcher weiterhin in ein Dichloraminoderivat über-

Substanz ist mässig löslich in Chloroform und Eisessig, wenig löslich in Petroläther. Sie wurde analysirt, indem eine abgewogene Menge derselben, in Chloroform gelöst, mit angesäuerter Jodkaliumlösung geschüttelt und das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfatlösung bestimmt wurde.

0.2642 g Subst.: 37.2 ccm n_{10} -Jodlösung.

$C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$. Ber. Cl (am Stickstoff) 25.22. Gef. Cl 24.96.

Wird der *symm.*-Dichloraminodiphenyl-harnstoff in warmem Eisessig gelöst, so erleidet er keine Veränderung, sondern krystallisiert beim Abkühlen in reinem Zustande wieder aus. Wird die Lösung jedoch auf dem Wasserbade erwärmt, so nimmt sie eine dunklere Färbung an, und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung tritt Umlagerung ein. Aus dem Umwandlungsproduct kann der *symm.*-Di-*p*-chlorphenyl-harnstoff leicht isolirt werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach, entstehen gleichzeitig auch kleine Mengen von Di-ortho- und Para-ortho-Dichlorphenylharnstoff, denn bei der Hydrolyse des Productes erhält man etwas o-Chloranilin. Da aber die Umlagerung immer von der Zersetzung eines erheblichen Theiles des Materials begleitet ist, so konnten diese Verbindungen nicht in genügend reinem Zustande isolirt werden.

symm.-Di-*p*-chlorphenylharnstoff, $CO(NH.C_6H_4.Cl)_2$.

Diese Substanz wurde zuerst von Beilstein und Kurbatow (Ann. d. Chem. 176, 46 [1875]) erhalten, und zwar durch Zufügen von Jod zu einer siedenden alkoholischen Lösung von Di-*p*-chlorphenyl-thioharnstoff. Sie kann leicht aus dem Umlagerungsproduct des Dichloraminodiphenylharnstoffes gewonnen werden, indem man Letzteres aus Eisessig, in welchem es nur sehr wenig löslich ist, umkrystallisiert. Am bequemsten stellt man den *symm.*-Di-*p*-chlorphenylharnstoff jedoch durch mehrstündiges Erhitzen von Harnstoff mit *p*-Chloranilin in offenen Gefässen auf $180-185^\circ$ dar. Hierbei entweicht Ammoniak in reichlicher Menge, und schliesslich wird die Masse fest. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man die reine Verbindung in einer Ausbeute von 60–70 pCt. vom Gewicht des in Arbeit genommenen *p*-Chloranilins. Sie löst sich sehr wenig in siedendem Eisessig oder Alkohol und scheidet sich aus beiden Solventien in sehr langen, abgeflachten, farblosen Prismen aus. In einem zugeschmolzenen Röhrchen rasch erhitzt, schmilzt das Präparat bei ungefähr 310° unter Zersetzung.

0.1481 g Subst.: 0.1513 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$. Ber. Cl 25.22. Gef. Cl 25.26.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf $140-145^\circ$ entsteht *p*-Chloranilin.

Monochloramino-*symm.*-di-*p*-chlorphenyl-harnstoff,
 $C_6H_4Cl.NH.CO.NCl.C_6H_4Cl.$

Wird *symm.*-Di-*p*-chlorphenyl-harnstoff in Alkohol suspendirt und unter Kühlung durch eine Kältemischung mit einem Gemenge von Chlorkalk und Kaliumbicarbonat behandelt, so scheint die in der Ueberschrift genannte Verbindung das alleinige Product der Reaction zu sein. Man erhält es auch, allerdings mit dem Dichloraminoderivat verunreinigt, wenn man *symm.*-Di-*p*-chlorphenyl-harnstoff in Eisessig aufschlämmt und unter Kühlung mit Chlorkalk behandelt. Durch Verdünnen der Mischung mit Wasser, Filtriren und Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform erhält man eine Lösung, aus welcher sich beim Eindunsten ein weisser, krystallinischer Körper abscheidet. Derselbe löst sich leicht in Chloroform und krystallisirt beim Zufügen von niedrigsiedendem Petroläther fast momentan in farblosen Nadeln aus. Beim Stehenlassen setzt die Mutterlauge das Dichlordiaminoderivat ab.

Der Monochloramino-di-*p*-chlorphenyl-harnstoff kommt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther in Büscheln farbloser Nadeln oder langgestreckter, dünner Platten heraus. Bei schnellem Erhitzen schmelzen diese bei ungefähr 132° , werden aber unmittelbar darauf wieder fest.

0.2448 g Subst.: 15.6 cem n_{10} -Jodlösung.

$C_{17}H_{11}ON_2Cl_3.$ Ber. Cl (am Stickstoff) 11.23. Gef. Cl 11.98.

Dichloramino-*symm.*-di-*p*-chlorphenyl-harnstoff,
 $CO(NCl.C_6H_4Cl)_2,$

wird wie oben beschrieben dargestellt und aus einem Gemisch von Chloroform und leichtem Petroläther umkrystallisirt. Farblose, kurze, abgeflachte Prismen, welche, rasch erhitzt, bei ungefähr $171-173^\circ$ unter partieller Zersetzung schmelzen. Es ist sehr schwer, das Präparat völlig frei von dem Monochloraminoderivat zu erhalten.

0.2218 g Subst.: 24.6 cem n_{10} -Jodlösung.

$C_{17}H_{11}ON_2Cl_4.$ Ber. Cl (am Stickstoff) 20.26. Gef. Cl 19.66.

Durch Erwärmen mit etwas Eisessig im Rohr auf 100° wandelt sich das Stickstoffchlorid vorwiegend in den *symm.*-Di-2.4-dichlorphenyl-harnstoff um, wird allerdings gleichzeitig in erheblichem Betrage zersetzt.

Den

symm.-Di-2.4-dichlorphenyl-harnstoff, $CO(NH.C_6H_3Cl_2)_2,$
 erhält man am besten rein, indem man das Umlagerungsproduct des Dichloramino-*symm.*-di-*p*-chlorphenyl-harnstoffs aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, in welchen beiden Solventien es allerdings nur sehr schwer löslich ist. Der *symm.*-Di-2.4-di-chlorphenyl-harn-

stoff kann auch durch mehrstündiges Erhitzen von äquivalenten Mengen 2,4-Dichloranilin und Harnstoff im offenen Gefäss auf 190°—200° gewonnen werden. Hierbei entwickelt sich Ammoniak und die Masse wird schliesslich fest. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig wird das Product rein erhalten. Die Ausbeute ist hier nicht so gut wie beim *symm.*-Di-*p*-chlorphenyl-harnstoff.

Der Di-2,4-dichlorphenyl-harnstoff krystallisirt in dünnen farblosen Nadeln, welche, rasch erhitzt, unter partieller Zersetzung bei 273° schmelzen.

0.1354 g Sbst.: 0.2208 g AgCl.

$C_{13}H_8ON_2Cl_4$. Ber. Cl 40.52. Gef. Cl 40.23.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr spaltet sich der Körper in Harnstoff und 2,4-Dichloranilin. Seine Constitution ergibt sich aus dieser Spaltung, sowie aus seiner Synthese aus dem 2,4-Dichloranilin.

Dichloramino-*symm.*-Di-2,4-dichlorphenyl-harnstoff,
 $CO(NCl.C_6H_3Cl_2)_2$.

Der *symm.*-Di-2,4-dichlorphenyl-harnstoff wurde in viel warmem Eisessig suspendirt, welcher überschüssiges Kaliumacetat enthielt, und trocknes Chlor eingeleitet, bis der substituirte Harnstoff gelöst war. Als die Flüssigkeit dann verdünnt wurde, schied sich das Dichloraminoderivat als weisser Niederschlag ab. Es wurde aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther umkrystallisirt und hierdurch in Aggregaten kleiner, farbloser, sehr stark lichtbrechender Platten oder Prismen erhalten; rasch erhitzt, schmolzen diese bei ungefähr 160° unter theilweiser Zersetzung.

0.3270 g Sbst.: 31.1 ccm n_{10}^D -Jodlösung.

$C_{13}H_8ON_2Cl_4$. Ber. Cl (am Stickstoff) 16.93. Gef. Cl 16.86.

Erwärmt man die Substanz mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100°, so lagert sie sich theilweise in *symm.*-Di-2,4,6-trichlorphenyl-harnstoff um, nebenher tritt im gewissen Umfange Hydrolyse unter Bildung von *symm.*-Di-2,4-dichlorphenyl-harnstoff ein, während der Rest des Materials tiefergreifenden Zersetzungen anheimfällt.

Der

symm.-Di-2,4,6-trichlorphenyl-harnstoff, $CO(NH.C_6H_2Cl_3)_2$, kann aus dem Umlagerungsproduct der vorhergehenden Verbindung erhalten werden, ist aber leichter in der Weise darstellbar, dass man *symm.*-Diphenyl-harnstoff in heissem Eisessig, welcher einen grossen Ueberschuss an Natriumacetat enthält, suspendirt und mehrere Tage hindurch Chlor einleitet. Die Lösung muss hierbei von Zeit zu Zeit von neuem erwärmt werden. Es fällt allmählich ein weisses Pulver aus, das in fast allen gebräuchlichen Solventien

nabezu unlöslich ist. Es lässt sich jedoch aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiren, aus welchem es sich beim Erkalten in sehr dünnen, farblosen Nadeln abscheidet. Rasch erhitzt, schmelzen dieselben bei ungefähr $320-325^{\circ}$ unter Zersetzung.

0.1513 g Subst.: 0.3170 g AgCl.
 $C_{12}H_7ON_2Cl_6$. Ber. Cl 50.78. Gef. Cl 50.79.

Die Constitution dieser Substanz wurde ermittelt durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf $140-145^{\circ}$; hierbei entstanden Harnstoff und 2.4.6-Trichloranilin.

Dichloramino-*symm.*-Di-2.4.6-trichlorphenyl-harnstoff,
 $CO(NCl.C_6H_2Cl_3)_2$.

Der *symm.*-Di-2.4.6-trichlorphenyl-harnstoff ist in allen gebräuchlichen Solventien so wenig löslich, dass die Umwandlung desselben in sein Dichloraminoderivat nur schwierig vor sich geht. Man kommt indessen zum Ziel, wenn man das Material in einer grossen Menge Eisessig, der einen beträchtlichen Ueberschuss an Natriumacetat enthält, suspendirt und allmählich Chlorkalk einträgt, bis das Ganze in eine teigige Masse verwandelt ist. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann ein fester Körper ab, aus welchem die Dichloraminoverbindung mit warmem Chloroform extrahirt werden kann. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt der Dichloramino-*symm.*-di-2.4.6-trichlorphenyl-harnstoff als eine weisse krystallinische Masse. Aus einer Mischung von Chloroform und Petroläther scheidet er sich in schönen, farblosen, stark lichtbrechenden, vierseitigen Prismen ab, die von Domen begrenzt werden. Rasch erhitzt, schmilzt das Präparat bei ungefähr 190° unter Zersetzung.

0.2710 g Subst.: 22.3 cem n_{10} -Jodlösung.
 $C_{12}H_7ON_2Cl_6$. Ber. Cl (am Stickstoff) 14.54. Gef. Cl 14.58.

Chem. Laboratorium des St. Bartholomäus-Hospitals. London.

167. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Die Bromirung
 des symmetrischen Diphenylharnstoffes.

(Eingegangen am 20. März 1901.)

Das erste Bromderivat des *symm.*-Diphenylharnstoffes wurde von Otto (diese Berichte 2, 408 [1869]) dargestellt, der es durch Erhitzen von Harnstoff mit Bromanilin erhielt. Er beschreibt dasselbe als einen sehr schwer löslichen Körper, der in kleinen, regelmässigen Prismen krystallisirt und, ohne vorher zu schmelzen, beim Erhitzen auf $220-225^{\circ}$ zu sublimiren beginnt. Durch Einwirkung von Brom

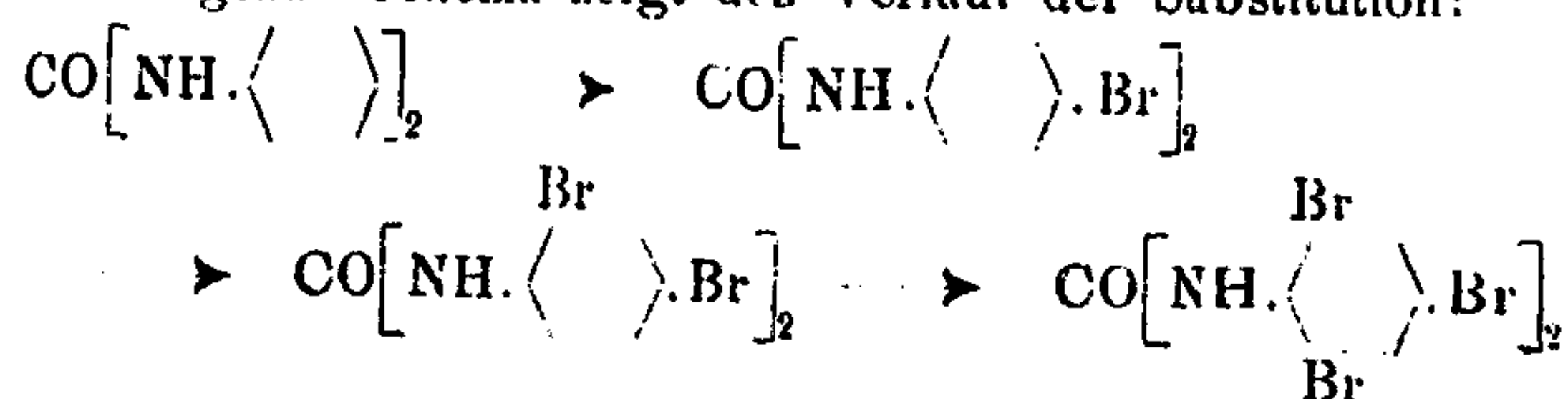
auf Diphenylthioharnstoff stellte Otto dann noch eine andere Substanz dar, welche er für einen Dibromdiphenylharnstoff hielt. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Diphenylthioharnstoff mit Brom im Rohr auf 100° erhielt genannter Autor schliesslich einen Tetrabromdiphenylharnstoff. Letzterer wird als in Aggregaten weisser, seidenglänzender Nadeln krystallisierend beschrieben, welche beim Erhitzen auf 230—235° sublimieren, ohne vorher zu schmelzen. Bezüglich der Constitution dieser Körper hat Otto keine Angaben gemacht.

Sarauw (diese Berichte 15, 42 [1882]) stellte später den Di-*p*-bromphenyl-harnstoff durch Einleiten von Phosgen in eine Chloroformlösung des *p*-Bromanilins dar. Er beschreibt die Verbindung als sehr schwer löslich und in schneeweissen, glitzernden Blättchen krystallisierend, welche, ohne zu schmelzen, bei 225° sublimieren.

Eine Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf *symm.*-Diphenylharnstoff wurde vor vielen Jahren von Claus (Ann. d. Chem. 179, 120 [1875]) begonnen. Derselbe fand jedoch, dass die Trennung der verschiedenen Producte schwierig ist, und war nur in der Abscheidung eines Dibromsubstitutionsproductes erfolgreich. Dass in dem Letzteren der *symm.*-Di-*p*-bromphenyl-harnstoff vorliegt, bewies Claus durch Erhitzen der Verbindung mit alkoholischem Ammoniak, wobei Harnstoff und *p*-Bromanilin entstanden.

Wie in der voranstehenden Abhandlung mitgetheilt wurde, bilden sich Chlorderivate des Diphenylharnstoffes bei der Umlagerung von Chloramino-*symm.*-diphenyl-harnstoffen. Wir sahen uns demzufolge veranlasst, auch die Einwirkung des Broms auf den *symm.*-Diphenylharnstoff zu untersuchen; hierbei gelang es uns festzustellen, dass das Brom auf genannte Substanz in völlig gleicher Weise einwirkt wie das Chlor. Unzweifelhaft entstehen auch in diesem Falle als intermediäre Producte Dibromamino-Derivate; aber wegen der sehr geringen Löslichkeit des Diphenylharnstoffes und der Unbeständigkeit dieser Stickstoffbromide in Gegenwart von Eisessig, gelang uns die Isolirung derselben nicht.

Das folgende Schema zeigt den Verlauf der Substitution:



Man erkennt, dass die substituierende Wirkung der Halogene im *symm.*-Diphenylharnstoff sich — vom Stickstoff aus gerechnet — successive auf dieselben Wasserstoffatome der Phenylkerne erstreckt, wie bei den Anilinen und Aniliden.

Experimenteller Theil.

symm.-Di-*p*-bromphenyl-harnstoff, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br})_2$.

wird leicht erhalten durch Lösen von *symm.*-Diphenylharnstoff in heissem, mit überschüssigem Natriumacetat versetztem Eisessig und Zufügen der theoretischen, gleichfalls in Eisessig gelösten Menge Brom. Es entwickelt sich hierbei sehr viel Wärme, die Farbe des Broms verschwindet, und fast sofort beginnen sich lange, weisse Nadeln von nahezu reinem Di-*p*-bromphenyl-harnstoff abzuscheiden. Die Ausbeute ist gleich der theoretischen. Die Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig oder Alkohol völlig rein erhalten werden; sie scheidet sich aus beiden Solventien in glitzernden, farblosen, dünnen, abgeflachten Prismen aus, welche oft 3 oder 4 cm Länge erreichen. Der *symm.*-Di-*p*-bromphenyl-harnstoff ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich, wird jedoch von siedendem Nitrobenzol leicht aufgenommen, aus welchem er auch bequem umkrystallisirt werden kann. Rasch erhitzt, schmilzt der Körper bei ungefähr 330° unter Zersetzung. Da sowohl Otto als auch Sarauw das Aussehen der Krystalle anders beschreiben und angeben, dass die von ihnen erhaltenen Substanzen bei 225° sublimiren, ohne vorher zu schmelzen, so haben wir den Bromgehalt und die Constitution unserer Verbindung ermittelt.

0.2010 g Sbst.: 0.2046 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Br}_2$. Ber. Br 43.21. Gef. Br 43.32.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 145° lieferte unser Dibromdiphenylharnstoff ausschliesslich *p*-Bromanilin und Harnstoff.

symm.-Di-2,4-dibromphenyl-harnstoff, $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2)_2$, ist erhältlich durch Lösen, bezw. Suspendiren von *symm.*-Di-*p*-bromphenyl-harnstoff oder *symm.*-Diphenylharnstoff in siedendem Eisessig, der überschüssiges Natriumacetat enthält, und mehrstündiges Kochen der Mischung in Gegenwart von überschüssigem Brom. Unter diesen Bedingungen geht die Reaction selbst bei sehr langer Dauer nicht erheblich weiter, als beabsichtigt wurde. Wendet man genügend Eisessig an, um das zuerst entstehende Dibromproduct in Lösung zu halten, so scheidet sich das Tetrabromderivat langsam in dünnen, farblosen Nadeln ab. Die Ausbeute ist nahezu gleich der theoretischen. Obgleich der *symm.*-Di-2,4-dibromphenyl-harnstoff nur sehr wenig löslich ist, kann er doch aus siedendem Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt werden; aus beiden Solventien scheidet er sich in langen, sehr dünnen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln ab, die in siedendem Nitrobenzol mässig löslich sind und deshalb auch aus diesem Solvens gut umkrystallisirt werden können. Die Verbindung schmilzt, rasch erhitzt, bei 281° unter theilweiser Zersetzung.

0.1570 g Sbst.: 0.2232 g Ag Br.

$C_{13}H_8ON_2Br_2$. Ber. Br 60.57. Gef. Br 60.50.

Wird der *symm.*-Di-2.4-dibromphenyl-harnstoff im geschlossenen Rohr mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden auf 145–150° erhitzt, so entstehen Harnstoff und 2.4-Dibromanilin. Hierdurch ist die Constitution der Verbindung festgestellt.

symm.-Di-2.4.6-tribromphenyl-harnstoff, $CO(NH.C_6H_2Br_3)_2$.

Der Eintritt eines dritten Bromatoms in die Benzolkerne des *symm.*-Di-2.4-dibromphenyl-harnstoffes erfolgt keineswegs leicht. Selbst wenn letztgenannte Verbindung in Eisessiglösung mit überschüssigem Natriumacetat und Brom viele Stunden gekocht wird, gehen nur wenige Procente derselben in das Hexabromderivat über. Erhitzt man aber die Tetrabromverbindung im geschlossenen Rohr mit wenig Eisessig, sowie den berechneten Mengen Natriumacetat und Brom solange auf 130–135°, bis das Halogen nahezu verschwunden ist, so erfolgt die weitere Substitution; gleichzeitig wird jedoch ein erheblicher Theil des Materiales zersetzt, während andererseits sich noch unverändertes Tetrabromderivat im Reactionsproduct vorfindet. Der Hexabrom- und Tetrabrom-Diphenylharnstoff sammeln sich in dem Rückstande an, welcher bei dem Extrahiren des Reactionsproductes mit heissem Alkohol hinterbleibt. Die vollständige Trennung dieser beiden Verbindungen ist schwierig, obwohl der Hexabromkörper in allen gebräuchlichen Solventien praktisch unlöslich ist; da jedoch auch das Tetrabromderivat sehr schwer löslich ist, so kann es in praxi nicht völlig entfernt werden. Als bestes Trennungsmittel erwies sich noch siedendes Nitrobenzol, von welchem die Tetrabromverbindung weit leichter aufgenommen wird als der Hexabromkörper. Das Reactionsproduct wurde demzufolge zunächst wiederholt mit siedendem Eisessig ausgezogen und hierauf mit siedendem Nitrobenzol behandelt. Der Rückstand krystallisirte dann aus siedendem Nitrobenzol in farblosen, haarfeinen Nadeln, welche, rasch erhitzt, bei ungefähr 320° unter Zersetzung schmolzen.

0.1180 g Sbst.: 0.1942 g Ag Br.

$C_{13}H_6ON_2Br_6$. Ber. Br 69.95. Gef. Br 70.04.

Die Constitution des Hexabrom-diphenylharnstoffes wurde durch mehrstündiges Erhitzen desselben mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 145–150° festgestellt; hierbei trat Spaltung in Harnstoff und 2.4.6-Tribromanilin ein.

Chemisches Laboratorium des St. Bartholomäus-Hospitals. London.

Berichtigungen.

- Jahrg. 33, S. 4190, Z. 6 v. o. lies: »Ber. N 17.53« statt »Ber. N 16.86«.
- » » » 4191. » 1 » » » »v. u.« statt »v. o.«
- » » » 4191. » 12 » » » »Z. 5 (oder 6)« statt »Z. 7«.
- » » » 4193, » 17 » » » »Z. 23 v. n.« statt »Z. 20 v. n.«
- » » » 4194. » 15 » » » »S. 3282« statt »S. 3283«.

Sitzung vom 22. April 1901.

Vorsitzender: Hr. J. H. van't Hoff, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende bedauert, der Gesellschaft eine Reihe schmerzlicher Verluste mittheilen zu müssen.

Am 24. März d. Js. starb

ALBERT PABST,

Sous-Chef honoraire du Laboratoire Municipal de Paris, im Alter von 48 Jahren. Der Verstorbene, ein Schüler von Wurtz und Mitarbeiter von Charles Girard, hat eine Anzahl werthvoller Arbeiten auf dem Gebiete der Farbstoff- und Nahrungsmittel-Chemie veröffentlicht; auch verdankt man ihm ein »Traité de Photographie« und ein »Traité des matières colorantes artificielles«, letzteres in Gemeinschaft mit Girard herausgegeben. Während einer langen Reihe von Jahren redigirte er mit Girard und Salet das »Agenda du Chimiste«.

Am 31. März d. Js. verlor die Gesellschaft das einheimische Mitglied, Stadtschulrath Professor Dr.

BERNHARD SCHWALBE,

den langjährigen Director des Dorotheenstädtischen Realgymnasiums zu Berlin, welcher unserer Gesellschaft stets reges Interesse entgegenbrachte und häufig ihren Sitzungen beiwohnte.

Auch ausserhalb des Mitgliederkreises unserer Gesellschaft hat unsere Wissenschaft einen schweren Verlust zu verzeichnen. Am 1. April d. Js. starb zu Grenoble im 71. Lebensjahre

FRANÇOIS RAOULT,

der Begründer der Kryoskopie.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Der Schriftführer verliest ein Schreiben, in welchem Hr. Markownikoff (Moskau) seinen Dank für die Glückwünsche ausspricht,

welche ihm die Deutsche Chemische Gesellschaft anlässlich des 40-jährigen Jubiläums seiner wissenschaftlichen Thätigkeit dargebracht hat.

Der Vorsitzende begrüsst alsdann die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder, Hrn. Prof. H. E. Armstrong aus London, Hrn. Prof. G. Wagner aus Warschau und Hrn. Dr. K. Stephan aus Leipzig.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Curtius, H., Heidelberg;	v. Fischer, K., München;
Hoffmann, B., Berlin;	Wiedemann, W., „
Junker, H., Jena;	Cobliner, J., „
Jones, J. Arch., Middlesborough;	Schönewald, H., „
Mac Crudden, Franc. H., Boston;	Hoppe, J., „
	Günther, O., „
Kahn, A., München;	Schwarz, A., Auscha.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Twieg, William C., California Powder Works, Pinole, Contra Costa County, Cal. (durch F. W. Smith und H. E. A. Miller);

Dalewig, Gustav, Marburg, Kasernenstrasse 19 (durch K. Auwers und P. Jacobson);

Semlanizin, Vitali, Ingenieur-Chemiker an der Chem. Fabrik der Glaswerke, Konstantinowka (durch A. Bunte und P. Eitner);

Allan, J. B., Lecturer on Chemistry, University of Toronto (Canada) (durch L. Miller und F. B. Kenrick);

Smeatow, William Gabb, Leipzig, Linnéstr. 2/3 (durch M. Bodenstein und G. Bredig);

Hyde, Henry St. John, Ph. B.,	Columbia University, New York (durch M. T. Bogert und Ch. Ed. Caspari);
Bernheim, George B.,	
Falk, G., Kaufmann,	
Watters, Leon Laizer, B. S.,	
Gotthelf, August, Ph. D., Hastings on Hudson,	

Sachs, Dr. Hans, Institut für exper. Therapie, Frankfurt a/M., Sandhofstr. 44 (durch F. Sachs und R. Stelzner);

Klüber, Th., Rostock, Ludwigstr. 6 II,	(durch J. F. Holtz und R. Daum);
Millar, Dr. J. H., The University, Birmingham,	
Burrough, Horace, Baltimore, 509/11 W. Lombard Str.,	

Engstler, Prof. Maximilian, Oberrealschule, Linz (durch F. Emich und F. v. Hemmelmayr);

Riegel, Dr. Maximilian, Berlin N.W., Perlebergerstr. 54
(durch Carl Neuberg und Felix Ehrlich);
Halvorsen, Dr. B. F., Charlottenburg (durch C. Liebermann und H. Simonis).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

166. Penna: Annual Report of The Pennsylvania State College, Part. I und II from January 1. 1898 to June 30. 1899.
1062. Marpman's illustrierte Fachlexika, Band 1, Lieferung 1 und 2, Leipzig 1901.

Der Vorsitzende:
J. H. van't Hoff.

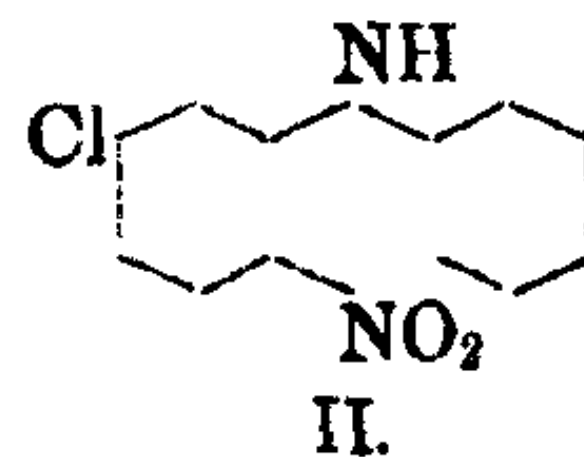
Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

168. F. Kehrman und W. Hily: Ueber Chlor-Derivate von Azonium-Farbstoffen. I.

(Eingegangen am 25. März 1901.)

Wir haben uns des leicht zugänglichen 5-Chlor-2-aminodiphenylamins (Formel I), welches aus dem von Laubenheimer¹⁾ beschriebenen 5-Chlor-2-nitrodiphenylamin (Formel II) durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten wird, bedient, um eine Anzahl chlorirter Azonium-Farbstoffe darzustellen.



Diese haben die gemeinsame Eigenthümlichkeit, dass das Halogen sich im Benzolkern, in *p*-Stellung zum Azin-Stickstoff befindet und daher, bekannten Analogien nach, leicht gegen Amin-Reste austauschbar ist. Man konnte hoffen, mit Hülfe dieser Synthesen einerseits einige bis jetzt offen gebliebene Constitutionsfragen zu beantworten, andererseits den Einfluss des Chlors auf die Nuance hierher gehöriger Farbstoffe in einem speciellen Falle zu studiren.

Beide Hoffnungen sind in Erfüllung gegangen, indem sich zunächst zeigte, dass die durch Austausch des Chlors gegen Amin-Reste er-

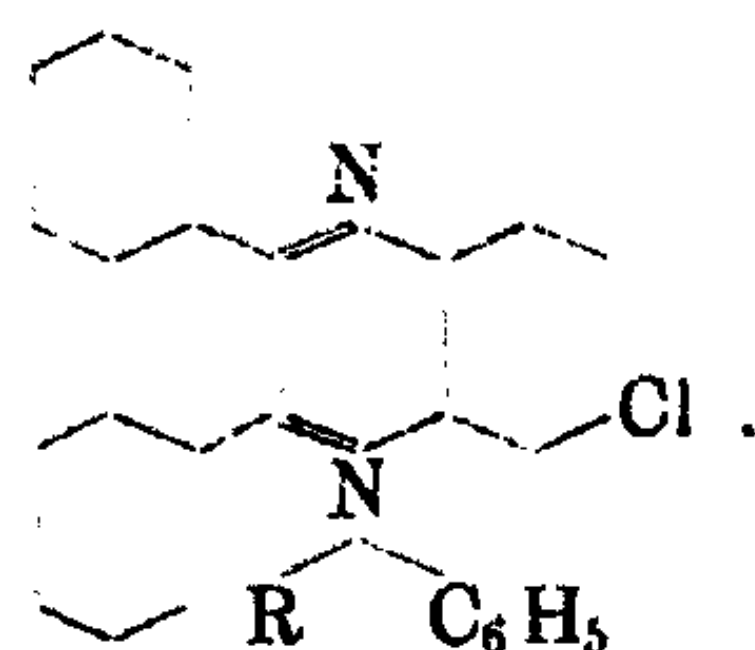
¹⁾ Diese Berichte 9, 771.

haltenen Producte mit anderen identisch sind, welche durch Einwirkung derselben Amine auf die entsprechenden Chlor-freien Azonium-Verbindungen früher erhalten und beschrieben worden waren. So ist das aus Chlor-phenylisonaphtophenazonium und Dimethylamin erhaltene Dimethyl-isorosindulin identisch mit dem Farbstoff aus Phenylisonaphtophenazonium und demselben Amin. Von besonderem Interesse erwies sich die Fähigkeit der erhaltenen chlorirten Rosinduline, durch Austausch des Chlors gegen Amin-Reste in Derivate des Naphtopheaosafranins überzugehen, welche durch schöne blaue Nuancen und ungewöhnlich grosse Farbstärke ausgezeichnet sind.

Was schliesslich den Einfluss des Chlors auf die Nuance betrifft, so besteht derselbe durchweg in einer mehr oder weniger beträchtlichen Verschiebung des Maximums der Absorption in der Richtung nach dem rothen Ende des sichtbaren Spectrums, während in einigen Fällen eine deutliche Aufhellung im Blau hinzukommt¹⁾. In Folge davon sind die Chlorderivate der goldgelb gefärbten Körper »Phenylisonaphtophenazonium und Flavindulin« orangerothe Farbstoffe und die gechlorten Rosinduline durchweg blaustichiger als die Stammsubstanzen.

Experimenteller Theil.

Salze des 3-Chlor-flavindulins,



Das zu den Condensationen verwandte Chlorhydrat des 5-Chlor-2-aminodiphenylamins lässt sich leicht frei von Zinn durch Auflösen des rohen Reductionsproductes in heissem, Salzsäure-haltigem Wasser, Filtriren und Ausfällen mit rauchender Salzsäure darstellen. Man saugt nach dem Erkalten ab und trocknet auf dem siedenden Wasserbade.

10 g dieses Salzes, zusammen mit 8.2 g Phenanthrenchinon, wurden mit 80 ccm Eisessig vermischt. Die Condensation vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur und ist nach 24 Stunden vollständig. Der ziegelrothe Krystallbrei wird abgesaugt und mit kaltem Eisessig gewaschen. Das Filtrat lässt man in einer flachen Schale verdunsten, zieht den Rückstand mit siedendem Wasser aus und fällt aus der orangerothen Lösung mit Salpetersäure das Nitrat. Die Gesamtausbeute an Farbstoff ist so gut wie quantitativ.

¹⁾ Bezüglich der Absorptions-Spectra siehe Walther Hiby, Inaugural-Dissertation. Heidelberg 1900. Buchdruckerei Hanzelky.

Chlorid, $C_{26}H_{16}N_2Cl$. Dieses Salz wird in Gestalt eines lebhaft gelblich-rothen, aus feinen Nadeln bestehenden Pulvers erhalten, welches in Wasser und Alkohol leicht mit orangerother Farbe löslich ist und aus letzterem Lösungsmittel in grossen Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromats erhalten werden kann. Die violette Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser zunächst roth und dann orange gelb.

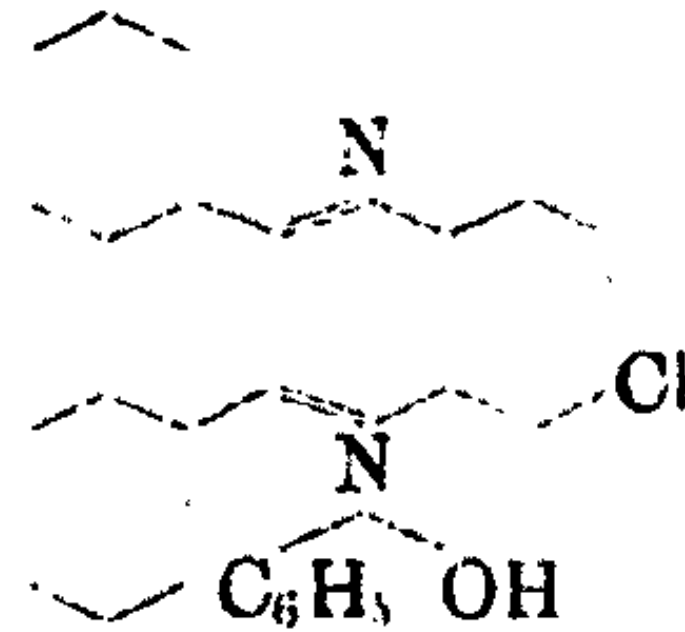
Das Nitrat krystallisirt aus Alkohol in grün glänzenden, blutrothen Prismen, welche in Wasser wenig, in sehr verdünnter Salpetersäure unlöslich sind. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

$C_{26}H_{16}N_2Cl.NO_3$. Ber. C 68.79, H 3.52, N 9.26.
Gef. » 68.55, » 3.68, » 9.89.

Die Base fällt als gelbgrüner voluminöser Niederschlag aus der wässrigen Lösung der Salze durch Ammoniak nieder. Sie ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Ein Umkrystallisiren ist unmöglich, da hierbei Zersetzung eintritt. Die im Exsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung entspricht der Formel

$C_{26}H_{16}N_2Cl.OH$. Ber. C 76.37, H 4.72, N 6.86, Cl 8.69.
Gef. » 76.61, » 4.72, » 7.18, » 8.32.

Ein Versuch, die Base durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylderivat der Pseudoforn umzuwandeln, gelang nicht und führte zum Acetat der Azonium-Verbindung. Es liegt demnach wohl wahrscheinlich die normale Azonium-Base



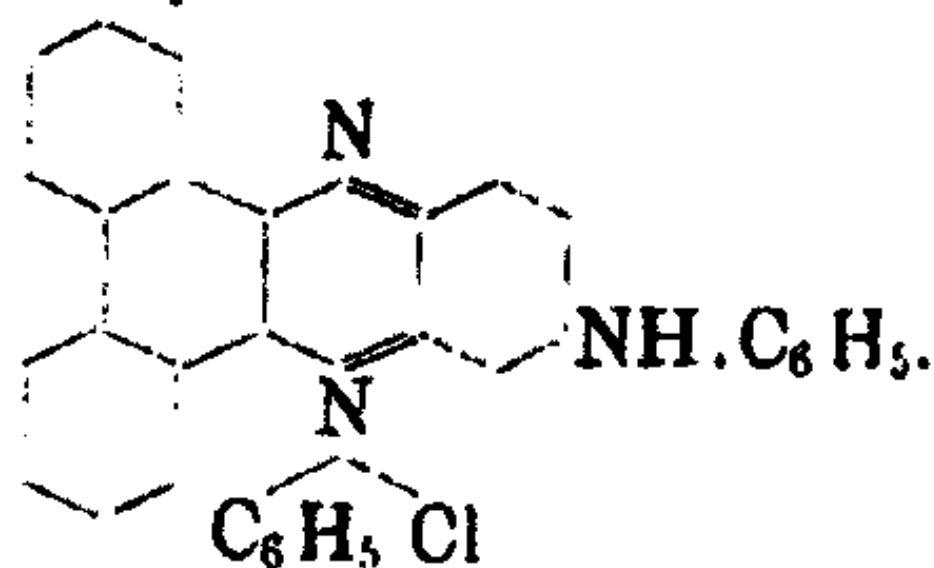
vor¹⁾.

Einwirkung von Amin-Basen auf 3-Chlorflavindulin.

Diese Umsetzungen verlaufen meistens sehr glatt in alkoholischer Lösung, wobei Austausch des an Kohlenstoff gebundenen Chlors gegen Aminreste stattfindet. Die so erhaltenen Farbstoffe sind identisch mit denjenigen, welche früher durch Einwirkung verschiedener Amine auf Flavindulin erhalten worden sind²⁾. Damit ist nunmehr bestimmt bewiesen, was früher immer als sehr wahrscheinlich betrachtet worden war, dass der Angriff der Amine auf Flavindulin im Benzolkern des Phenanthrophenaziums in *p*-Stellung zum dreiwertigen Azin-Stickstoff stattfindet, dass also beispielsweise das sowohl aus Flavindulin, wie

¹⁾ Bestimmter Aufschluss wird durch die Bestimmung der Leitfähigkeit sich ergeben. ²⁾ D. R. P. No. 97639.

aus Chlor-Flavindulin mit Anilin erhaltene Anilino-Flavindulin der nachstehenden Formel entspricht:



Einwirkung von Anilin: »3-Anilino-Flavindulin«.

3 g Chlorflavindulinchlorid wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und mit einem geringen Ueberschuss von Anilin und 0.6 g entwässertem Natriumacetat versetzt. Durch Erhitzen verliert die Lösung ihre orangerothe Farbe und ist schliesslich rein blau gefärbt. Das Anilino-flavindulinchlorid krystallisirt beim Erkalten fast vollständig in kupferglänzenden Nadeln aus und braucht zur Reinigung nur einmal aus siedendem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt zu werden. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und in Essigsäure mit dunkelblauer Farbe. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser blau. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

$C_{32}H_{33}N_3Cl$. Ber. C 79.42, H 4.55, N 8.68.

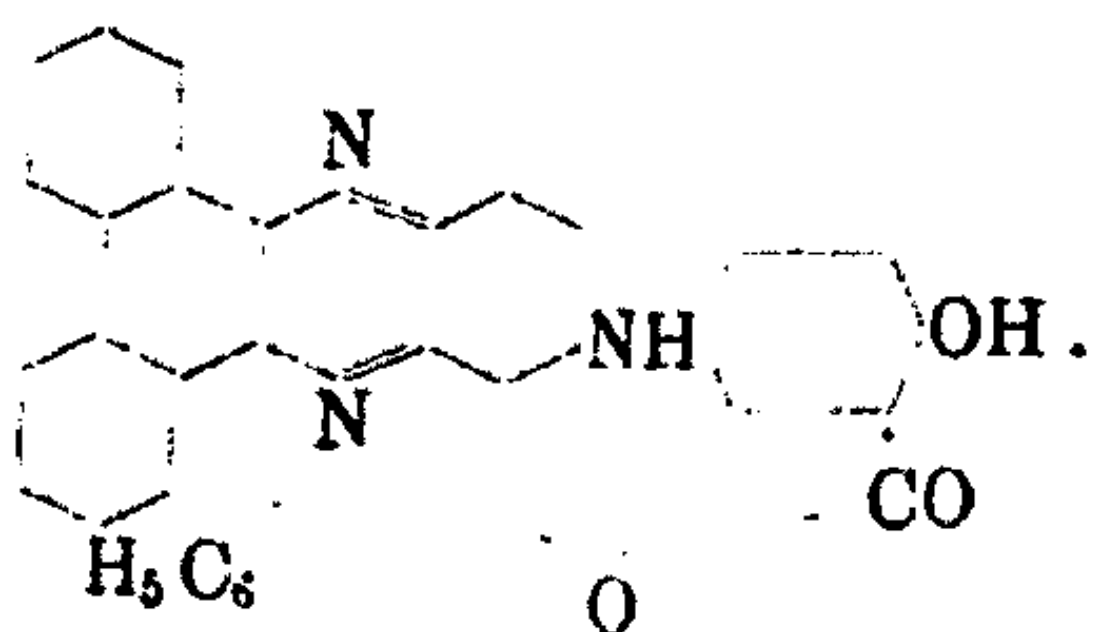
Gef. » 79.02, » 4.72, » 8.56.

Der Körper erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit einem nach den Angaben des D. R. P. No. 97639 aus Flavindulin und Anilin dargestellten Präparat.

Ferner wurde mittelst Dimethylamin sowohl aus Flavindulin, wie aus seinem Chlorderivat dasselbe, in kupferglänzenden Nadelchen krystallisirende Dimethylamino-Flavindulin erhalten. Es löst sich in Wasser mit violettblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe. Letztere Lösung geht beim Verdünnen mit Wasser über roth in blau über.

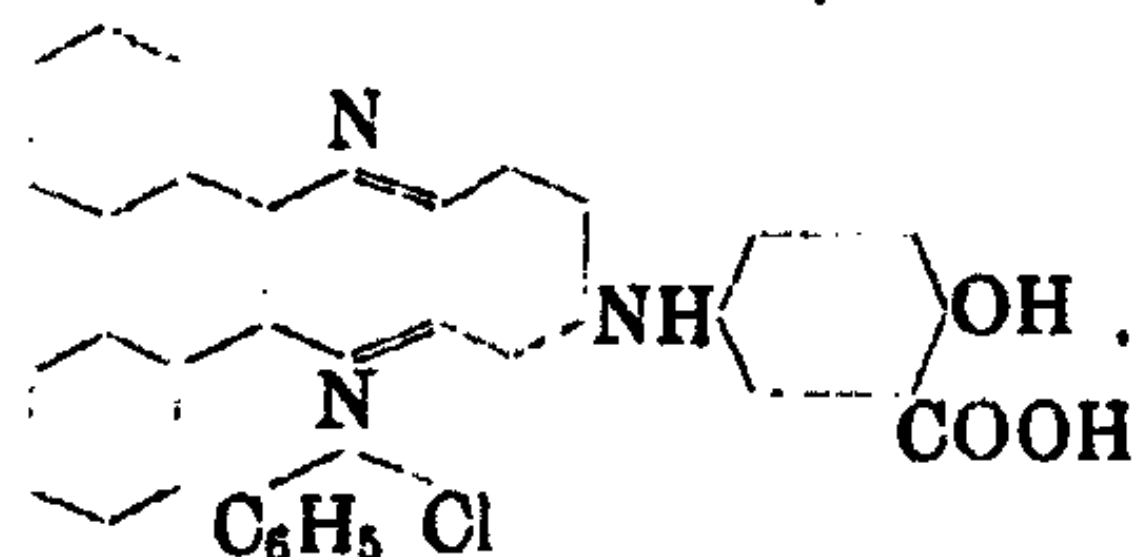
Einwirkung von *p*-Aminosalicylsäure.

Je 1 g *p*-Aminosalicylsäure, 2 g Chlorflavindulinchlorid und 1.2 g entwässertes Natriumacetat wurden in Alkohol gelöst und die Lösungen vereinigt. Während des Erhitzens auf dem Wasserbade verschwindet die rothe Farbe, und ein blauschwarzes Krystallpulver scheidet sich aus, das innere Salz des Substitutionsproductes, dem die folgende Formel zukommen wird:



Dieses Product ist in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich, konnte daher nicht umkrystallisirt werden. Englische Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche auf Wasserzusatz in grün übergeht, indem das Sulfat ausfällt.

Chlorid des Aminosalicyl-Derivates,

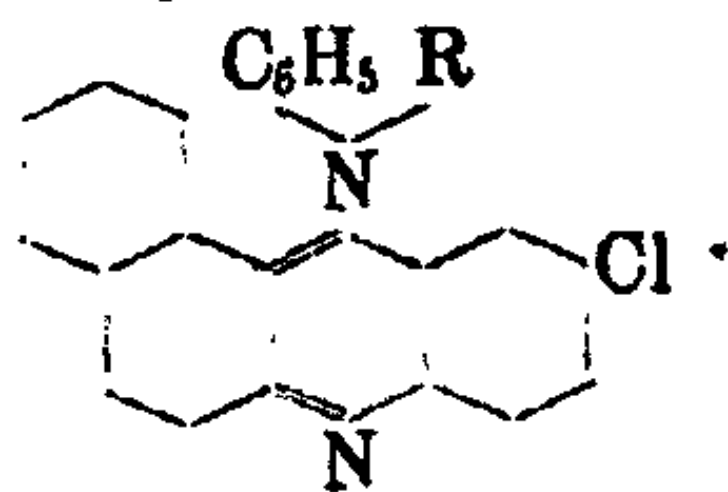


Zur Verwandlung des inneren Salzes in das Chlorid wurde seine Suspension in heissem Alkohol mit Salzsäure versetzt und die entstandene tiefblaue Auflösung schnell filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt auf Zusatz von mehr Salzsäure das Chlorid fast vollkommen in violetschimmernden Nadelchen. Diese wurden abgesaugt und zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{33}H_{27}N_3O_3Cl$. Ber. C 72.86, H 4.05, N 7.73.
Gef. » 73.17, » 4.22, » 7.97.

Zur Darstellung eines wasserlöslichen beizenziehenden Farbstoffs wurde das Product sulfonirt. Man löst es in 10-procentigem Oleum und verdünnt nach 2 Tagen mit Wasser. Die ausfallende Sulfosäure wird abfiltrirt und in Ammoniak gelöst. Diese Lösung dampft man zur Trockne und löst den Rückstand in Wasser. Man erhält mit Aluminium-Beize ein grünstichiges Blau, dagegen Grün mit Eisen-Beize.

Salze des 3-Chlor-phenylisonaphtophenazoniums,



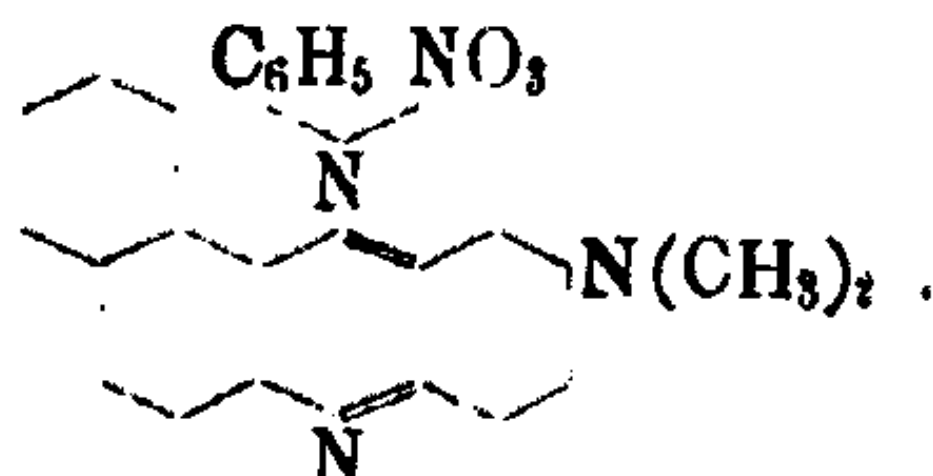
5.5 g 5-Chlor-2-aminodiphenylamin-Base wurden mit 40 ccm Alkohol und 22 ccm 10-procentiger Schwefelsäure übergossen und unter Eiskühlung 4.5 g gepulvertes β -Naphtochinon hinzugefügt. Nach 7—8 Stunden wurde mit 300—400 ccm Wasser verdünnt, filtrirt und das Nitrat des Farbstoffs mit festem Natriumnitrat ausgesalzen. Aus Alkohol krystallisirt das Nitrat in braunrothen Körnern, welche in Wasser und Alkohol mit orangerother Farbe löslich sind. Die Lösungen zersetzen sich bei längerem Kochen. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet, wobei jedoch bereits in geringem Grade Zersetzung unter Dunkelfärbung eintrat.

$C_{22}H_{14}N_2Cl.NO_3$. Ber. C 65.43, H 3.48, N 10.40, Cl 8.79.
Gef. » 66.00, » 3.64, » 10.36, » 9.17.

Dass der Farbstoff sich vom Phenylisonaphtphenazonium ableitet, geht aus seinen Umsetzungen mit Amin-Basen hervor, wobei Producte erhalten werden, welche identisch sind mit den früher¹⁾ beschriebenen, durch Einwirkung von Amin-Basen auf Phenylisonaphtphenazonium erhaltenen Derivaten.

Einwirkung von Amin-Basen auf 3-Chlorphenylisonaphtphenazonium.

3-Dimethylamino-phenylisonaphtphenazoniumnitrat,

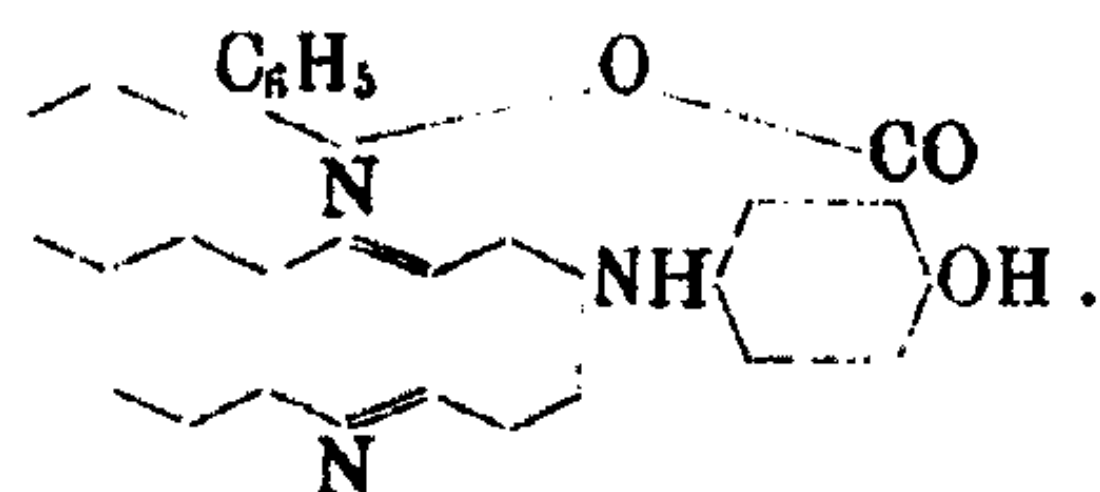


Das vorstehend beschriebene Nitrat wurde in Alkohol gelöst und mit wässriger Dimethylamin-Lösung in geringem Ueberschuss versetzt. Die nach dem Erwärmen violettblaue Lösung liess man in einer flachen Schaaale verdunsten und kochte den Rückstand wiederholt mit Wasser, dem man zuletzt einen Tropfen Salpetersäure zusetzte, aus.

Auf Zusatz von etwas mehr Salpetersäure zur blauen Lösung krystallisirte das Nitrat des neuen Farbstoffs in prächtig kupferglänzenden, dunkelblauen Prismen, welche sich durchaus identisch zeigten mit dem früher²⁾ beschriebenen Farbstoff aus Phenylisonaphtphenazonium und Dimethylamin.

Derivat der *p*-Aminosalicylsäure.

0.47 g *p*-Aminosalicylsäure und 0.62 g entwässertes Natriumacetat wurden in verdünntem Alkohol gelöst und eine alkoholische Lösung von 1 g Azoniumnitrat hinzugefügt. Die Mischung wurde dann zum Sieden erbitzt, wobei sie sich blau färbte. Hierauf wurde abgekühlt, wodurch das in kaltem Alkohol kaum lösliche innere Salz des Farbstoffs fast vollständig ausfiel. Mit Salzsäure liefert es in alkoholischer Suspension ein lösliches tiefblaues Salz, welches in grünschimmernden Nadeln krystallisirt. Zur Analyse wurde das innere Salz in siedendem Eisessig gelöst, durch Alkohol-Zusatz krystallinisch ausgeschieden, abgesaugt und bei 110° getrocknet. Dasselbe entspricht der Formel



¹⁾ Diese Berichte 30, 2629 [1897].

²⁾ l. c.

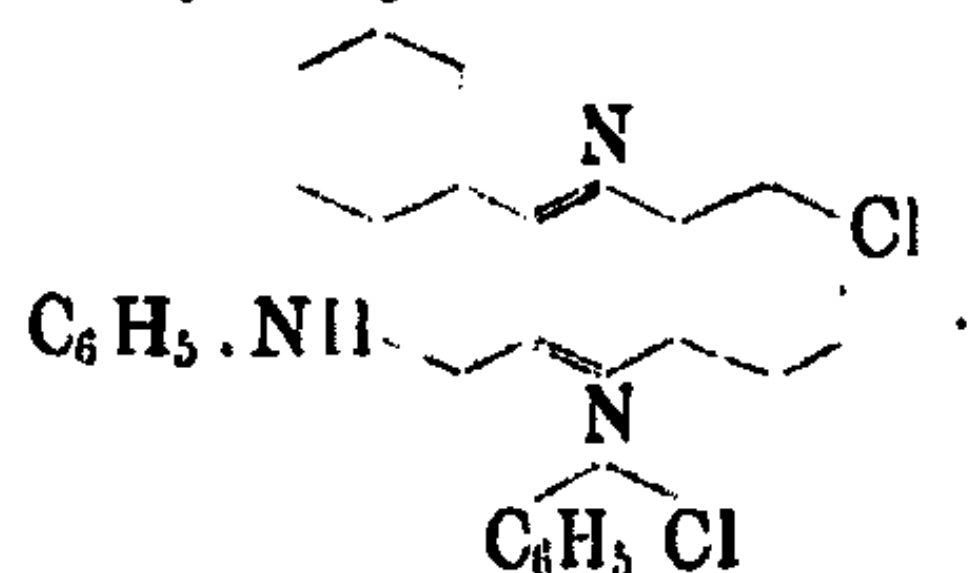
$C_{29}H_{19}N_3O_3$. Ber. C 76.14, H 4.00, N 9.19.
Gef. » 75.58, » 4.50, » 8.82.

Mit schwach rauchender Schwefelsäure entsteht eine wasserlösliche, schön blaue Sulfosäure, welche Thonerdebeize blau, Eisenbeize grün färbt.

Ueber 3-Chlor-Rosinduline.

Diese Farbstoffe entstehen mehr oder weniger glatt durch Condensation von 5-Chlor-2-aminodiphenylamin mit Körpern vom Typus des 4-Anilino- β -naphthochinons.

3-Chlor-phenylrosindulinchlorid.



3 g 5-Chlor-2-aminodiphenylaminchlorhydrat wurden zusammen mit 2.8 g 4-Anilino- β -naphthochinon in 50 ccm Alkohol suspendirt und auf dem Wasserbade zum beginnenden Sieden erwärmt. Sobald fast alles Chinon verschwunden ist, setzt man 2 Tropfen Salzsäure hinzu und erhitzt nach $\frac{1}{4}$ Stunde zum Sieden.

Auf Zusatz von etwas Salzsäure und dem gleichen Volum Aether krystallisirt das Chlorid des Farbstoffs in metallisch glänzenden Nadeln, welche abgesaugt, mit Salzsäure enthaltendem Alkohol und dann mit Aether gewaschen und schliesslich aus reinem Alkohol umkrystallisirt wurden. Man erhält schöne dunkelgrüne Prismen, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht mit violettichig fuchsinrother Farbe in Alkohol und Eisessig. Die Ausbeute betrug höchstens 65 pCt. Es scheint, dass in der Mutterlauge noch ein zweiter violetter Farbstoff vorhanden ist, dessen Reindarstellung jedoch nicht versucht wurde. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in violetroth umschlägt. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110° getrocknet.

$C_{28}H_{19}N_3Cl_2$. Ber. C 71.79, H 4.06, N 8.98.
Gef. » 71.57, » 4.15, » 8.75.

3-Chlor-*p*-tolylrosindulinchlorid.

Diese Salz wurde aus 6.8 g *p*-Toluido- β -naphthochinon und 7 g Diaminchlorhydrat genau so dargestellt wie das niedere Homologe. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine bronceglänzende Nadeln, welche in sämtlichen Lösungsmitteln etwas leichter und mit merklich bläustichigerer Nuance löslich sind als das Phenylderivat.

Auch dieses Salz wurde bei 110° zur Analyse getrocknet. Die Ausbeute betrug 67 pCt.

$C_{29}H_{21}N_3Cl_2$. Ber. C 72.19, H 4.35, N 8.70.
Gef. » 71.79, » 4.47, » 8.97.

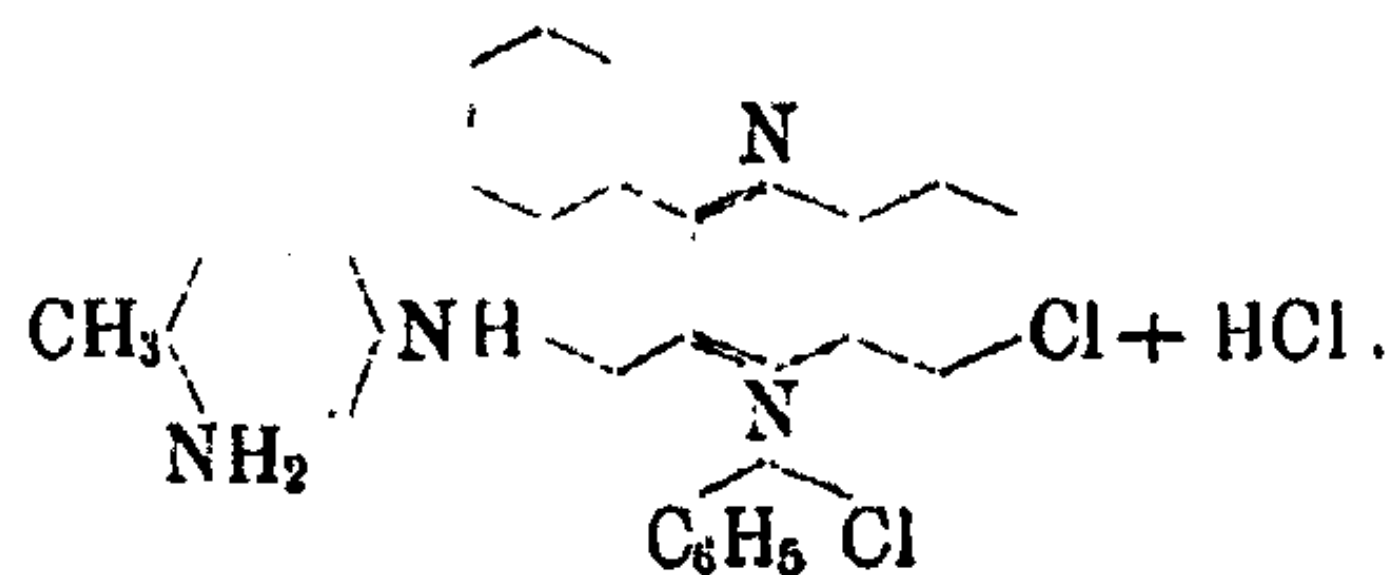
3-Chlor- β -naphthyl-rosindulinchlorid.

Auch diese Verbindung wurde in analoger Art wie die beiden vorhergehenden aus 1.3 g β -Naphthylamino- β -naphthochinon und 1.5 g Chlorhydrat des Diamins durch Kochen mit 250 ccm Alkohol bis zur erfolgten Auflösung erhalten.

Rothbraunes Krystallpulver, in Wasser fast unlöslich, schwer löslich mit violetter Farbe in Alkohol, etwas besser in Eisessig. Die Lösungen sind noch bläulich als die der beiden vorherbeschriebenen Farbstoffe. Wegen seiner geringen Löslichkeit ist der Farbstoff schwierig vollkommen rein zu erhalten, was sich in den analytischen Resultaten der bei 120° getrockneten Substanz zeigt.

$C_{27}H_{21}N_3Cl_2$. Ber. C 74.11, H 4.05, N 8.10.
Gef. » 74.97, » 4.53, » 8.00.

3-Chlor-*m*-amino-*p*-tolyl-rosindulinchlorid-chlorhydrat,



Dieser, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen gechlorten Rosindulinderivaten in Wasser leicht lösliche, rothviolette Farbstoff wurde aus 1.7 g Chloraminodiphenylaminchlorhydrat und 2 g *m*-Toluylen-diamino- β -naphthochinon durch Erwärmen mit 50 ccm Alkohol bis zur Auflösung dargestellt. Die Lösung liess man an der Luft verdunsten und extrahirte den Rückstand wiederholt mit siedendem Wasser. Die vereinigten Extracte wurden aufgeköcht, nochmals filtrirt und das Filtrat mit Kochsalz und Salzsäure gefällt. Der abgesaugte braunrothe Niederschlag verwandelte sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in hübsche metallgrüne Krystalle, welche in Wasser und Alkohol leicht mit violetter Farbe löslich sind. Die Ausbeute betrug ca. 70 pCt. der Theorie. Die Analyse der bei 120° getrockneten Krystalle zeigte, dass ein Dichlorhydrat vorlag,

$C_{29}H_{23}N_4Cl_3$. Ber. C 65.23, H 4.12, N 11.02.
Gef. » 65.73, » 4.67, » 10.67,

welchem, wie besonders aus dem Resultat der nachstehenden Chlor-Bestimmung ersichtlich ist, etwas einsäuriges Chlorid beigemischt war.

$C_{29}H_{23}N_4Cl_3$. Ber. Cl 13.31. Gef. Cl 12.50, 12.17.

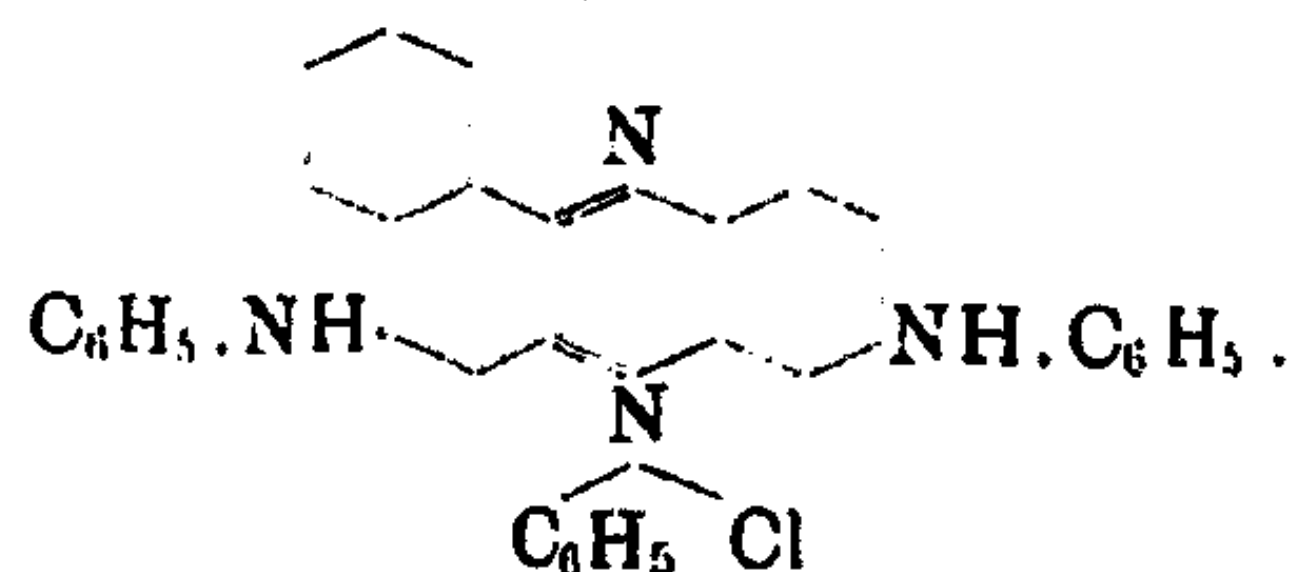
Die Analyse des gelegentlich der Chlor-Bestimmung erhaltenen Bichromats ergab für dieses die einsäurige Formel.



Einwirkung von Aminen auf die 3-Chlor-Rosinduline.

Verschiedene aromatische Amine wirken zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur, auch nicht in siedender alkoholischer Lösung, leicht jedoch bei Temperaturen ein, welche im allgemeinen über 150° liegen, indem das Halogen meistens sehr glatt durch den betreffenden Amin-Rest ersetzt wird. Die entstehenden Derivate des Naphtophenosafranins zeichnen sich zum Theil durch recht klaren, blauvioletten bis rein indigoblauen Farbton aus, welcher dem des Krystallviolets und Triphenylrosanilins in einzelnen Fällen sehr nahe kommt. Die geringe Wasserlöslichkeit der Producte steht jedoch vielfach der technischen Verwendbarkeit im Wege.

Diphenyl-naphto-phenosafraninchlorid,



10 g Chlorphenylrosindulin wurden mit 50 ccm Anilin bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die anfangs violetrothe Lösung färbt sich bald intensiv blau und erstarrt bereits in der Siedehitze zu einem Brei kupferglänzender Krystalle. Die Masse wird nach dem Erkalten mit Alkohol verdünnt, die Krystalle werden abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Zur Reinigung wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt lebhaft kupferglänzende Krystallkörner, welche in Wasser kaum, leichter in siedendem Alkohol, noch besser in Eisessig mit klarer violetblauer Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in blau umschlägt, indem das Sulfat ausfällt.

Zur Darstellung der Base wurde das Chlorid in siedendem Alkohol gelöst, mit etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens heißen Wassers versetzt und darauf sofort durch verdünnte wässrige Sodalösung gefällt. Auf Zusatz von etwas mehr Wasser krystallisirte die Base fast vollständig in grünlich messingglänzenden Nadelchen aus. Dieselben wurden abfiltrirt und in dem Filtrat nach Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade und Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor durch Silbernitrat gefällt und bestimmt.

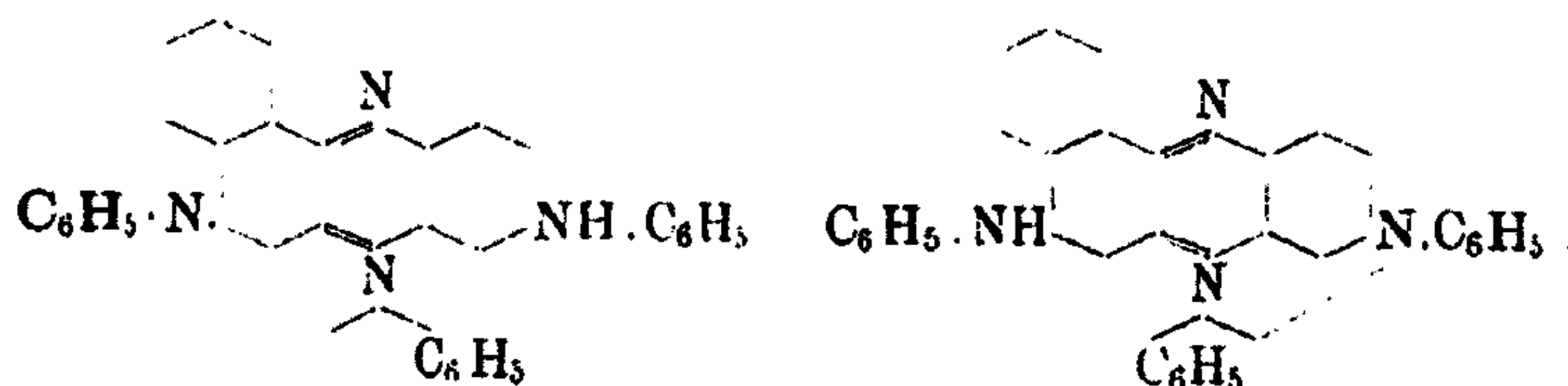


Die Base wurde aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt und zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{34}H_{24}N_4$. Ber. C 83.60, H 4.83, N 11.48.

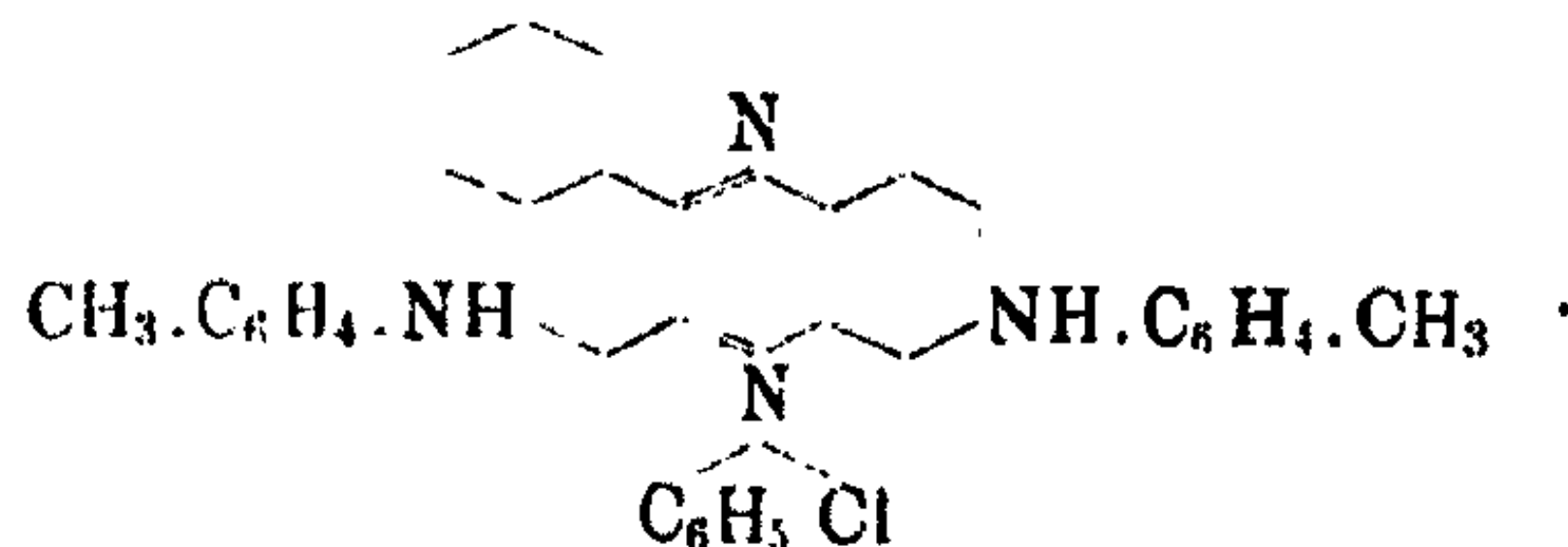
Gef. » 83.10, » 5.09, » 12.16.

Wie diese Resultate zeigen, entspricht ihre Zusammensetzung einem Anhydrid, welchem die eine oder die andere der beiden folgenden Formeln zukommen muss:



Eine Entscheidung unter diesen beiden Formeln erscheint nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse unmöglich.

Di-*p*-tolyl-naphto-phenosafraninchlorid,



Dieser prächtig blaue Farbstoff bildet sich analog dem Vorigen durch Erhitzen einer Lösung von Chlor-*p*-tolylrosindulinchlorid in geschmolzenem *p*-Toluidin zum Sieden. Die Flüssigkeit färbt sich rein blau und erfüllt sich mit messingglänzenden Krystallen, um bald darauf zum dicken Brei zu erstarren. Nach dem Erkalten wurde Alkohol zugesetzt und das nach einiger Zeit fast völlig auskrystallisirte Product abgesaugt, gewaschen und zur Reinigung einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Reaction verläuft ganz glatt und giebt fast theoretische Ausbeuten.

Das Salz bildet broncefarbene Krystalle, welche in Wasser, Alkohol und Essigsäure etwas leichter löslich sind als das entsprechende Phenylderivat. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird durch Verdünnen blau.

Die mit der Darstellung der Base verbundene Chlor-Bestimmung ergab:

$C_{70}H_{29}N_4Cl$. Ber. Cl 6.42. Gef. Cl 6.27.

Die Base krystallisirt aus Benzol-Alkohol in glänzenden metallgrünen Krystallen und wurde bei 110° zur Analyse getrocknet.

$C_{38}H_{28}N_4$. Ber. C 83.72, H 5.42, N 10.85.

Gef. » 83.51, » 5.90, » 11.01.

Dieselbe ist, wie das niedere Homologe, ein inneres Anhydrid.
 Von den beiden beschriebenen Safraninen färbt das Phenylderivat Wolle und Seide in etwas blauerer Nuance an als Krystallviolet, wohingegen das *p*-Tolylderivat fast rein blaue Töne ergibt.

Genf, Universitätslaboratorium. 20. März 1901.

169. F. Kehrmann und H. Müller: Ueber Chlorderivate von Azonium-Farbstoffen. II.

(Eingegangen am 25. März 1901.)

In gleicher Weise wie 5-Chlor-2-amino-diphenylamin eignet sich das entsprechend constituirte 5-Chlor-2-amino-methylanilin zur Darstellung von gechlorten Azonium-Verbindungen, welche am Azonium-Stickstoff ein Methyl an Stelle des Phenyls enthalten.

Laubenheimer's 3,4-Dinitro-chlorbenzol (I) wird mittels Methylamin zunächst in 5-Chlor-2-nitromethylanilin (II) und dieses durch Reduction in Chlor-methyl-*o*-phenylendiamin [5-Chlor-2-Aminomethylanilin (III)] verwandelt.



Durch Condensation mit Chinonen vom Typus des 4-Oxynaphtochinons und 4-Amino- β -naphtochinons wurden aus letzterer Base eine Anzahl zur Rosindulin-Gruppe gehöriger Farbstoffe erhalten, welche sich vom Methyl-naphtophenazonium ableiten.

In Betreff der Austauschbarkeit des Chlors gegen Amin-Reste zeigte sich, dass der Ersatz von Phenyl durch Methyl am Azonium-Stickstoff dieselbe bedeutend erschwert. Sind gleichzeitig eine oder mehrere Sulfo-Gruppen im Moleküle vorhanden, so scheint diese Umsetzung überhaupt nicht mehr durchführbar zu sein.

Experimenteller Theil,

5-Chlor-2-Nitro-methylanilin.

10 g Dinitrochlorbenzol (Laubenheimer) wurden in Alkohol (ca. 15—20 ccm) suspendirt und mit 10 g 33-procentiger Methylamin-Lösung versetzt. Die Hälfte des Methylamins kann bei Darstellungen in grossem Maassstabe zweckmässig durch Aetznatron ersetzt werden, welches in dem Maasse zugesetzt wird, wie sich Methylaminnitrit bildet. Die Umsetzung tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, jedoch wird zur Beendigung derselben das Gemisch schliesslich zweckmässig auf dem Wasserbade erwärmt.

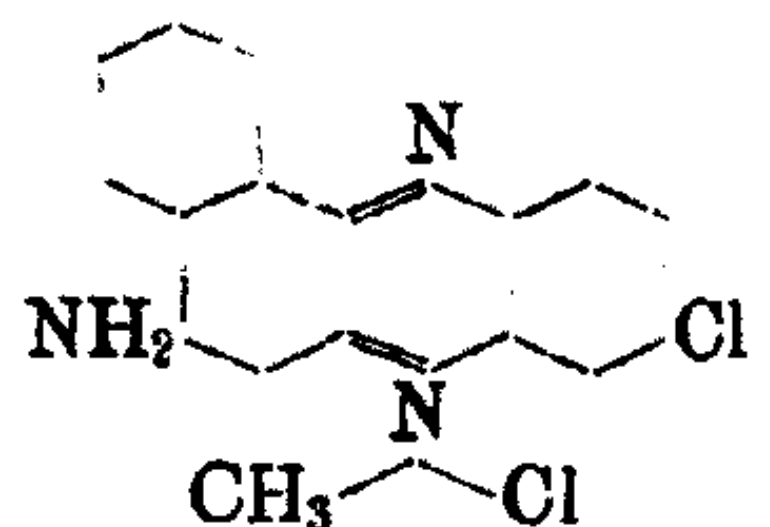
Auf Zusatz von viel Wasser fällt die Base in Gestalt eines schnell krystallinisch erstarrenden, gelbrothen Oeles aus, welches abgesaugt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhielt so hübsche orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkte 104—105°, welche in Wasser kaum, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich und mit Wasserdämpfen ziemlich flüchtig sind. In der alkoholischen Mutterlauge befindet sich ein zweites Product in geringerer Menge, möglicherweise ein isomeres oder durch Austausch des Chlors entstandenes Product. Dasselbe soll gelegentlich näher untersucht werden. Die Analyse der bei 104—105° schmelzenden Nadeln ergab die folgenden Zahlen

$C_7H_7N_2O_2Cl$. Ber. C 45.04, H 3.75, N 15.01, Cl 19.03.
Gef. » 44.77, » 3.90, » 15.14, » 18.76.

Chlor-methyl-*o*-phenyldiamin (5-Chlor-2-Amino-methylanilin).

Je 6 g Nitro-Base wurden mit je 22 g in starker Salzsäure gelöstem krystallisirtem Zinnchlorür übergossen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade löst sich schliesslich alles zur fast farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zum Krystallbrei erstarrt. Ohne Rücksicht hierauf wurde die Masse durch warmes Wasser in Lösung gebracht, unter Rühren in überschüssige, verdünnte, wässrige Natronlauge gegossen und die als fast farbloses Oel ausgeschiedene Base durch Ausäthern entzogen. Aus dem Aetherauszug kann das reine Chlorhydrat entweder durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure oder auch durch Schütteln mit etwas starker wässriger Säure in blättrigen farblosen Krystallen erhalten werden. Ein so dargestelltes, sehr reines Chlorhydrat diente zu den folgenden Synthesen. In Wasser ist dasselbe sehr leicht löslich, wenig dagegen in verdünnter, leicht hinwiederum in concentrirter Salzsäure löslich. An der Luft und auf Zusatz von Eisenchlorid oxydirt sich die Verbindung schnell zu einem rothbraunen, zur Klasse des Anilinoaposafranins gehörigen Farbstoff.

3-Chlor-6-amino-methyl-naphtphenazoniumchlorid.



Dieser schön eosinrothe, zur Klasse der am Azonium-Stickstoff methylirten Rosinduline gehörige Farbstoff entsteht mit 60—70 pCt. der theoretischen Ausbeute, wenn man je 5 g 4-Amino-1.2-naphtochinon und 5 g Aminchlorhydrat zusammen mit ca. 300 com Alkohol so lange zum gelinden Sieden erhitzt, bis die ziegelrothen Partikelchen des Chinons verschwunden sind und einem in reichlicher Menge ausge-

schiedenen metallgrünen Krystallpulver des Farbstoffs Platz gemacht haben. Man lässt dann erkalten, saugt ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt einen Theil einmal aus viel siedendem Alkohol um, in welchem sich die Krystalle selbst bei Siedehitze nicht gerade leicht lösen und während des Erkalteus grossentheils wieder auskrystallisiren. Man erhält rubinrothe, goldglänzende, kleine Prismen, in Wasser leicht, weniger in Alkohol mit gelblich eosinrother Farbe und sehr starker feuerrother Fluorescenz löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst mit dunkelblaugrüner Farbe, welche auf Wasserzusatz in eosinroth übergeht. Seide und tannirte Baumwolle werden in blautichig scharlachrothen Tönen angefärbt, welche durchaus säure- und seifenecht sind. Zur Analyse wurde das fein gepulverte Salz bei 110° getrocknet. Zum Zwecke der Chlor-Bestimmung wurde die wässrige Lösung einer gewogenen Menge mit verdünnter Salpetersäure ausgefällt und im Filtrat das Chlor mittels Silbernitrat bestimmt.

$C_{17}H_{13}N_3Cl_2$. Ber. Cl 10.75. Gef. Cl 10.47.

Das Nitrat bildet feine zinnberrothe Nadelchen, welche in Salpetersäure-haltigem Wasser so gut wie unlöslich sind. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$C_{17}H_{13}N_3Cl.NO_3$. Ber. C 57.22, H 3.64, N 15.70.
Gef. » 57.57, » 4.08, » 15.45.

Das Platin-Doppelsalz ist ein in Wasser unlösliches granatrothes Krystallpulver. Es wurde zur Analyse bei 115° getrocknet.

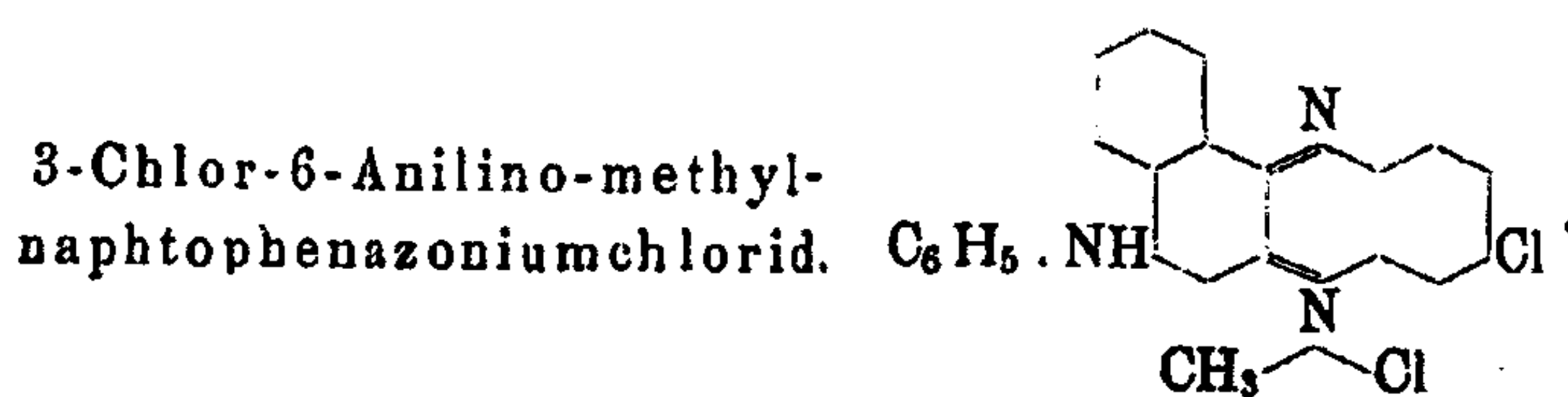
$(C_{17}H_{13}N_3Cl)_2PtCl_6$. Ber. Pt. 19.51. Gef. Pt 19.63.

Das Bichromat gleicht ganz dem Platin-Doppelsalz und wurde wie dieses bei 115° getrocknet.

$(C_{17}H_{13}N_3Cl)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 12.91. Gef. Cr 12.99.

Kocht man das Chlorid des vorstehend beschriebenen Farbstoffs kurze Zeit mit einem Gemisch von Anilin und dessen Chlorhydrat, so wird die anfangs gelblichrothe Lösung schnell rothviolett, indem unter Austausch des Chlors gegen den Anilinrest das 3-Anilino-6-amino-methylnaphtophenazonium entsteht, ein rothvioletter, zur Klasse der Safranine gehörender Farbstoff, welcher in Wasser schwer löslich ist und tannirte Baumwolle in lebhaften, violettstichig fuchsrothen Tönen anfärbt.

3-Chlor-6-Anilino-methylnaphtophenazoniumchlorid.



1,5 g 4-Anilino- β -naphtochinon und 1 g Aminchlorhydrat wurden in alkoholischer Suspension so lange zum Sieden erhitzt, bis alles mit

dunkelrother Farbe in Lösung gegangen war. Nach geeigneter Concentration der alkoholischen Lösung fiel auf Zusatz von Aether das Chlorid des Farbstoffes fast vollkommen aus. Dasselbe wurde abgesaugt, mit siedendem Wasser unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure ausgezogen und die vereinigten Filtrate mit mehr Salzsäure versetzt, wodurch das Chlorid so gut wie vollkommen ausfiel. Dasselbe wurde nach dem Absaugen einmal aus Alkohol umkrystallisiert, aus welchem Lösungsmittel es in goldglänzenden, büschelförmig gruppirten, dunkelrothen Nadelchen erhalten wurde. In Wasser löst sich das Salz unter theilweiser Dissociation mit blutrother Farbe, ebenso in Alkohol. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird durch Verdünnen blutroth. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 115—120° getrocknet.

$C_{23}H_{17}N_3Cl_2$. Ber. 1 Atom Cl 8.74. Gef. Cl 8.63.

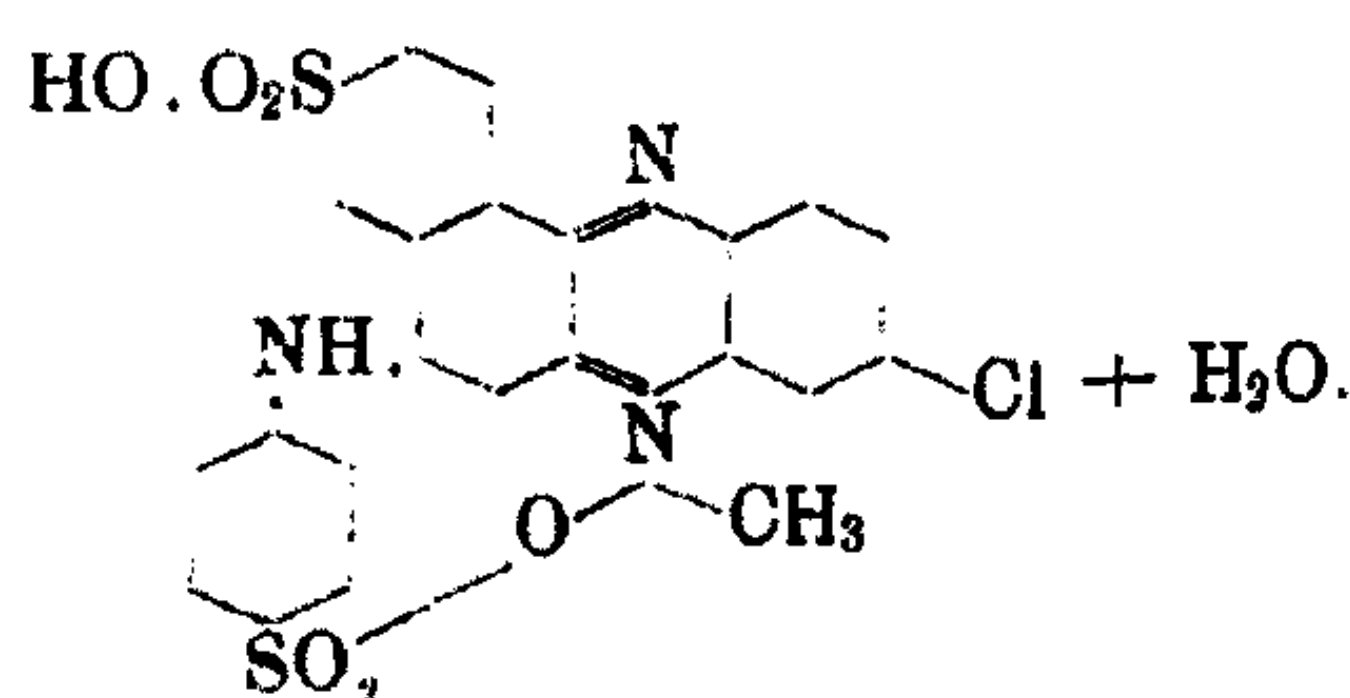
Das Bichromat bildet einen dunkelrothen, flockig krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

$(C_{23}H_{17}N_3Cl)_2Cr_2O_7$. Ber. C 57.68, H 3.54, N 8.76, Cr 10.86.
Gef. » 57.41, » 3.75, » 8.56, » 11.03.

Das Chloroplatinat ist ein feinpulveriges rothbraunes Krystallpulver und wurde, wie das Bichromat, zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{23}H_{17}N_3Cl)_2PtCl_6$. Ber. Pt 16.89. Gef. Pt 17.04.

3-Chlor-6-sulfanilino-
methyl-naphtophenazo-
nium-8-sulfonsäure.



• 1 g des aus 4-6- β -naphtochinondisulfosaurem Kalium durch Verreiben mit Natriumsulfanilat und wenig Wasser dargestellten Natriumsalzes der 4-Sulfanilino- β -naphtochinon-6-sulfosäure wurde in wenig Wasser gelöst, die wässrige Lösung von 0.42 g Aminchlorhydrat hinzugefügt und das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbt sich hierbei dunkelroth, ohne dass ein Niederschlag entsteht, da die gebildete, in Form eines Natriumsalzes vorhandene Farbstoff-Sulfosäure in Wasser leicht löslich ist. Auf Zusatz von Salzsäure zur heissen Flüssigkeit fällt der Farbstoff in flimmernden, goldglänzenden, rothen Kryställchen fast völlig aus. Derselbe wurde zur Reinigung in siedendem Wasser gelöst, filtrirt und von neuem mit Salzsäure gefällt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner Farbe; auf Wasserzusatz fällt die Sulfosäure in rothen Flocken aus. Ammoniak und wässrige Alkalien,

sowie deren Carbonate lösen mit rothvioletter Farbe. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 110—120° getrocknet; dieselbe hält bei dieser Temperatur noch ein Wassermolekül zurück.

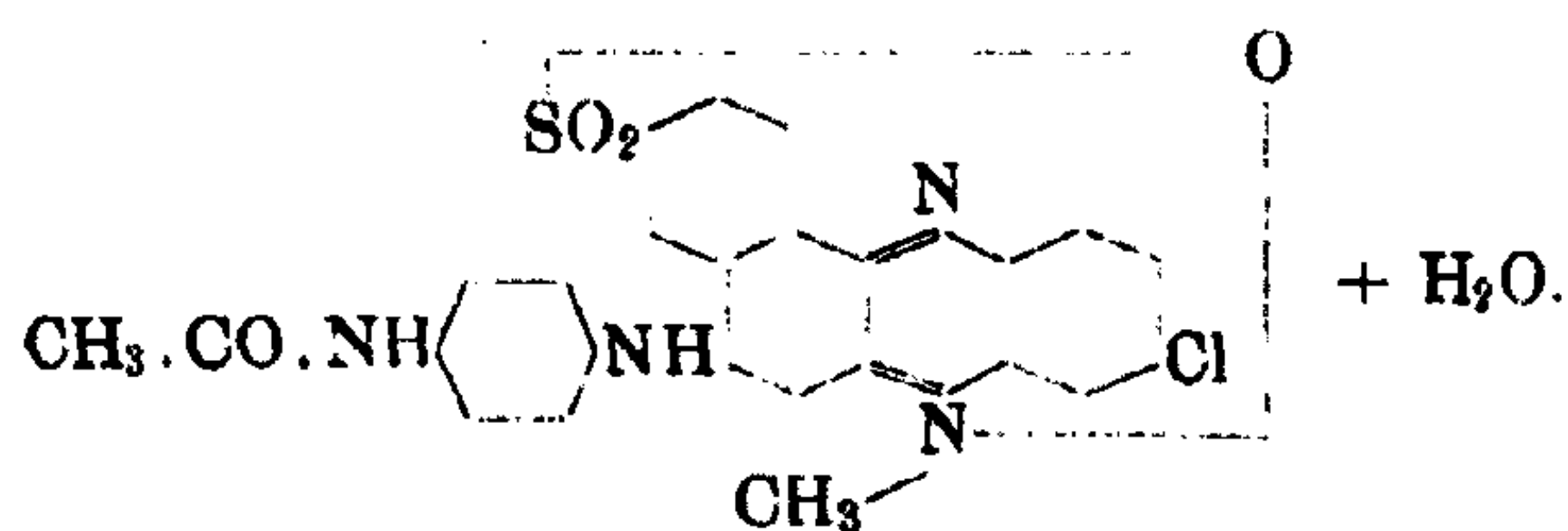


Eine mit der vorstehend beschriebenen isomere Sulfosäure entsteht durch Sulfoniren von 3-Chlor-6-sulfanilino-methylnaphtophenazonium mit kalter, schwach rauchender Schwefelsäure¹⁾.

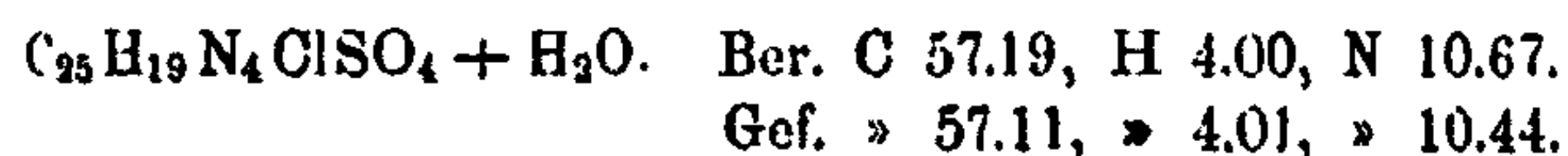
Condensationsproducte aus 4-p-Acetaminoanilino-β-naphtochinon-6-sulfosäure.

I.

3-Chlor-6-paracetaminoanilino-methylnaphtophenazonium-8-sulfonsäure.

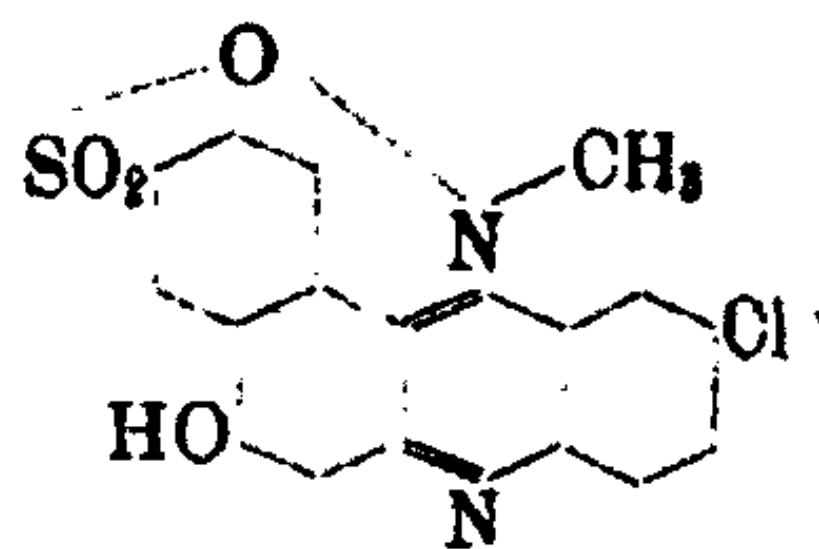


1 Mol.-Gew. des aus dem Kalium-Salz der β-Naphtochinon-4-6-disulfosäure mittels *p*-Aminoacetanilid erhaltenen Chinonanilids wurde in siedendem Wasser gelöst, 1 Mol.-Gew. Aminchlorhydrat hinzugefügt und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbte sich dunkelroth, und es schieden sich glitzernde Kryställchen des Rosindulin-Derivates vorstehender Formel aus. Die Mutterlauge enthielt in beträchtlicher Menge einen zweiten Körper, von dem weiter unten die Rede ist. Der Niederschlag wurde abgesaugt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. So wurden violettbraune glitzernde Krystalle erhalten, welche in heissem Wasser spurenweise mit violetter Farbe, leicht in wässriger Natriumcarbonatlösung mit rother Farbe löslich sind. Alkohol löst wenig, bedeutend besser heisser Eisessig. Die grüne Farbe der Lösung in englischer Schwefelsäure geht auf Wasserzusatz in violett über. Zur Analyse wurde bei 110—120° getrocknet. Da der Körper zweifelsohne ein inneres Salz — durch Salzbildung zwischen der Sulfogruppe und dem Azoniumhydroxyl entstanden — ist, so zeigt das Resultat die Gegenwart eines Moleküls Krystallwasser an.

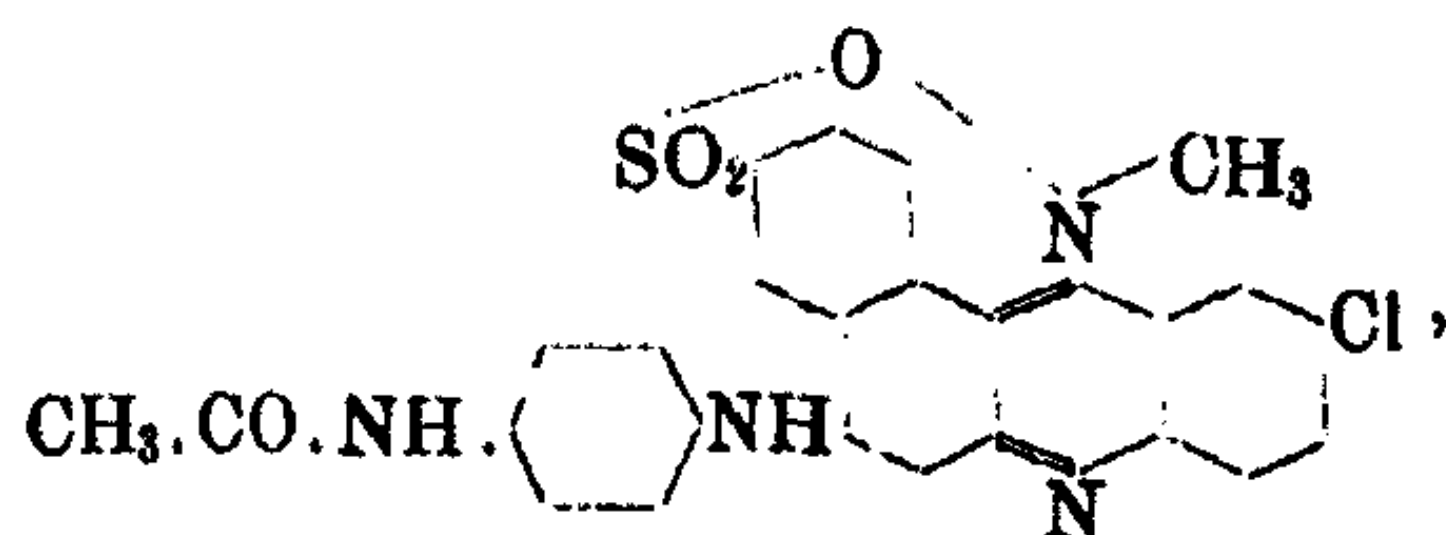


¹⁾ H. Müller, Thèse de docteur, Lausanne 1900.

II.
3-Chlor-9-oxy-methyl-
isonaphthophenazonium-
7-Sulfonsäure.



Dieser Körper scheidet sich aus der gelblichroth gefärbten Mutterlauge, aus welcher die zuletzt beschriebene Rosindulin-Verbindung erhalten worden war, bei längerem Stehen in Form eines dunkelbraunen krystallinischen Niederschlages aus. Derselbe entsteht jedenfalls secundär aus der Isorosindulin-Verbindung der folgenden Formel

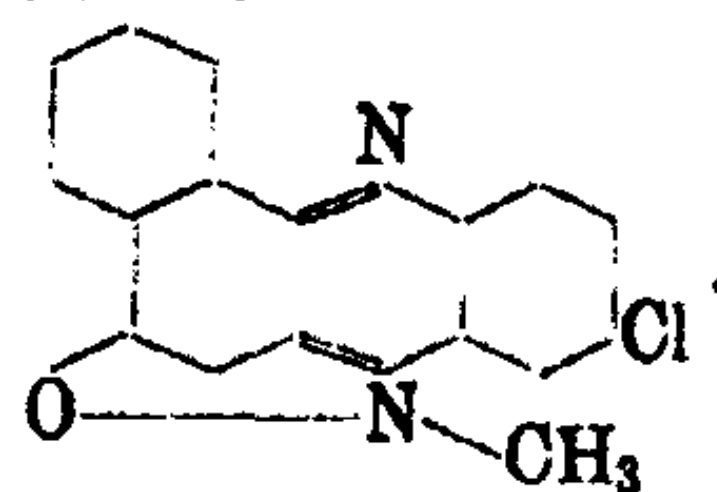


indem durch die Wirkung der Salzsäure in entsprechender Weise wie das für sämtliche analoge Isorosindulin-Derivate, die in Stellung 9 einen Amin-Rest enthalten, bereits bekannt ist, dieser Rest abgespalten und durch Hydroxyl ersetzt wird. Der abgesaugte Niederschlag wird in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat gelöst, filtrirt und das Filtrat heiss mit Salzsäure versetzt. Die Verbindung wird so als braunrothes Krystallpulver erhalten, welches sich in Wasser etwas schwierig mit gelblichrother Farbe auflöst. Englische Schwefelsäure löst mit schmutzig rother Farbe, welche auf Wasserzusatz gelbroth wird. Zur Analyse wurde der Körper bei 110—120° getrocknet.

$C_{17}H_{11}N_2ClSO_4$. Ber. C 54.41, H 2.93, N 7.47.
Gef. » 54.09, » 3.45, » 7.65.

Condensationsproducte aus 4-Oxy- β -naphthochinon.

I.
3-Chlor-methyl-rosindon.



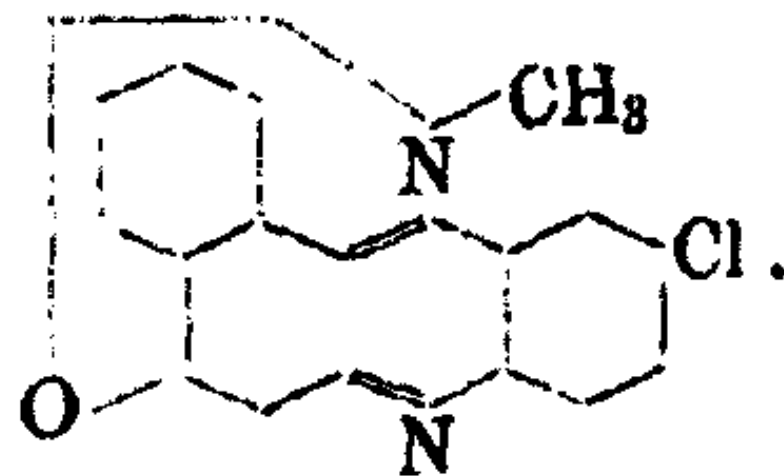
1.1 g Aminchlorhydrat und 1 g Oxynaphthochinon wurden in einem Kolben in 30 ccm 80-procentigem Alkohol suspendirt und über Nacht stehen gelassen. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit blutroth und beginnt Krystalle auszuscheiden. Zur Vollendung der Reaction wurde auf dem Wasserbade erwärmt, bis Chinon und Amin verschwunden waren, die dann nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit etwas kaltem Alkohol abgewaschen. Das Reactionsproduct bestand aus zwei Substanzen, welche durch wiederholtes Aus-

kochen mit Alkohol-haltigem Benzol von einander getrennt werden konnten. Hierbei ging das Rosindon-Derivat mit orangerother Farbe und ziegelrother Fluorescenz in Lösung, während fast schwarze Krystalle zurückblieben, von denen weiter unten die Rede ist.

Die Benzollösung wurde zur Entfernung des Alkohols einige Male mit Wasser ausgeschüttelt, wobei die geringe Menge des in Lösung gegangenen zweiten Körpers in die wässrige Schicht überging. Aus der genügend concentrirten Benzollösung scheidet sich beim Erkalten das Rosindon-Derivat in Gestalt granatrother, goldglänzender, blättriger Krystalle grossentheils aus. Dieselben sind in Wasser und Laugen unlöslich, schwer löslich in Alkohol und in Benzol, besser in einem Gemisch beider Lösungsmittel mit orangerother Farbe und ziegelrother Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst mit malvenrother Farbe, welche auf Zusatz von wenig Wasser in orange-gelb übergeht. Durch viel Wasser fällt das Rosindon-Derivat als flockiger rother Niederschlag aus. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110–120° getrocknet.

$C_{17}H_{11}N_2OCl$. Ber. C 69.26, H 3.75, N 9.54.
Gef. » 68.97, » —¹⁾, » 9.45.

II.
3-Chlor-methyl-prasiudon.



Vorstehende Formel kommt jedenfalls dem oben erwähnten, in Benzol unlöslichen Körper zu. Derselbe bildet in Form seines Chlorids glänzende schwarze Nadeln, welche spurenweise in Wasser, etwas mehr in siedendem angesäuertem Alkohol mit fuchsinrother Farbe löslich sind. Auf Zusatz von Ammoniumcarbonat färbt sich diese Lösung schön blau, indem aus dem fuchsinrothen Chlorhydrat die Base frei gemacht wird, die bei genügender Concentration in dunkelblauen Nadeln krystallisirt. Englische Schwefelsäure löst mit gelblich-grüner Farbe, welche auf Zusatz von wenig Wasser zuerst blaugrün und durch stärkeres Verdünnen fuchsinroth wird. Da die von diesem Körper erhaltene Menge zur Analyse nicht ausreichte, so wird derselbe von neuem dargestellt werden müssen, damit vorstehende Formel geprüft werden kann.

Genf, Universitätslaboratorium, 20. März 1901.

¹⁾ Durch Zufall verloren gegangen.

170. F. Kehrmann und S. Krazler: Ueber Chlorderivate von Azonium-Farbstoffen. III.

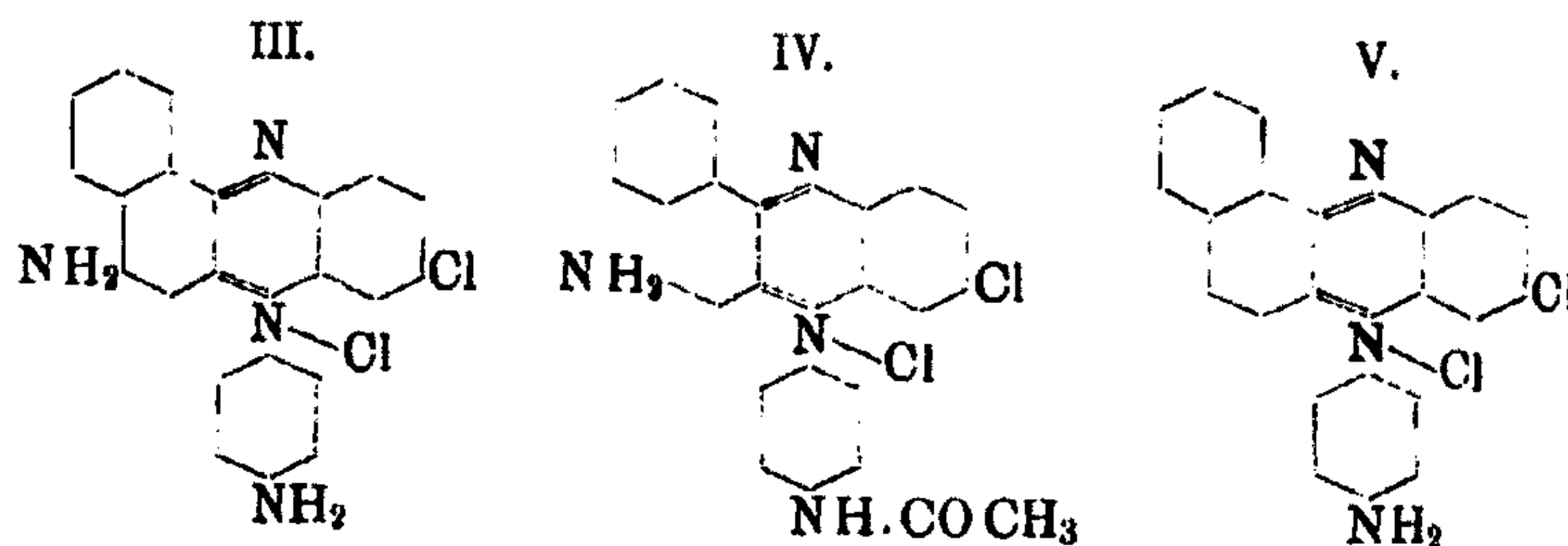
(Eingegangen am 25. März 1901.)

Zweck vorliegender Untersuchung war, zunächst einige Lücken auszufüllen, welche in der auf S. 1085 ff. mitgetheilten Arbeit von Kehrmann und Hiby geblieben waren, und sodann weitere, durch Umsetzung aus dem Laubenheimer'schen 3,4-Dinitrochlorbenzol erhaltliche, chlorirte Orthodiamine in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

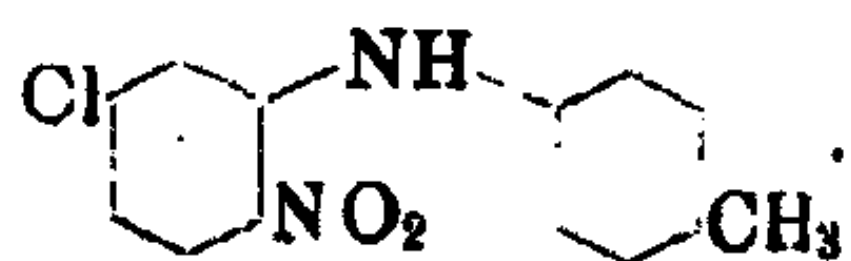
Im Besonderen wurden die Rosindulin-Derivate aus dem Chlor-*p*-tolyl-*o*-phenylendiamin (Formel I) und dem Chlordiaminodiphenylamin (Formel II) etwas eingehender studirt und analysirt. Das aus dem



letzten genannten Diamin mit 4-Amino- β -naphthochinon erhaltene Chloramniorosindulin (Formel III) lässt sich in Form seines Monacetyl-Derivates (Formel IV) leicht entazotiren und liefert so das Chlorderivat eines bisher unbekanntes Iso-Rosindulins (Formel V), des 14. der bisher dargestellten, welches in einer der folgenden Arbeiten¹⁾ beschrieben ist.

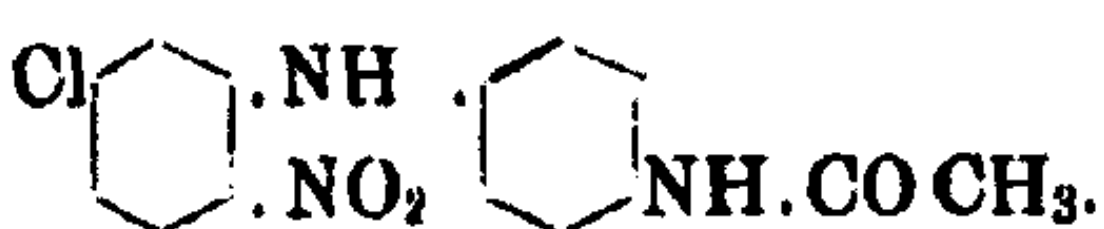


Experimenteller Theil.

5-Chlor-2-nitrophenyl-*p*-Tolyl-Amin, 

13 g Dinitrochlorbenzol (Laubenheimer), 13.5 g *p*-Toluidin und 5 g entwässertes gepulvertes Natriumacetat wurden gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfangs geschmolzene Masse krystallinisch erstarrt war. Hierauf wurde mit Alkohol angerührt, abgesaugt, gewaschen und einmal aus demselben Lösungsmittel unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisirt. Zur Darstellung eines ganz reinen Präparates zeigte sich Petroläther geeignet, aus welchem Lösungsmittel ziegelrothe Nadeln vom Schmp. 126° erhalten wurden.

¹⁾ Kehrmann und Ott.

5-Chlor-2-nitro-4'-acetamino-diphenylamin, 

Wurde aus 1 Mol.-Gew. Chlordinitrobenzol (Laubenheimer), 1 Mol.-Gew. Natriumacetat und 2 Mol.-Gew. *p*-Aminoacetanilid durch Erwärmen in alkoholischer Suspension auf dem Wasserbade dargestellt, wobei die Masse bald zu einem dicken Brei glänzend rother Krystalle wird. Dieselbe wurde abgesaugt und zur Analyse einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so gelbrothe, in Wasser unlösliche, in siedendem Alkohol und in Essigsäure gut lösliche Nadeln vom Schmp. 221°, welche bei 110° getrocknet wurden.

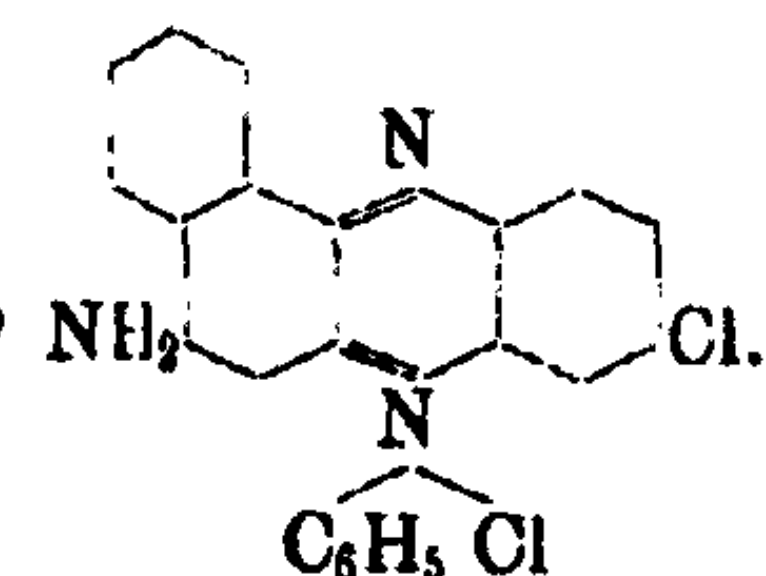
$C_{14}H_{12}N_3ClO_3$. Ber. C 54.99, H 3.91, N 13.75.
Gef » 54.81, » 3.85, » 13.50.

5-Chlor-*p*-tolyl-*o*-phenylendiamin, 

Das Chlorhydrat dieser Base wurde durch Reduction des entsprechenden Nitrokörpers mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure erhalten und durch Auflösen in siedendem Wasser und Fällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt. Es bildet farblose Krystallblätter, welche am Licht langsam roth werden.

5-Chlor-2,4'-diaminodiphenylamin, 

wird in derselben Weise, ebenfalls durch Reduction des Chlornitroacetaminodiphenylamins mit $SnCl_2$, Salzsäure und Alkohol erhalten. Das vorübergehend ausgeschiedene Chlorhydrat des acetylierten Amins wird durch länger fortgesetztes Erwärmen auf dem Wasserbade verseift und geht von Neuem in Lösung. Die durch geeignetes Concentriren und Abkühlen ausgeschiedene Krystallmasse des verseiften Zinndoppelsalzes wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzint und das Filtrat in einem mit offenem Glastrichter bedeckten, enghalsigen Kolben durch heftiges Einkochen stark concentrirt. Man erhält dann während des Erkaltens farblose Prismen des reinen Chlorhydrates, welches abgesaugt und, nach dem Waschen mit Salzsäure, getrocknet wird. Am Lichte oxydirt es sich unter Rothfärbung.

3-Chlor-Rosindulin, 

Wir haben diesen Farbstoff aus 4-Amino-*p*-naphtochinon und Chlorphenyl-*o*-phenylendiamin dargestellt, um eine in der bereits mit

getheilten Arbeit von Kehrman und Hiby gebliebene Lücke auszufüllen.

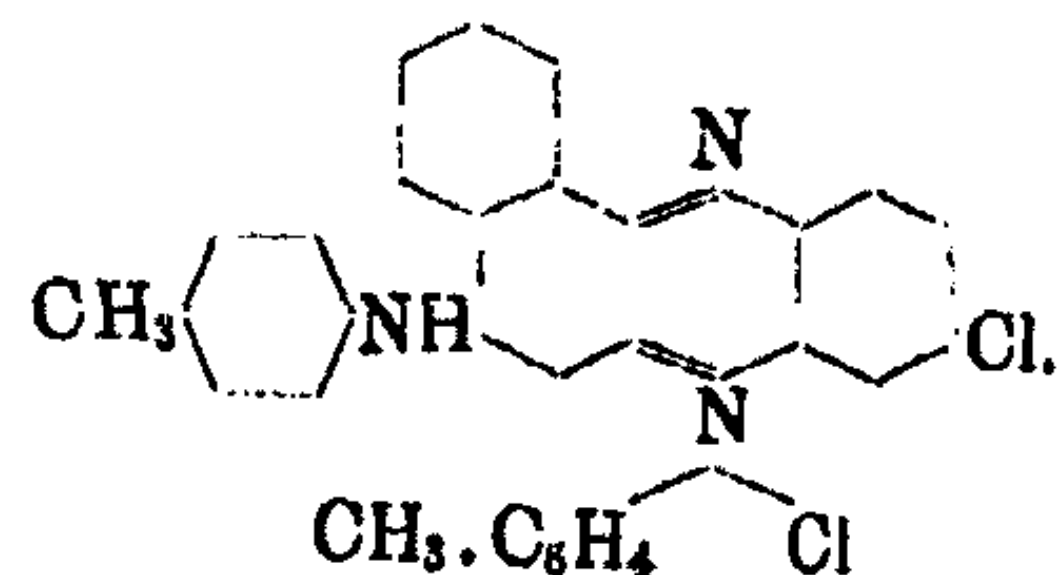
2 g Chlorhydrat des genannten Diamins und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Aminonaphtochinon wurden mit 50 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, wobei die Componenten mit ponceauxrother Farbe in Lösung gingen, und dann bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt, in siedendem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat siedend heiss mit etwas filtrirter Kochsalz-Lösung versetzt, wobei das Chlorid des Farbstoffes sehr vollständig auskrystallisirt. Dann wurde nochmals abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so das Salz rein in messingglänzenden, granatrothen Krystallen, welche sich in Wasser und Alkohol mit rosindulinrother Farbe und ziegelrother Fluorescenz gut lösen. Englische Schwefelsäure löst mit schwarzgrüner Farbe, welche auf Wasserzusatz über reingrün in roth übergeht. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet. Die Nuance ist bläulichgrün als diejenige des Rosindulins. Die Chlorbestimmung wurde mit der Darstellung des Dichromates verbunden.

$C_{27}H_{15}N_3Cl$. Ber. für 1 Cl 8.91. Gef. Cl 8.81.

Das Dichromat ist ein in Wasser unlöslicher, blutrother, krystallinischer Niederschlag, welcher bei 100 — 120° getrocknet wurde.

$(C_{27}H_{15}N_3Cl)_2Cr_2O_7$. Ber. C 56.88, H 3.22, N 9.04, Cr 11.20.
Gef. » 56.58, » 3.92, » 8.99, » 11.15.

3-Chlor-6-*p*-Toluidino-*p*-Tolyl-naphtophenazoniumchlorid,



4.8 g des weiter oben beschriebenen Chlor-*p*-tolyl-*o*-phenylendi-aminchlorhydrats wurden mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. *p*-Toluidino- β -naphtochinon und 50 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt. Nachdem alles mit fuchsinrother Farbe in Lösung gegangen war, wurde etwa die Hälfte des Alkohols durch Eindampfen entfernt und die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt. Nach längerem Stehen wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die resultirenden Mutterlaugen scheiden auf Zusatz von Aether weniger reine Krystallisationen ab. Das umkrystallisirte Chlorid wurde in dicken, zu Drusen vereinigten, metallisch grünen, vierseitigen Prismen erhalten, welche in Wasser kaum, in Alkohol und Essigsäure leicht mit violetter Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst gelblich-grün; auf Wasserzusatz fuchsinroth. Zur Analyse wurde das gepulverte Chlorid bei 110° getrocknet und zwar

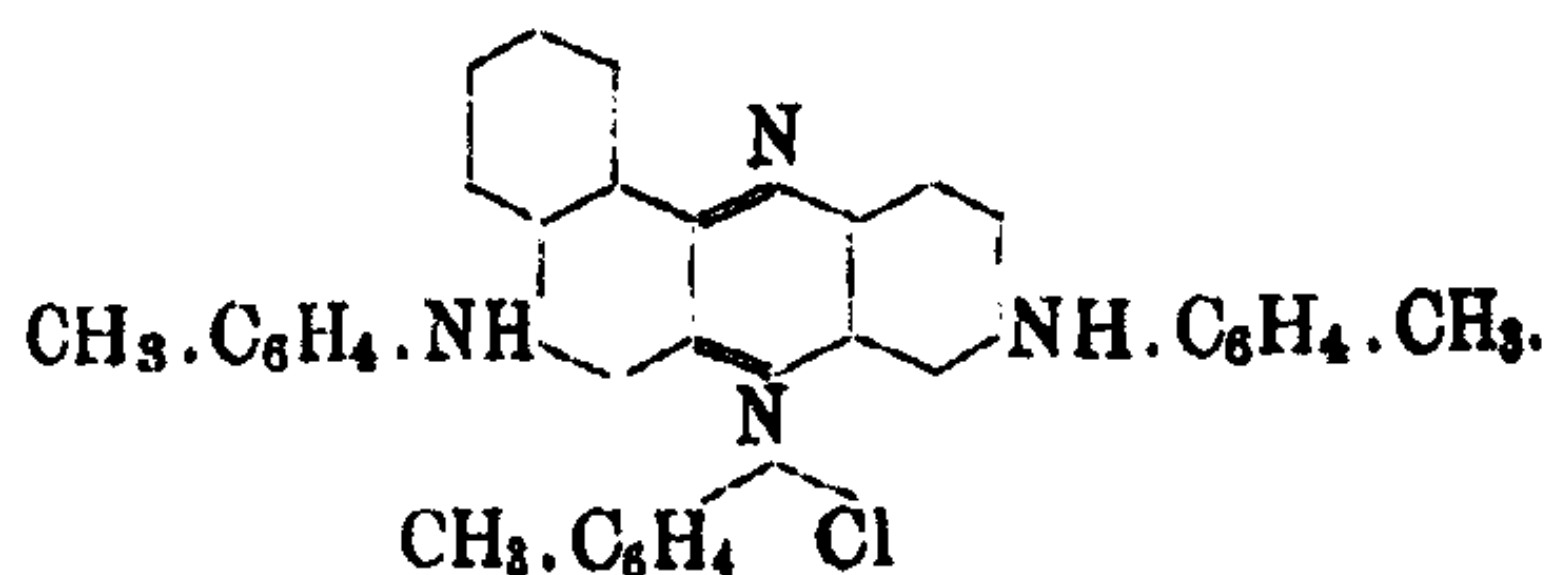
wurde aus der Lösung desselben in wässrigem Alkohol durch Natriumcarbonat die Base ausgefällt und im Filtrat nach dem Verjagen des Alkohols das Chlor bestimmt.

$C_{30}H_{23}N_3Cl_2$. Ber. 1 Cl 7.15. Gef. Cl 6.67.

Die Base bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche, messing-glänzende Nadelchen, welche der Analyse zufolge das Anhydrid sind. Sie wurde bei 110° getrocknet.

$C_{30}H_{23}N_3Cl$. Ber. C 78.34, H 4.79, N 9.14.
Gef. » 78.02, » 5.01, » 9.35.

3.6-Di-*p*-toluido-
p-tolylnaphto-
phenazonium-
chlorid,



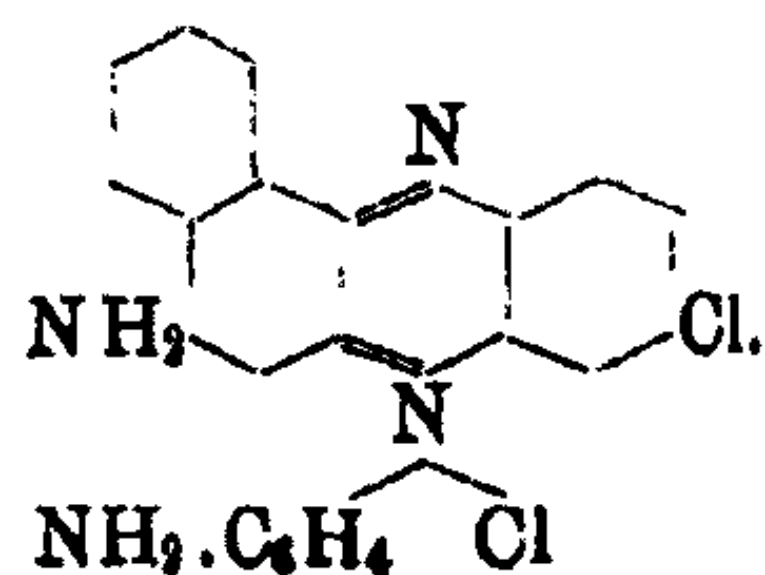
5 g des zuletzt beschriebenen Farbstoffes wurden mit 15 g *p*-Toluidin bis eben zum Sieden erhitzt. Die anfangs violette Lösung wird reinblau und scheidet goldglänzende Krystalle ab. Man lässt erkalten, versetzt mit Alkohol, saugt ab und krystallisiert einmal aus siedendem Alkohol um. Das so erhaltene Chlorid des Safranin-Farbstoffes bildet blaue goldglänzende Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig mit indigoblauer Farbe gut löslich sind. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird durch Verdünnen mit Wasser violettblau. Von dem bei 110° getrockneten Chlorid wurde eine Chlor-Bestimmung und von der dabei gewonnenen Base eine Elementaranalyse gemacht.

$C_{37}H_{31}N_4Cl$. Ber. Cl 6.26. Gef. Cl 5.84.

$C_{37}H_{30}N_4$. Ber. C 83.77, H 5.66, N 10.56.

Gef. » 83.25, » 6.12, » 10.56.

3-Chlor-6.13-diaminophenylnaphto-
phenazoniumchlorid,

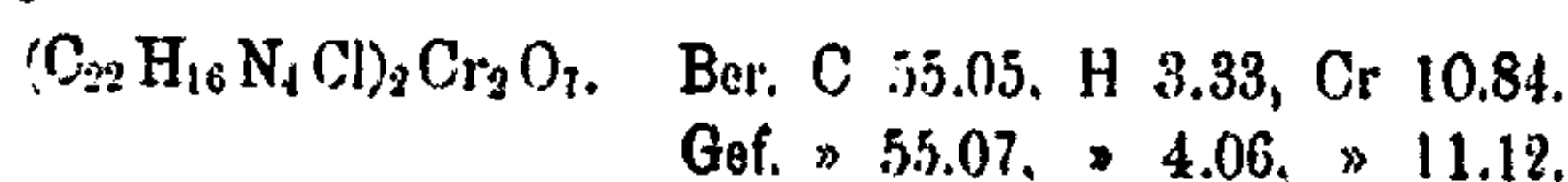


1 Mol.-Gew. des weiter vorn beschriebenen Chlor-diaminodiphenylaminechlorhydrats und 1.1 Mol.-Gew. 4-Aminonapthochinon wurden zusammen mit der nöthigen Menge Alkohol zum Sieden erhitzt, bis die ziegelrothen Partikelchen des Chinons verschwunden waren. Dann wurde die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, letztere nach 12 Stdn. abgesaugt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen, in siedendem Wasser gelöst, filtrirt, mit Kochsalz-Lösung gefällt und

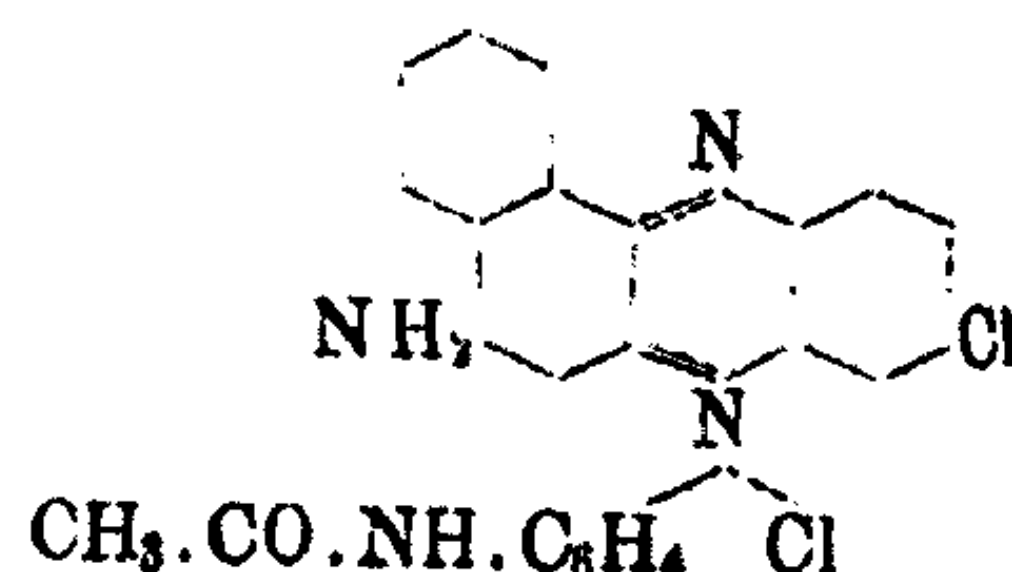
der abgesaugte und mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. So wurden dunkelbraune bronceglänzende Krystalle des reinen Chlorids erhalten, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in siedendem und in Alkohol mit dunkelrother Farbe löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt schwache braunrothe Fluorescenz. Die grüne Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz gelblich rosindulinroth, und nach dem Neutralisiren bedeutend blaustichiger. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110° getrocknet.



Das Bichromat, welches gelegentlich der Bestimmung des Chlors erhalten wurde, bildet einen fein krystallinischen, in Wasser unlöslichen, dunkelbraunrothen Niederschlag. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

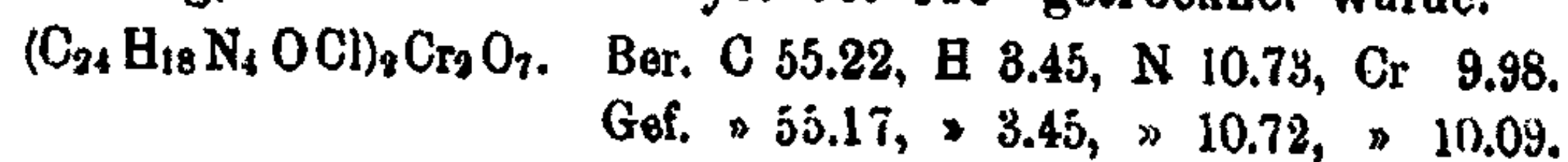


Das Monoacetyl-Derivat,



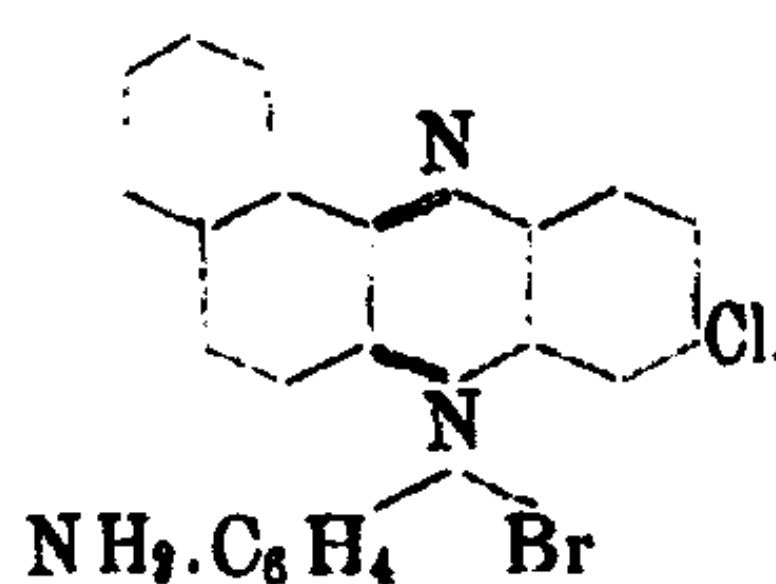
des letztbeschriebenen Farbstoffes entsteht, wenn das fein gepulverte Chlorid desselben mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen wird, dass ein dünner Brei resultirt und das Gemisch 12 Stdn. bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen bleibt. Die Reaktionsmasse wird dann zur Zerstörung überschüssigen Anhydrids mit Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und heiss mit wässriger Chlornatrium-Lösung gefällt. Hierdurch fällt das Chlorid des Monoacetyl-Derivates als ziegelrother feinpulveriger Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhielt so rothe messingglänzende Körner, welche in Wasser leicht, schwer in Alkohol mit rother Farbe und ziegelrother Fluorescenz löslich sind. Englische Schwefelsäure löst grün; auf Wasserzusatz wird die Lösung roth.

Das Bichromat bildet einen blutrothen, feinkrystallinischen Niederschlag, welcher zur Analyse bei 110° getrocknet wurde.



Wie die im Folgenden beschriebene Umwandlung beweist, ist diejenige Amino-Gruppe acetyliert, welche sich im *N*-Phenylkern befindet, da diese bei der Behandlung mit Salpetrigsäure und Alkohol intact bleibt, während die Andere eliminirt wird.

Chlor-Isorosindulin.
3-Chlor-13-aminophenylnaphto-
phenazoniumbromid,



Das vorstehend beschriebene Chlorid des Monacetyl-Derivates wurde in Wasser gelöst, und die Base mit Ammoniumcarbonat gefällt. Der anfangs flockige Niederschlag derselben verwandelt sich beim Erhitzen in der Lösung in ein rothes Krystallpulver, welches abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Dasselbe wird dann in möglichst kalter, 50-procentiger Schwefelsäure gelöst und mit wässriger Nitrit-Lösung unter Eiskühlung titirt, bis die anfangs grünblaue Lösung blutroth geworden ist. Dann wird unter Vermeidung von Temperatur-Erhöhung in das doppelte Volum kalten Alkohols gegossen und nach 5 Minuten zur orangegelb gewordenen Flüssigkeit etwas verdünnte Salzsäure und überschüssige concentrirte Eisenchlorid-Lösung hinzugefügt, wodurch das Eisenchlorid-Doppelsalz als anfangs flockiger, bald in kleine Kryställchen übergehender Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt, in siedendem Wasser gelöst, wobei das Eisen grossentheils als basisches Chlorid ausfällt, filtrirt und das Filtrat mit festem Bromnatrium ausgesalzen. Der sehr vollständig ausfallende, schwere, pulverige, gelbbraune Niederschlag ist das Bromür des Acetylchlorisosorosindulins. Um daraus die Acetyl-Gruppe zu entfernen, löst man in wenig kalter concentrirter Schwefelsäure, verdünnt nach dem Abblasen des Bromwasserstoffes mit Wasser bis zum Uebergang der rothvioletten Farbe der Lösung in braungelb und erwärmt nun auf dem Wasserbade unter zeitweisem Zusatz einiger Tropfen Wasser, bis keine Aenderung der Farbe mehr eintritt. Schliesslich verdünnt man mit soviel Wasser, dass die Schwefelsäure etwa 5—10-procentig wird, neutralisirt theilweise mit Ammoniumcarbonat-Lösung und sättigt schliesslich wieder mit festem Bromnatrium. Das ausgefallene Bromid des Verseifungsproductes wird abgesaugt, mit ganz wenig Wasser gewaschen, in siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Bromwasserstoff gelöst, filtrirt und heiss mit etwa dem halben Volum filtrirter, concentrirter, wässriger Bromnatrium-Lösung versetzt. Nach 24-stündigem Stehen ist das Bromid des Farbstoffes fast vollständig in schwarzgrün-metallisch glänzenden, kleinen Prismen auskrystallisirt. Dieselben werden abgesaugt und durch Waschen mit kaltem Wasser von dem anhängenden Bromnatrium befreit. Zur Brom-Bestimmung, welche in bekannter Weise mit der Darstellung des Bichromates verbunden wurde, wird das gepulverte Salz bei 110° getrocknet.

$C_{27}H_{15}N_3ClBr$. Ber. Br 18.33. Gef. Br 17.96.

Aus Wasser krystallisirt das Salz entweder in orangegelben feinen Blättchen, oder, bei langsamer Abscheidung, in ziemlich dicken, dunkel-metallisch-grünen Körnern oder Prismen. Es ist in heissem Wasser mit bräunlich-orangegelber, in Alkohol mit gelbbrauner Farbe löslich; diese Lösungen schmecken deutlich bitter und zeigen keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit rothvioletter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser in orangegelb und durch Neutralisiren in bräunlichgelb übergeht. Die Nuance des Farbstoffes ist im Allgemeinen von derjenigen des nicht substituirten Phenylnaphtophenazoniums wenig abweichend. Es bestätigt sich auch hier die in anderen Fällen beobachtete Gesetzmässigkeit, dass die Einführung von Amin-Resten in das am Azonium-Stickstoff gebundene Phenyl die Farbe der Azoniumkörper nur wenig beeinflusst. Immerhin wird in diesem Falle die Erscheinung durch die Gegenwart des Chlors im Benzolkern, wenn auch jedenfalls nicht bedeutend, mitbeeinflusst. Letzteres gilt indessen nicht mehr für das später beschriebene Isomere des Rosindulins.

Das Bichromat bildet einen in Wasser fast unlöslichen, dunkelbraunen, krystallinischen Niederschlag. Es wurde bei 120° getrocknet und analysirt.

$C_{14}H_{30}N_6Cl_2Cr_2O_7$. Ber. C 56.83, H 3.22, Cr 11.20.
Gef. » 56.57, » 3.51, » 11.49.

Der zuletzt beschriebene Farbstoff ist isomer mit dem weiter oben beschriebenen 3-Chlor-Rosindulin.

Genf, den 20. März 1900. Universitäts-Laboratorium.

171. **L. Marchlewski und J. Sosnowski: Zur Kenntniss des Isatins und seiner Derivate.**

VI. Mittheilung: Ueber Cumarophenazine.

[Vorgelegt der Academie der Wissenschaften zu Krakau.]

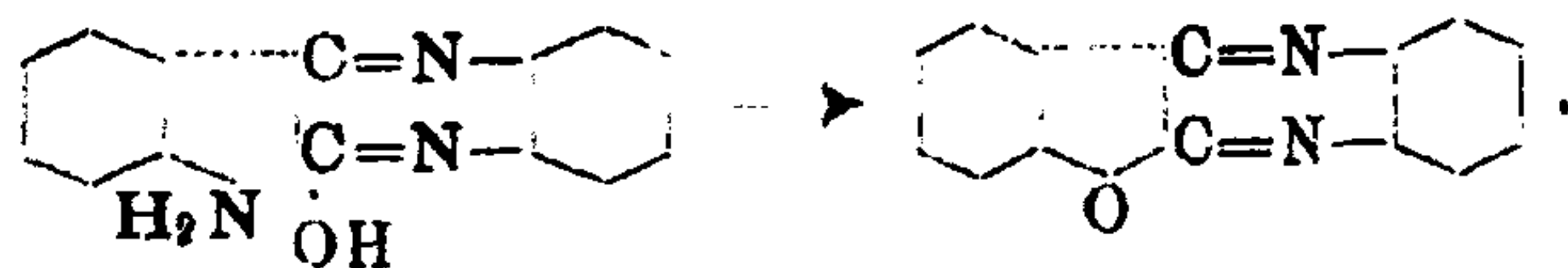
(Eingegangen am 27. März 1901.)

Wie in einer der nächsten Mittheilungen bewiesen wird, muss dem Verseifungsproduct des Condensationsproductes von Acetylisatin und *o*-Phenylendiamin eine andere Constitution zugeschrieben werden als die bis jetzt angenommene. Der Körper ist nicht *o*-Aminophenimesatin¹⁾, sondern *o*-Aminophenylhydroxychinolin. Die Zweifel, welche bezüglich der ersteren Constitutionsformel erweckt wurden, stützten sich unter Anderem auf die von dem Einen von uns ge-

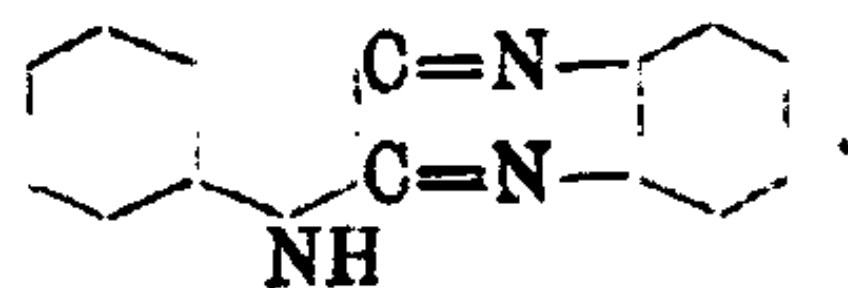
¹⁾ Diese Berichte 29, 200 [1896].

machte Beobachtung, dass das vermeintliche *o*-Aminophenimesatin bei der Behandlung mit salpetriger Säure in Anwesenheit von Säuren und Alkohol nicht das gewünschte Phenimesatin, sondern einen ganz anderen Körper lieferte, der wie spätere Versuche ergeben haben, als erstes Glied einer neuen Körperklasse zu betrachten ist, welche wir mit dem Namen Cumarophenazine benennen möchten.

Die Umwandlung des *o*-Aminophenylhydroxychinoxalins unter den oben angedeuteten Bedingungen lässt sich durch folgende Formeln versinnlichen:

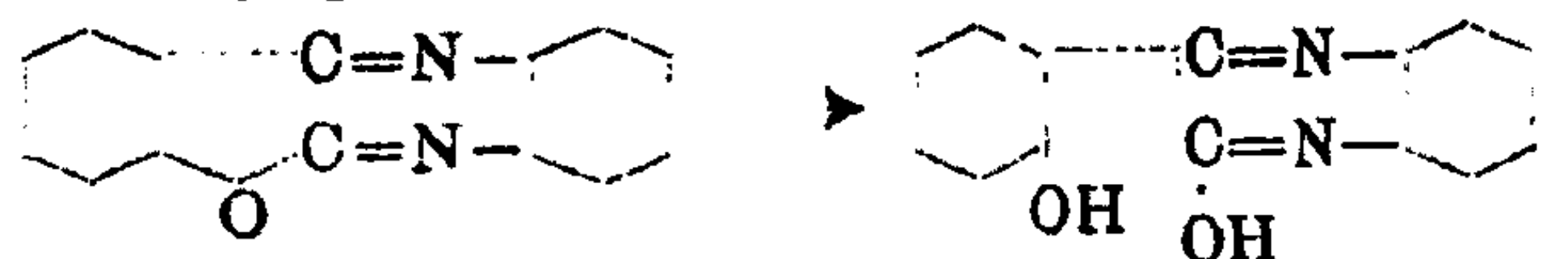


Der neue Körper, das Cumarophenazin, steht im nahen Zusammenhang mit dem Indophenazin:



Letzteres ist das Azin des gewöhnlichen Isatins, während Cumarophenazin als das Azin des im freien Zustande noch unbekanntes Anhydrids der *o*-Hydroxybenzoylbenzoesäure zu betrachten ist. Dem Cumarophenazin dürfte man demnach in Anbetracht des ziemlich regen Interesses, welches man den stickstofffreien Analogen des Indols und Isatins in neuerer Zeit entgegenbringt, auch vom physikalisch-chemischen Standpunkte der Constitutionsbestimmungen einige Bedeutung zuschreiben.

Das Cumarophenazin ist im Gegensatz zum Indophenazin ein vollständig neutraler Körper; bei längerer Behandlung mit Alkalien unterliegt es jedoch einer charakteristischen Umwandlung: es wird in Alkalien löslich, und die Lösung enthält nun ein Dihydrochinoxalin, wobei der Vorgang offenbar wie folgt zu formulieren ist:



Die umgekehrte Umwandlung ist uns bis jetzt noch nicht gelungen. Das *o*-Hydroxyphenylhydroxychinoxalin erwies sich weit beständiger als die entsprechende Aminoverbindung, welche verhältnissmässig leicht unter Wasserverlust und Ringbildung in Indophenazin übergeht.

Unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure nimmt das erwähnte Dioxyphenylchinoxalin äusserst leicht eine Sulfogruppe auf; die entstehende Sulfosäure ist, wie auch ihre Salze, durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

o-Aminophenylhydroxymethylchinoxalin verhält sich salpetriger Säure und Alkohol gegenüber ganz analog der nicht methylieren Verbindung, aber das entstehende Methylcumarophenazin unterscheidet sich in einem Punkte sehr wesentlich und auffallend vom Cumarophenazin. Während letzteres eine ausgesprochen gelbe Färbung besitzt, ist das höhere Homologe vollständig weiss, sonst verhalten sich aber beide Körper vollkommen analog. Das Methylcumarophenazin liefert, mit Alkalien gekocht, auch ein Dihydroxymethylchinoxalin, fluorescirt in alkoholischer Lösung, ebenso wie das niedrigere Homologe bläulich, zeigt ähnliche Lösungsverhältnisse u. s. w.

Cumarophenazin

wird sehr leicht in folgender Art erhalten.

o-Aminophenylhydroxichinoxalin wird in siedendem Alkohol mit concentrirter Salzsäure versetzt und sofort mit einem Ueberschuss von Natriumnitrit behandelt. Die ursprüngliche, dunkel rothbraune Lösung wird unter dem Einflusse des Nitrits hellgelb; nun wird mit einer grösseren Menge Wassers versetzt, wobei sofort ein hellgelber Niederschlag erhalten wird. Letzterer wird aus verdünntem Alkohol einige Male umkrystallisirt. Es wurden so entweder zu Schuppen vereinigte, feine Nadelchen von starkem Glanze oder längere gelbe Nadeln erhalten, die bei 168° (uncorr.) schmelzen.

$C_{14}H_9N_2O$. Ber. N 12.73. Gef. N 13.02.

Cumarophenazin löst sich in den gewöhnlich gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht auf. Concentrirte Säuren nehmen es mit gelber Farbe auf. In Alkalien ist es in der Kälte unlöslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach bläulich. Eine charakteristische Absorption im weniger brechbaren Theil des Spectrums wurde nicht bemerkt. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es in Nadeln, ohne sich dabei zu zersetzen.

Unter dem Einflusse siedender Alkalien löst sich Cumarophenazin allmählich auf. Säuren fällen aus der Lösung.

o-Hydroxyphenyloxychinoxalin.

Zur Reindarstellung des letzteren wird die erhaltene gelbe Fällung aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten des Lösungsmittels scheidet sich der neue Körper in prächtigen dunkelgelben Nadeln aus, die bei 296°¹⁾ (uncorr.) schmelzen.

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. N 11.77. Gef. N 11.73.

o-Hydroxyphenyloxychinoxalin löst sich ziemlich schwer in kalt angewandten organischen Lösungsmitteln. In Alkalien löst es sich

¹⁾ Bei langsamem Erhitzen bei 289°.

auch in der Kälte spielend leicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkel rothbrauner Farbe, welche bei längerem Stehen heller wird, wobei gleichzeitig eine Sulfurirung stattfindet. Die Sulfurirung gelingt viel schneller bei der Temperatur des siedenden Wasserbades.

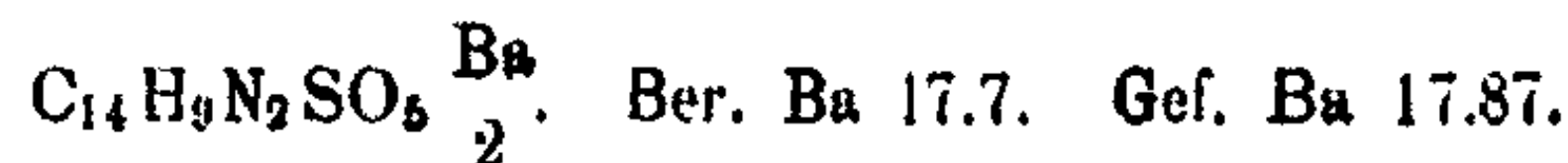
Sulfosäure des *o*-Hydroxyphenyloxychinoxalins.

Zur Isolirung der Sulfosäure wird das Sulfurirungsgemisch in Wasser gegossen und die Lösung mit Kochsalz gesättigt. Es bildet sich ein dicker, gelber Niederschlag, der das Natriumsalz der neuen Sulfosäure repräsentirt. Derselbe wird aus einem Gemisch von Wasser und Alkohol umkrystallisirt und so in langen, gelbbraunen, wasserhaltigen Nadeln erhalten. Das Natriumsalz der Sulfosäure des *o*-Hydroxyphenyloxychinoxalins ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und sonstigen neutralen, organischen Solventien.



(Die Probe wurde bei 130° getrocknet.)

Das Baryumsalz wird aus dem Natriumsalz leicht durch sogenannten doppelten Umsatz mit Baryumchlorid erhalten. Es ist sehr schwer löslich in Wasser und fällt demnach bei obiger Reaction aus. Um es ganz rein zu erhalten, krystallisirt man es zweimal aus einer grossen Menge siedenden Wassers um; es stellt dann feine, hellgelb gefärbte Nadelchen vor.



(Die Probe wurde bei 130° getrocknet.)

Um die freie Säure zu erhalten, versetzt man das Baryumsalz mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure bei Siedehitze und filtrirt vom gebildeten Baryumsulfat ab. Aus dem Filtrat scheidet sich die freie Sulfosäure in goldgelben, feinen Nadelchen aus, besonders leicht bei Anwesenheit eines grösseren Ueberschusses von Schwefelsäure. Die freie Säure ist sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Chloroform, äusserst leicht in Alkalien löslich. Sie schmilzt noch nicht bei 300°.

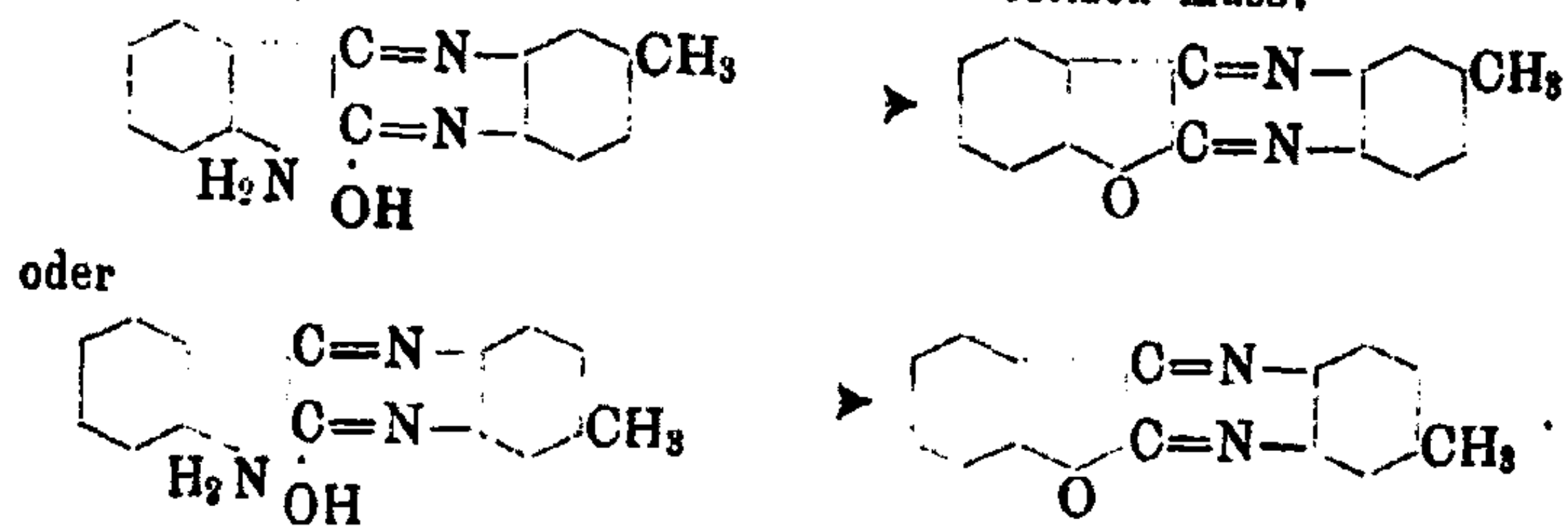


(Die Probe wurde bei 130° getrocknet.)

Methylumarophenazin

entsteht aus *o*-Aminophenylhydroxy-*D*₂-(*D*₃)-methylchinoxalin durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure bei Anwesenheit von Alkohol und erhöhter Temperatur. Das *o*-Aminophenylhydroxy-*D*₂-(*D*₃)-methylchinoxalin wird durch Condensation von Acetylisatin mit *o*-Toluyldiamin erhalten und soll später beschrieben werden. Das Diazotirungsproduct wird durch Zusatz von viel Wasser als ein nahezu

weisser Niederschlag abgeschieden. Das Filtrat von letzterem giebt bei längerem Stehen eine geringe Menge eines mehr gelb gefärbten Productes, welches noch nicht näher untersucht werden konnte. Der Hauptniederschlag wird einige Male aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und als vollständig weisse Krystallmasse erhalten. Dieselbe stellt das Methylcumarophenazin dar, welches seiner Bildung gemäss eine der folgenden Constitutionsformeln besitzen muss:



Methylcumarophenazin löst sich in organischen neutralen Lösungsmitteln sehr leicht auf. Seine alkoholische Lösung fluorescirt bläulich und zwar stärker als die des Cumarophenazins. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellgelber Farbe auf, in Alkalien ist es unlöslich. Schmp. (uncorr.) 133—134°.

$C_{15}H_{10}N_2O$. Ber. N 11.96. Gef. N 12.00.

Durch anhaltendes Kochen mit wässrigen Alkalien geht es in *o*-Hydroxyphenylhydroxymethylchinoxalin über. Dasselbe wird aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure in Form einer orangegelben Krystallmasse abgeschieden, die durch Krystallisation aus siedendem Alkohol gereinigt werden kann. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Dihydroxyphenylhydroxymethylchinoxalins ähneln ganz denen der nicht methylirten Verbindung. Es schmilzt bei 261°. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es leicht sulfurirt; die entstehende Sulfosäure wie auch ihre Salze erinnern sehr an die früher besprochene Sulfosäure, sind aber durchweg löslicher.

$C_{15}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 11.07. Gef. N 11.3.

Das Studium der Cumarophenazine wird fortgesetzt.

Krakau, im März 1901.

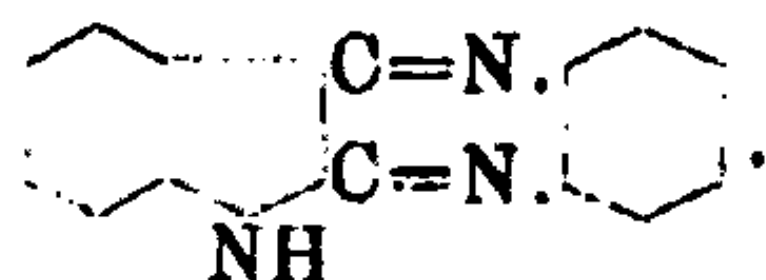
172. L. Marchlewski und L. G. Radcliffe:
Zur Kenntniss des Isatins.

[VII. Mittheilung.]

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.)

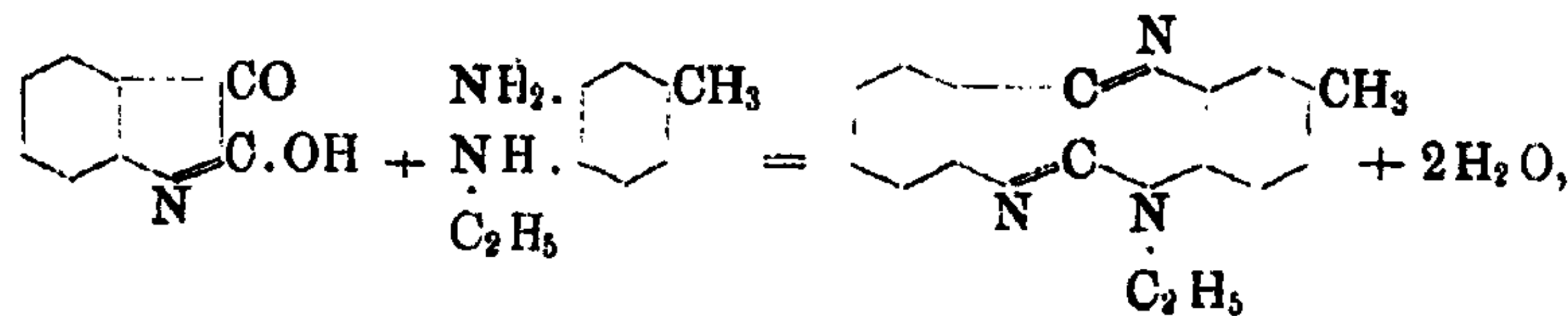
(Eingegangen am 27. März 1901.)

Wie früher aus einander gesetzt wurde und in einer späteren Mittheilung noch an Hand weiteren experimentellen Materials bewiesen werden wird, reagirt Isatin nach Art der Diketone mit *o*-Phenylendiamin unter Bildung von Indophenazin, dessen Constitution unstreitig durch die Formel wieder gegeben wird:



In einer früheren¹⁾ Mittheilung wurde bereits erwähnt, dass Isatin auch mit alkylirten *o*-Diaminen zu reagiren vermag; wir sind jetzt in der Lage, nähere Angaben über die stattfindende Reaction zu machen. Bei Anwendung völlig reinen Materials findet der Umsatz ganz glatt statt. Als Reactionsergebnis wurden rothe basische Körper erhalten, die jedoch, entgegen der Erwartung, sauerstofffrei sind, d. h. es werden nicht Azoniumbasen erhalten, sondern die Reaction verläuft in diesem Falle anders als bei Anwendung von nicht alkylirten Diaminen. Isatin reagirt hier nicht wie ein Diketon, sondern nach Art eines *o*-Hydroxyketons.

Wendet man Aethyl-*o*-toluylendiamin [$C_2H_5 \cdot NH : NH_2 : CH_3 = 1:2:4$] an, so verläuft die Condensation mit Isatin in Eisessig-Lösung nach der folgenden Gleichung:

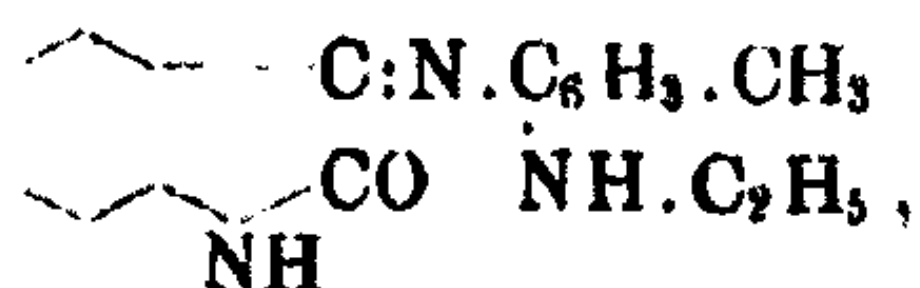


wobei man allerdings das Acetat der obigen Base erhält, in welchem eines der Stickstoffatome als fünfwerthig anzunehmen ist.

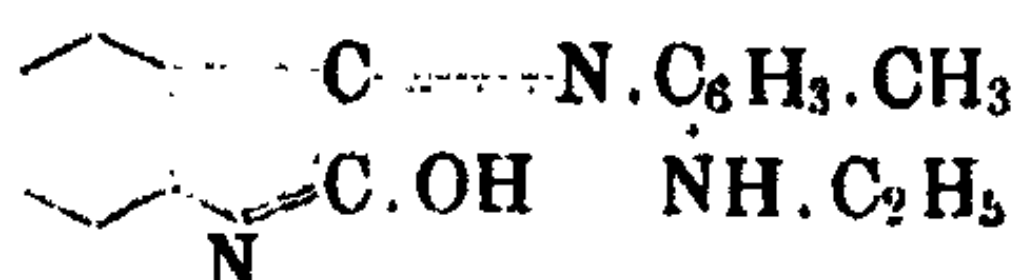
In Anbetracht dieses Verhaltens des Isatins, wird es vielleicht am rationellsten sein, anzunehmen, dass in essigsaurer Lösung dieser Körper jedenfalls nur in der Diketonform vorliegt und, dass das Entstehen obiger, am Azinstickstoff alkylirter Azine als Folge der verschiedenen Geschwindigkeit, mit welcher die primäre und secundäre Amingruppe mit Carbonylsauerstoffen zu reagiren vermag, anzusehen

¹⁾ Diese Berichte 32, 1869 [1899].

ist. Als Zwischenstadium dieser Reaction wäre also das folgende anzunehmen:



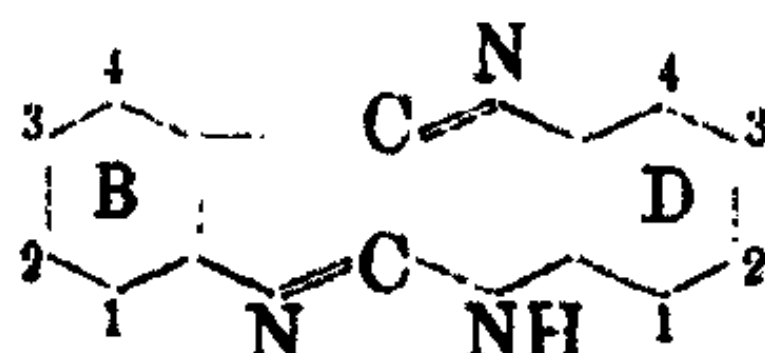
welcher Körper aber, wie überhaupt alle ähnlichen Anhydrokörper des Isatins¹⁾, sich sofort in die Form:



umlagert, die dann weiter zur Bildung der obigen sauerstofffreien Verbindung führt. Diese Erklärungsweise ist unserer Meinung rationeller als die Annahme zweier Isatinformen in essigsaurer Lösung, eine Annahme, die jedoch für die wässrige Lösung Berechtigung hat²⁾.

Der geschilderte Vorgang ist ein neuer Beweis dafür, wie wenig man aus dem Endresultat einer Reaction auf die Constitution des untersuchten Körpers (in diesem Falle des Isatins) schliessen darf.

Die derartig am Azinstickstoff alkylirten Gebilde stammen von dem hypothetischen Ringcomplex



ab, welcher der Einfachheit wegen als *ps*-Indophenazin bezeichnet werden mag. Bis jetzt sind nur solche Derivate desselben bekannt, welche, ausser etwaigen anderen Substituenten, immer den Wasserstoff der Imidgruppe durch einwerthige Radicale ersetzt enthalten. Letztere sollen stets mit *N* gekennzeichnet werden. Die Bezeichnung des oben besprochenen Condensationsproductes ergibt sich übereinstimmend hiermit wie folgt:

N-Aethyl-*D*₃-Methyl-*ps*-Indophenazin.

Bezüglich der Reindarstellung und Eigenschaften dieses Körpers werden folgende Angaben genügen. Isatin, in kochendem Eisessig gelöst, wird mit der äquimolekularen Menge Aethyl-*o*-Toluyldiamin versetzt oder der entsprechenden Menge des Chlorhydrates dieser Base und einem Ueberschuss von Natriumacetat. Die ursprüngliche, hellbraunrothe Farbe wird binnen Kurzem hellgelb und verändert sich beim Verdünnen mit Wasser nicht. Zur Isolirung des Reactionproducts wird die mit Wasser verdünnte Lösung durch Natriumhydrat-

¹⁾ Ueber solche Derivate des Isatins soll demnächst ausführlicher Mittheilung gemacht werden.

²⁾ Vergl. Marchlewski, Journal für praktische Chemie [2] 60, 407.

lösung alkalisch gemacht. Es fällt sofort ein roth gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen aus verdünntem Alkohol krystallisirt wird. Man erhält so prächtige glänzende Nadeln, die beim Trocknen bei 100° ihren Glanz, nicht aber an Gewicht verlieren. Sie lösen sich in neutralen organischen Solventien leicht mit braunrother Farbe auf, bei Anwesenheit von Säuren wird die Farbe gelb unter Bildung der entsprechenden Salze. Schmp. 213°.

$C_{17}H_{15}N_3$. Ber. C 78.16, H 5.75, N 16.09.
Gef. » 78.28, » 5.69, » 16.32.

Das Chlorhydrat wird leicht erhalten, indem man die ätherische Lösung der Base mit Chlorwasserstoff behandelt oder die Base in einer kleinen Menge concentrirter warmer Salzsäure auflöst und erkalten lässt. Aehnlich kann auch das salpetersaure Salz erhalten werden. Sämmtliche Salze sind gelb gefärbt; durch Wasser werden sie, der Farbe der Lösungen nach zu urtheilen, nicht hydrolysirt; beim Erhitzen verlieren sie jedoch nach und nach die Säure, wobei die freie Base gleichzeitig weg sublimirt.

Analyse des Chlorhydrates:

$C_{17}H_{15}N_3Cl$. Ber. N 14.11. Gef. N 14.30.

Krakau, im März 1901.

173. Zd. H. Skraup und J. König: Ueber Cellose,
eine Biose aus Cellulose.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 1. April 1901.)

In Heft 5 der Berichte erwähnt A. Nastukoff¹⁾ kurz einen Zucker, der bei Hydrolyse von Oxycellulose entsteht und ein dem Mannosehydrason ähnliches Hydrason liefert.

Dieser Beschreibung nach könnte dieser Zucker identisch sein mit einer Verbindung, mit der wir uns beschäftigen, und die wir in Kürze charakterisiren wollen. Die ausführliche Mittheilung wird in den »Monatsheften« erfolgen.

Die »Cellose«, wie wir diesen Zucker nennen, entsteht als Acetat bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure auf Cellulose. Dieses ist identisch mit dem krystallisirten Acetate, das Franchimont²⁾ schon vor längerer Zeit aus schwedischem Filtrirpapier in derselben Weise erhalten und damals als elffach acetylrte Triglycose aufgefasst hat.

¹⁾ Diese Berichte 34, 720 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 12, 1941 [1879].

Wir haben das Acetat aus gewöhnlichem und Schleicher-Schüll'schem Filtrirpapier, aus reiner Baumwolle (Gauzzeug der Gratweiner Papierfabrik) und reiner Leinenfaser (ebenfalls Gauzzeug) erhalten, also auch aus morphologisch verschiedenen Cellulosearten.

Das Acetat ist im hiesigen Institute schon von H. Hamburger¹⁾ untersucht worden, der es auf Grund seiner Molekulargewichtsbestimmungen als Derivat einer Monose betrachtet hat. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge erhielt Hamburger einen in Alkohol sehr schwer, in Wasser leicht löslichen Zucker, der mit Phenylhydrazin eine Verbindung lieferte, die dem Mannosehydrason sehr ähnlich war.

A. Franchimont²⁾, der, nebenbei bemerkt, die Identität seines bei 212° schmelzenden Acetates mit dem von Hamburger dargestellten, das bei 228° schmilzt, noch für ungewiss ansieht, hat später mitgetheilt, das sein Acetat mit Schwefelsäure verseift, Glucose und nicht Mannose liefert und die Möglichkeit betont, dass das Acetat Hamburger's ein Glucoseacetat sei, welches mit Kalilauge verseift, durch Umlagerung Mannose liefert, da ja nach Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein Glucose schon beim Lösen in Kalilauge theilweise in Mannose übergeht.

Wir haben bei Fortsetzung der Versuche von Hamburger seine Angaben in fast allen Stücken, nur in einem freilich sehr wesentlichen nicht, bestätigt gefunden, d. i. was die Molekulargrösse betrifft.

Sowohl kryoskopisch als ebullioskopisch fanden wir es viel höher.

Kryoskopisch: mit Phenol im Mittel	546.
» » Eisessig im Mittel	572.
Ebullioskopisch: mit Benzol im Mittel	668.
» » Chloroform im Mittel	640.
» » Essigester im Mittel	666.

Diese Zahlen weichen von dem Molekulargewicht, welches für das Acetat einer Monose sich berechnet, d. i. 390, weit ab, stimmen aber recht gut für eine Octacetylbiase, $M = 678$.

Die von Hamburger ausgeführten Elementaranalysen passen für die eine Formel ebenso gut wie für die andere. Seine Analysen des vermeintlichen Hydrazons stimmen aber viel besser für die Zusammensetzung des Osazons einer Biase, und dasselbe gilt von den Analysen, die wir ausgeführt haben.

Die dem Acetat zu Grunde liegende Biase lässt sich ohne Schwierigkeit krystallisirt erhalten. Das Acetat wird feingepulvert mit etwas überschüssiger concentrirter Lösung von Aetzkali in starkem Alkohol übergossen, wobei es rasch in ein schweres Pulver übergeht.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2413 [1899].

²⁾ Recueil des trav. chim. 18, 472 [1899].

Dieses, mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, mit Essigsäure neutral gemacht und durch Filtration von kleinen Resten unveränderten Acetats befreit, wird nach dem Eindampfen mit Alkohol bis zur Trübung und sodann mit Aether vermischt. Nach einigen Stunden ist der Bodensatz in ein krystallinisches Pulver übergegangen, das durch Wiederauflösen in Wasser und Zufügen von Alkohol umkrystallisirt wird. Einimpfen befördert wie in anderen Fällen auch hier die Krystallisation.

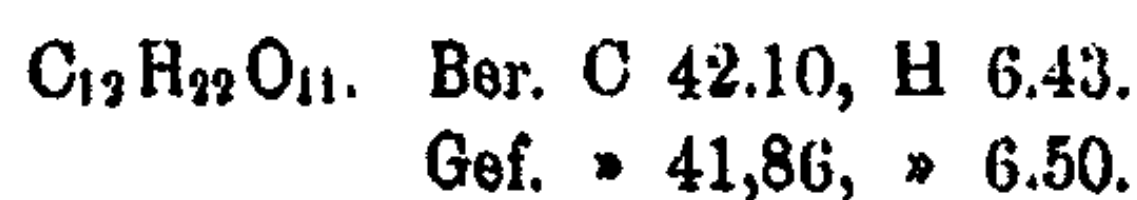
Die mehrfach umkrystallisirte Cellose bildet ein schneeweisses, feines Pulver, das in absolutem Alkohol fast nicht, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ungefähr im Verhältniss 1:8 löslich ist. Unter dem Mikroskop erscheint sie deutlich krystallisirt und zwar in Form unregelmässiger Prismen oder Tafeln.

Ihr Geschmack ist nicht charakteristisch, höchstens der Nachgeschmack kann süsslich genannt werden. In wässriger Lösung reducirt sie Fehling'sche Flüssigkeit sehr energisch und ist sie rechtsdrehend. Sie zeigt deutlich Birotation; die Drehung ist verhältnissmässig gering. Bei 20° und $p = 9.4766$ war $[\alpha]_D$, zehn Minuten vom Beginn der Lösung an gerechnet, gleich + 26.1°. Die Drehungszunahme war schon nach weiteren zehn Minuten deutlich wahrnehmbar, nach 15 Stunden aber beendigt und dann $[\alpha]_D = + 33.7°$.

Mit Hefe vergährt sie nicht oder höchstens sehr langsam; diese Versuche werden noch fortgesetzt.

Vacuumtrocken enthält sie noch $\frac{1}{4}$ Mol. Wasser, welches erst bei 100° unter geringer Gelbfärbung entweicht.

Bei 100° getrocknete Substanz:



Wird das Acetat nicht mit Kalilauge, sondern mit Schwefelsäure verseift, sodann mit Baryt die Schwefelsäure genau ausgefällt und im Vacuum concentrirt, so fällt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Essigsäure nicht mehr das Osazon der Biose, sondern ausschliesslich das Phenylglucosazon aus, wie nach den Angaben von Franchimont zu erwarten war. Ob die Cellose bei der Inversion nur Glucose oder neben dieser noch einen anderen Zucker liefert, muss noch untersucht werden.

Bei Controllversuchen mit den bei 130°, beziehentlich 111° schmelzenden α - und β -Acetaten der Glucose hat sich gezeigt, dass sie mit alkoholischer Kalilauge verseift, merkliche Mengen von Mannose nicht liefern, sondern nur Glucose und sich auch im Wesentlichen ganz gleich verhalten.

Man kann deshalb allgemein erwarten, dass beim Verseifen von Estern der Zucker mit alkoholischer Kalilauge Umlagerungen vermieden werden können.

Die Cellose ist das einfachste Polysaccharid aus Cellulose, wie die Maltose das einfachste Polysaccharid aus Stärke ist. Es geht daraus die chemisch, aber auch pflanzenphysiologisch wichtige Thatsache hervor, dass Cellulose und Stärke grundverschiedene Substanzen sind und die Cellulose nicht etwa als höher polymerisirte Stärke aufgefasst werden kann.

174. M. Otto: Notiz über die Molekulargewichtsbestimmung des Ozons mittels der Wage.

(Eingegangen am 9. April 1901.)

In Heft 1 der Berichte dieses Jahrganges (Bd. 84, S. 631) finde ich eine Arbeit von Hrn. A. Ladenburg über »eine neue Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons«.

Hr. A. Ladenburg bemerkt in dieser Notiz, dass er sich seit längerer Zeit damit beschäftigt habe, eine richtige Methode für die Molekulargewichtsbestimmung des Ozons auszuarbeiten. Nachdem er alles in dieser Frage bis jetzt Bekannte geprüft habe, sei er zu der Ueberzeugung gekommen, dass nur die Wage allein für diese Bestimmung genügende Garantie geben könne. In der That hat er mit einer Sicherheit und Geschicklichkeit, welcher ich gern meine Anerkennung zolle, eine Reihe von Bestimmungen von höchstem Interesse ausgeführt.

Ich bedauere nur, dass Hr. Ladenburg, bevor er diese Arbeit angefangen, die Bibliographie des Ozons nicht genügend studirt hat.

Er hätte sich dann überzeugen können, dass ich schon im Jahre 1897 diese Methode, die er jetzt zu entdecken glaubte, angewendet habe.

Die Resultate, die ich erhalten habe, wurden der »Academie des Sciences de Paris« durch meinen unvergesslichen Lehrer, Prof. Friedel, mitgetheilt, und in den »Comptes Rendus« Bd. 125, 78 [1897], sowie in anderen Fachzeitungen publicirt.

In meiner Dissertation (1897) »Untersuchungen über Ozon« (S. 40) schreibe ich wörtlich Folgendes:

»Si l'on parvenait à mesurer par une méthode convenable, d'une part, l'augmentation de poids que subit un volume déterminé d'oxygène quand on y remplace un certain nombre de molécules de ce gaz par le même nombre de molécules d'ozone; d'autre part, le volume exact occupé par l'ozone, on pourrait déterminer directement la densité de ce dernier, et par suite établir sa formule, sans faire à priori aucune hypothèse sur sa constitution«.

»L'excès du poids d'un certain volume d'ozone sur le poids du même volume d'oxygène, placé dans des conditions identiques de température et de pression, nous sera donné par une balance. Quant au volume occupé par l'ozone, il peut être déterminé par l'essence de térébenthine, qui jouit de la propriété de l'absorber complètement.«

Aus diesen Zeilen ist ersichtlich, dass diese Methode genau dieselbe ist, die Hr. A. Ladenburg als neu vorschlägt.

Nach vielen Versuchen habe ich diese Methode verbessert. Ich fügte hinzu:

»L'emploi de l'essence de térébenthine offre au point de vue expérimental de nombreuses difficultés. On peut les éviter en lui substituant une solution acidulée d'iodure de potassium. Nous connaissons, en effet, la relation qui existe entre le volume d'ozone absorbé par l'essence de térébenthine et le volume d'oxygène actif, correspondant au poids d'iode provenant de la décomposition, par l'ozone, d'une solution acidulée d'iodure de potassium: le premier est double du second. Nous pourrions donc obtenir le volume total de l'ozone en titrant l'oxygène actif par l'iodure de potassium.«

Ferner beschreibe ich den Apparat, den ich angewendet habe, und den Gang der Experimente.

Ich habe die Dichte des Ozons gleich 1.6584, d. h. anderthalb Mal so gross als die des Sauerstoffs gefunden.

175. M. Busch: Stereoisomerie bei Hydrazonen der Dithiokohlensäureester.

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

(Eingegangen am 9. April 1901.)

Im vergangenen Jahr habe ich in Gemeinschaft mit E. Lingenbrink¹⁾ gezeigt, dass die Ester der Phenylthiocarbaminsäure, $C_6H_5.NH.NH.CS.SR$, unter dem Einfluss von Alkali eine intramolekulare Umlagerung in Hydrazone der Dithiokohlensäure, bzw.

deren Alkalisalze $C_6H_5.NH.N:C \begin{matrix} <SK \\ <SR \end{matrix}$ erfahren, aus welchen sich dann mit Leichtigkeit die entsprechenden Dialkylester



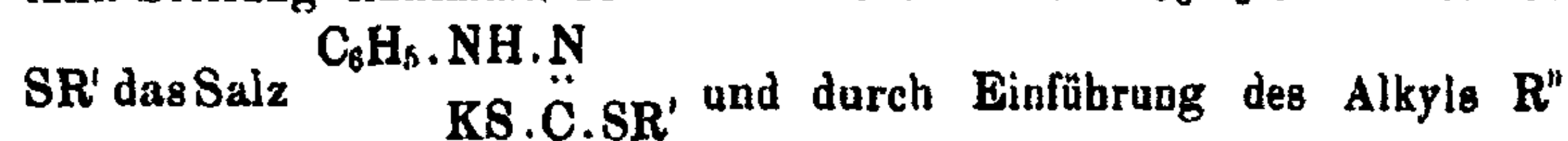
gewinnen lassen. Den letztgenannten Verbindungen war insofern eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, als man durch Einführung zweier verschiedener Alkylreste zu Hydrazonen kommen musste,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 61, 386 [1900].

die nach der Hantzsch'schen Theorie in je zwei raumisomeren Formen existiren konnten entsprechend den Formeln

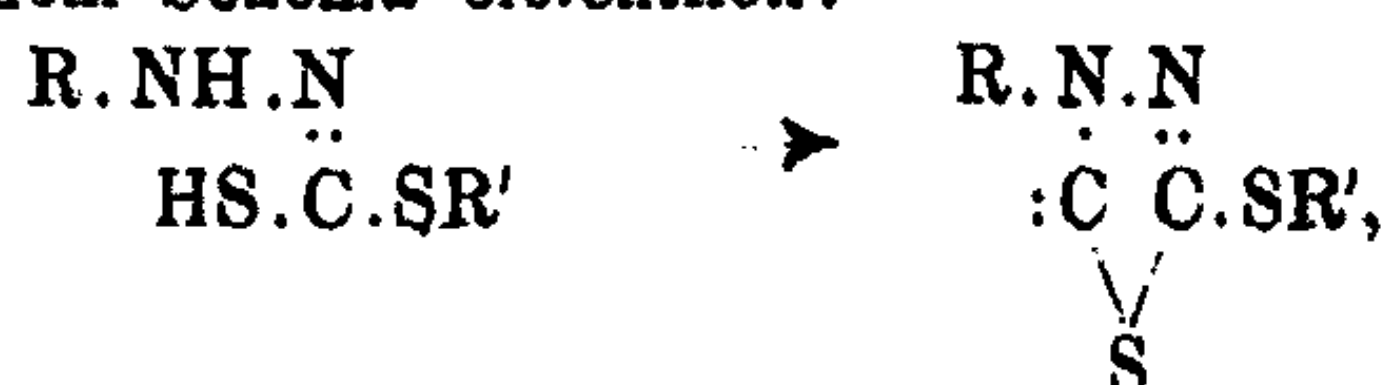


Die ersten Versuche in dieser Richtung scheiterten an den physikalischen Eigenschaften der zunächst dargestellten Ester, die meist als dickflüssige, nicht erstarrende Oele erhalten wurden. Inzwischen ist es jedoch gelungen, gemischte Ester der gedachten Art in krystallisirter Form zu gewinnen, und die Hoffnung, hier zu einer neuen Klasse von stereoisomeren Hydrazonen zu gelangen, ist thatsächlich nicht getäuscht worden. Es hat sich nämlich die interessante Thatsache ergeben, dass je nach der Reihenfolge, in welcher man die beiden Alkyle in die Dithiocarbazinsäure einführt, zwei verschiedene, d. h. isomere Verbindungen entstehen. Da nun l. c.¹⁾ durch die hydrolytische Spaltung in Phenylhydrazin und Dithiokohlensäureester bereits der einwandfreie Beweis erbracht ist, dass in den dialkylirten Dithiocarbazinsäuren Hydrazone von Dithiokohlensäureestern vorliegen, mit anderen Worten beide Alkyle an Schwefel gebunden sind, so bleibt für die neue Isomerieerscheinung überhaupt keine andere Erklärung als auf stereochemischer Grundlage übrig. Nehmen wir, um eine bestimmte Bezeichnung der Isomeren zu ermöglichen, im Sinne der oben verzeichneten Formelbilder vorerst an, dass bei der Umlagerung in die Hydrazonform das Alkyl des Dithiocarbazinsäureesters die Anti-Stellung einnimmt, so würde aus dem Ester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SR}'$ das Salz



die Configuration $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \\ \text{R}''\text{S} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{SR}' \end{array}$ entstehen; umgekehrt müsste sich aus dem Ester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{SR}''$ durch den Eintritt des Alkyls R' die stereomere Form $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{N}} \\ \text{R}'\text{S} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{SR}'' \end{array}$ ergeben.

Als Anhaltspunkt für unsere Annahme mag — abgesehen von der gleichmässigeren Vertheilung der Elemente innerhalb der Molekel — der Umstand gelten können, dass die Carbazinsäureester so leicht in Diazolderivate²⁾ übergehen, und bei derartigen Reactionen muss, wie aus folgendem Schema ersichtlich:



¹⁾ Vergl. auch diese Berichte 32, 2620 [1899].

²⁾ Vergl. Busch, Journ. für prakt. Chem. 60, 25 [1899]; ferner Busch und Wolpert, diese Berichte 34, 304 [1901].

die Thialkylgruppe sich in der Anti-Stellung befinden. Einen Beweis darf man freilich hierin nicht erblicken, da bei der vorhandenen Tendenz zur Bildung der Diazolcomplexe das System sich natürlich in diese für die Ringschliessung günstige Configuration bei dem jeweiligen Process erst einstellen könnte.

Soweit die bisherige Erfahrung reicht, weisen die verschiedenen Modificationen in ihrem chemischen Verhalten keine, in ihren Eigenschaften keine erheblichen Unterschiede auf: Die Löslichkeitsverhältnisse sind annähernd dieselben, selbst die Schmelzpunkte liegen meist nahe zusammen, jedoch sind die Isomeren in Krystallform und Farbe so verschieden, dass ihre Erkennung und Unterscheidung durchaus keine Mühe verursacht. Dieser Befund kann im Hinblick auf die gleiche Natur der die Asymmetrie bedingenden Gruppen .SR' und .SR" nicht auffallen, er stimmt vielmehr mit unseren bisherigen Erfahrungen auf stereochemischem Gebiet insofern trefflich überein, als im Allgemeinen mit der Aehnlichkeit der die Asymmetrie bedingenden Gruppen auch eine grössere Aehnlichkeit der betr. Raumisomeren Hand in Hand zu gehen pflegt.

Fernerhin erscheinen die verschiedenen Configurationen der fraglichen Hydrazone sehr wenig beweglich, auch hat sich eine besonders begünstigte Form bisher nicht mit Sicherheit erkennen lassen. Es ist mir zwar in allen Fällen gelungen, eine Modification in die andere umzuwandeln, aber nur bis zu einer gewissen Grenze: stets erhielt ich ein Gemenge beider Formen. Diese Umlagerung vollzieht sich nach meinen bisherigen Beobachtungen sicher nur bei lang anhaltendem Erhitzen über den Schmelzpunkt; dabei stellt sich in der Schmelze eine gewisse Gleichgewichtslage her, die gewöhnlich nach ca. einer Stunde erreicht ist; längeres Erwärmen bewirkt keine merkliche Veränderung mehr. Es resultiren schätzungsweise meist gleiche Mengen von jeder der beiden Formen, quantitative Messungen sind einstweilen nicht vorgenommen worden.

Die sonst bei derartigen Umlagerungsversuchen gebräuchlichen Mittel versagen, wie vorläufige Versuche gezeigt haben, meist ganz den Dienst. Merkwürdigerweise vermag jedoch Thierkohle in siedender alkoholischer Lösung die räumliche Verschiebung der Atome einzuleiten; ihre Verwendung zu dem gedachten Zweck empfiehlt sich jedoch nicht, da sie mit zu grossen Verlusten verknüpft ist. Auch beim Kochen mit Thierkohle entstanden immer Gemenge der betreffenden Isomeren.

Die unten beschriebenen Hydrazone von gemischten Dithiokohlensäureestern sind gewonnen worden durch Combinationen von *p*-Nitrobenzyl mit Methyl, Aethyl, Benzyl und *o*-Nitrobenzyl; sie stellen so prächtig krystallisirende und gefärbte Substanzen dar, dass ihre Bereitung ein Vergnügen gewährt.

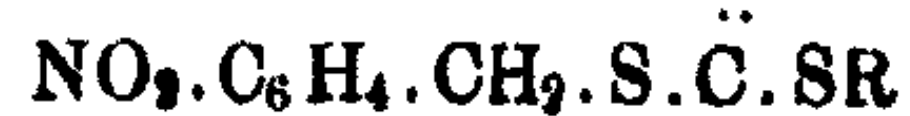
Während die aus dem *p*-Nitrobenzylester



hervorgehenden Hydrazone, unserer Annahme gemäss der Form



citronengelb bis orange gefärbt sind, erscheinen die Isomeren



orangeroth bis dunkelroth; in Lösung sind sie sämmtlich gelb. Die Farbe ist jedoch, wie ich noch hervorheben möchte, keine typische Eigenschaft der Hydrazone der Dithiokohlensäureester, sondern hier auf die Gegenwart des Nitrobenzyl-Restes zurückzuführen; sie bildet im vorliegenden Fall ein willkommenes Erkennungszeichen für die Isomeren.

Experimentelles.

Die Phenylthiocarbaminsäureester, welche für die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Hydrazone in Anwendung kamen, sind bis auf den *o*- und den *p*-Nitrobenzylester aus früheren Mittheilungen bereits bekannt. Während der Methyl-, Aethyl- wie der Benzyl-Ester sich ganz glatt aus phenylthiocarbaminsaurem Kalium und den betreffenden Halogenalkylen bilden, macht sich bei der Bereitung der Nitrobenzylester insofern eine gewisse Schwierigkeit geltend, als bei der Einwirkung der Nitrobenzylchloride auf das genannte Kaliumsalz neben dem gewünschten Ester erhebliche Mengen der Hydrazone entstehen, also gleich zwei Nitrobenzyle in die Carbaminsäure eintreten. Die Reaction verläuft sogar vorwiegend in der letztgenannten Richtung, wenn man die alkoholischen Lösungen der Componenten direct zusammengiessst; sorgt man jedoch dafür, dass während des Processes das Kaliumsalz im Ueberschuss vorhanden bleibt, so tritt die Hydrazonbildung zurück.

p-Nitrobenzylester, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{NH}.\text{CS}.\text{S}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NO}_2$.

Für die Bereitung dieses Esters ergibt sich nach dem eben Gesagten folgende Arbeitsweise. Die verdünnt-alkoholische Lösung von phenylthiocarbaminsaurem Kalium wird in grösseren Zwischenräumen mit kleinen Portionen einer alkoholischen Lösung der äquimolekularen Menge *p*-Nitrobenzylchlorid versetzt. Die Umsetzung geht bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, wobei gleich eine krystallinische Abscheidung erfolgt. Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, überlässt man die Flüssigkeit noch einige Zeit sich selbst und verdünnt dann zur völligen Abscheidung des Reactionproductes mit etwas Wasser. Man

erhält auf diese Weise eine gelbliche Krystallmasse, die sich meist schon dem blossen Auge als ein Gemenge zweier verschiedener Körper, eines gelblichen und eines rothen, zu erkennen giebt. Die Trennung beider gelingt ohne Mühe durch Behandeln mit wenig Chloroform, von welchem fast ausschliesslich der rothe Körper aufgenommen wird, der beim Verdunsten des Lösungsmittels als rothe Krystallmasse zurückbleibt.

Der vom Chloroform-Auszug gebliebene, fast weisse Rückstand bildet den bei weitem grössten Theil des Reactionsproductes; er krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen, derben Nadeln, aus Benzol-Gasolin in weissen Nadelchen, die bei 134° schmelzen; aus Chloroform erhält man bei langsamem Verdunsten derbe Prismen. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aether, Benzol und Alkohol, sehr schwer in Gasolin. Durch die Analyse wie durch die Fähigkeit zur Salzbildung gab sich der Körper als der gesuchte Nitrobenzylester zu erkennen; die alkoholische Lösung wird durch Aetzkali wie durch Alkalicarbonat sofort roth bis braunroth gefärbt.

Die bei der Salzbildung erfolgende Umlagerung in die Hydrazoneform ist hier also von einem intensiven Farbumschlag begleitet.

0.1664 g Sbst.: 0.244 g BaSO₄.

C₁₄H₁₃O₂N₃S₂. Ber. S 20.06. Gef. S 20.13.

Der als Nebenproduct erhaltene rothe Körper krystallisirt aus Eisessig in sehr schönen, glänzenden, scharlachrothen, spiessigen Krystallen; er ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, weniger leicht in Aether und Benzol. Schmp. 148°.

Die Verbindung stellt das Phenylhydrazon des Di-*p*-nitrobenzylesters der Dithiokohlensäure



dar.

0.1726 g Sbst.: 18.4 ccm N (15°, 733 mm). — 0.1546 g Sbst.: 0.1554 g BaSO₄.

C₂₁H₁₈O₄N₄S₂. Ber. N 12.33, S 14.09.

Gef. » 12.08, » 13.77.

o-Nitrobenzylester, C₆H₅.NH.NH.CS.S.CH₂.C₆H₄.NO₂.

Die Darstellung dieses Esters, sowie die Entfernung des nebenher entstehenden Hydrazons geschieht genau wie bei dem Paraderivat angegeben, auch ist die Orthoverbindung dem Isomeren in Aussehen und Eigenschaften ausserordentlich ähnlich. Schwach gelbliche oder weisse Nadeln. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol, weniger leicht in Alkohol. Schmp. 142°. Die alkoholische Lösung färbt sich bei Gegenwart von Aetzkali oder Alkalicarbonat ebenfalls dunkelroth.

0.1754 g Subst.: 21.2 ccm N (25°, 744 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N_3S_2$. Ber. N 13.16. Gef. N 13.18.

Das als Nebenproduct gewonnene Phenylhydrazon

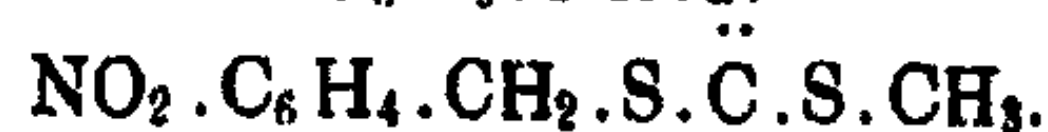
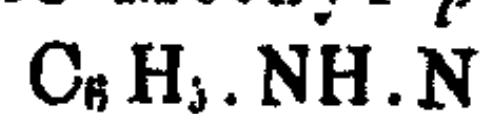


bildet goldgelbe, glänzende, haarfeine, verfilzte Nadeln, die bei 94—95° schmelzen.

Bevor ich nunmehr zur Beschreibung der isomeren Hydrazone gemischter Dithiokohlensäureester übergehe, sei kurz das Verfahren angegeben, das sich für die Darstellung dieser Verbindungen in allen Fällen bewährt hat. Die Phenylthiocarbaminsäureester werden in Alkohol gelöst, die zur Bildung des Kaliumsalzes erforderliche Menge Pottasche ¹⁾ mit soviel Wasser hinzugefügt, dass alles Carbonat in Lösung bleibt und nun genau die berechnete Quantität des betreffenden Halogenalkyls in Substanz oder in alkoholischer Lösung hinzugefügt. Die Reaction vollzieht sich bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade in kurzer Frist, wobei das Hydrazon gleich auskrystallisiert oder in Form eines bald erstarrenden Oeles niederfällt.

Die verschiedenen Isomeren bezeichne ich im Folgenden in der Weise, dass ich das Alkyl des Carbaminsäureesters, als das erst eingeführte, voransetze.

Phenylhydrazon des Methyl-*p*-nitrobenzylesters,



aus Phenylthiocarbaminsäuremethylester ²⁾ und *p*-Nitrobenzylchlorid. Es krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, derben, zu Büscheln vereinigten, orangeröthen Nadeln oder Säulen, die bei 84° schmelzen. Sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol, Aether und siedendem Alkohol, sehr schwer in Gasolin löslich.

0.1788 g Subst.: 0.3566 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 0.1821 g Subst.: 20.4 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_3S_2$. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. » 54.36, » 4.69, » 12.71.

Phenylhydrazon des *p*-Nitrobenzyl-methylesters,



aus Carbaminsäurenitrobenzylester und Jodmethyl, bildet seidenglänzende, feine, flache Nadeln von citronengelber Farbe. Schmp. 89—90°. Es zeigt dieselbe Löslichkeit wie das Isomere.

¹⁾ Die Anwendung von Aetzkali ist aus dem später angegebenen Grunde nicht rathsam und führt leicht zu öligen Producten.

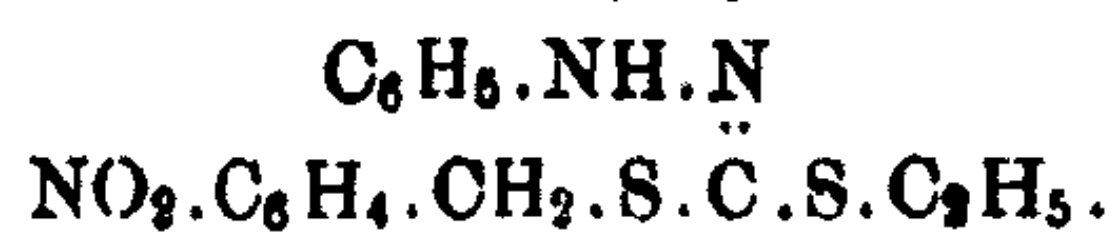
²⁾ Diese Berichte 28, 2646 [1895].

0.1694 g Sbst.: 19 ccm N (16°, 740 mm). — 0.1352 g Sbst.: 0.1872 g BaSO₄.

C₁₅H₁₅O₂N₃S₂. Ber. N 12.61, S 19.21.
Gef. » 12.73, » 19.00.

Erhitzt man die beiden Hydrazone bis auf den Schmelzpunkt, so macht sich keinerlei Veränderung bemerkbar, die Producte krystallisiren aus Alkohol in der oben bezeichneten Form wieder aus; setzt man jedoch das Erwärmen eine Stunde lang im Wasserbade fort, so erhält man aus der alkoholischen Lösung der Schmelze ein Gemenge beider Isomerer. In beiden Fällen ist der *p*-Nitrobenzylmethylester in etwas grösserer Menge vorhanden; das Verhältniss änderte sich nicht sichtlich, als das Erhitzen im Wasserbad 5–6 Stdn. fortgesetzt wurde.

Phenylhydrazon des Aethyl-*p*-nitrobenzylesters,

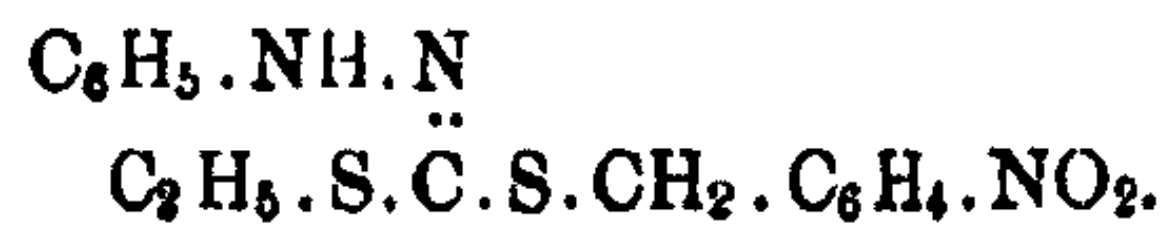


aus Phenylthiocarbaminsäureäthylester¹⁾ und *p*-Nitrobenzylchlorid. Krystallisirt aus Alkohol-Aether in wundervollen, scharlachrothen, glasglänzenden, grossen Prismen. Schmp. 75°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht auch in Aether, bedeutend schwerer in Alkohol.

0.171 g Sbst.: 18.8 ccm N (24°, 746 mm).

C₁₆H₁₇O₂N₃S₂. Ber. N 12.10. Gef. N 12.10.

Phenylhydrazon des *p*-Nitrobenzyl-äthylesters,



aus Carbaminsäure-*p*-nitrobenzylester und Jodäthyl. Dieses Hydrazon fällt als gelbes Oel aus, das erst nach längerer Zeit erstarrt; auch scheidet es sich aus Lösungen wegen seines niedrigen Schmelzpunktes leicht wieder in flüssiger Form ab. Löst man das Oel in soviel absolutem Alkohol, dass beim Abkühlen auf Zimmertemperatur noch keine Ausscheidung erfolgt, und kühlt dann vorsichtig mit Eiswasser ab, so schiebt der Ester in seidenglänzenden, citronengelben Nadeln an, der entsprechenden Methylverbindung sehr ähnlich. Die Substanz erweicht etwas über 40° und schmilzt bei 42°. In dem Verhalten gegen Solventien ist kaum ein Unterschied gegenüber dem eben beschriebenen Isomeren erkennbar.

0.2064 g Sbst.: 22.1 ccm N (14° 727 mm).

C₁₆H₁₇O₂N₃S₂. Ber. N 12.10. Gef. N 12.07.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 61, 343 [1900].

Phenylhydrazon des Benzyl-*p*-nitrobenzylesters,
 $C_6H_5.NH.N$



aus Carbazinsäurebenzylester und *p*-Nitrobenzylchlorid. Stark glänzende, orangerothe Blättchen oder flache Nadelchen, die bei 98° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Aether und Benzol und ziemlich schwer in Alkohol.

0.1589 g Sbst.: 15.2 ccm N 25° 740 mm).

$C_{21}H_{19}O_2N_3S_2$. Ber. N 10.27. Gef. N 10.37.

Phenylhydrazon des *p*-Nitrobenzyl-benzylesters,
 $C_6H_5.NH.N$



aus Carbazinsäure-*p*-nitrobenzylester und Benzylchlorid. Glasglänzende, orangegelbe, grosse, flache Nadeln, die über 101° erweichen und bei 103° schmelzen. Aehnlich löslich wie das Isomere.

0.1583 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{21}H_{19}O_2N_3S_2$. Ber. N 10.27. Gef. N 10.26.

Die beiden Benzylnitrobenzylverbindungen wurden behufs Umlagerung eine Stunde im Paraffinbad bei 110–120° geschmolzen. Aus den mit etwas Aether versetzten alkoholischen Lösungen der Schmelzen krystallisirte in beiden Fällen zunächst die höher schmelzende Modification aus; giesst man zu geeigneter Zeit die Mutterlauge ab, so erstarrt diese zu einem Brei feiner, ockergelber Nadelchen, aus denen beim Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether die orangefarbenen, flachen Nadelchen der niedriger schmelzenden Form resultirten. Beide Formen wurden in annähernd gleichen Quantitäten erhalten.

Phenylhydrazon des *o*-Nitrobenzyl-*p*-nitrobenzylesters,
 $C_6H_5.NH.N$



aus Carbazinsäure-*o*-nitrobenzylester und *p*-Nitrobenzylchlorid. Prächtig glänzende, flächenreiche, granatrothe Prismen (aus Alkohol-Aether). Schmelzpunkt 81°. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

0.1654 g Sbst.: 18.6 ccm N (24°, 744 mm). — 0.1079 g Sbst.: 0.1132 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{18}O_4N_4S_2$. Ber. N 12.33, S 14.09.

Gef. » 12.33, » 14.30.

Phenylhydrazon des *p*-Nitrobenzyl-*o*-nitrobenzylesters,
 $C_6H_5.NH.N$



aus Carbazinsäure-*p*-nitrobenzylester und *o*-Nitrobenzylchlorid. Lange, orangefarbene bis orangerothe Nadeln (aus Alkohol), die bei 107°

schmelzen. Auch hier ist in den Löslichkeitsverhältnissen kaum ein Unterschied gegenüber dem Isomeren erkennbar.

0.1608 g Sbst.: 0.3274 g CO₂, 0.060 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₄N₄S₂. Ber. C 55.50, H 3.96.

Gef. » 55.53, » 4.14.

Die beiden letztgenannten Hydrazone verhalten sich beim Schmelzen wie die früheren. Die eine Stunde im Paraffinbad auf ca. 120° erhitzten Substanzen lieferten in beiden Fällen ein aus annähernd gleichen Theilen bestehendes Gemenge beider Modificationen; aus Alkohol-Aether krystallisirten zunächst orangefarbene Nadeln aus, alsdann folgten die schönen, rothen Prismen. Man wird in vorliegendem Falle beide Formen durch fractionirte Krystallisation wohl annähernd quantitativ trennen können.

Sämmtliche, oben beschriebene Hydrazone scheinen nicht mehr zur Salzbildung mit Säuren befähigt zu sein, im Gegensatz zu den Estern mit niederem Alkyl; die ätherischen Lösungen liefern mit Salzsäure keine Fällung. Concentrirte Schwefelsäure löst die Hydrazone mit smaragdgrüner, die Glieder mit zwei Benzylresten mit blaugrüner Farbe, beim Erwärmen schlägt die Farbe von grün in gelb um. Während die Hydrazone durch Natronlauge auch beim Erwärmen nicht merklich angegriffen werden, färben sich die gelben alkoholischen Lösungen durch alkoholisches Kali mehr oder weniger schnell dunkelroth bis braunroth, aus einigen Lösungen fielen zugleich rothe, amorphe Producte aus, die nicht näher untersucht wurden. Beim Kochen dieser alkalischen Lösungen finden tiefer greifende Zersetzungen statt. Die Wirkung des alkoholischen Kalis erstreckt sich aller Wahrscheinlichkeit nach zunächst auf die Nitrogruppe des Benzylrestes, denn bei fehlender Nitrogruppe, z. B. beim Hydrazon des Dimethylesters, ist unter gleichen Bedingungen keine Veränderung wahrnehmbar.

Die vorliegende Arbeit wurde zum Theil noch in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. E. Lingenbrink ausgeführt, dem ich auch hier für seine werthvolle Hülfe bestens danke. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

176. L. Vanino: Ueber das Verhalten wässriger Formaldehyd-
lösung gegen Schiessbaumwolle.

(Eingegangen am 9. April 1901.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass durch Zusatz von gewissen Stoffen nicht nur die Stabilität der Schiessbaumwolle erhöht, sondern dass durch gewisse Agentien die Detonationsfähigkeit derselben beeinflusst werden kann. So hat sich s. Z. als Resultat eingehender Versuche ergeben, dass ein geringer Zusatz eines kohlensauren Salzes der Alkalien und alkalischen Erden vollkommen genügt, Schiessbaumwolle in für die Praxis ganz ausreichender Weise gegen die zerstörende Wirkung der Säuren zu schützen, welche mit der Zeit in der Schiessbaumwolle aus verschiedenen Ursachen entstehen. Auch Nitroguanidin soll nach Flemming besonders geeignet sein, Schiessbaumwolle stabil zu machen, ebenso soll Gyps zur Erhöhung der Beständigkeit beitragen. Ferner zeigt eine mit Paraffin behandelte Schiessbaumwolle gegen Stoss eine geringere Empfindlichkeit als gewöhnliche. Bei meinen verschiedenen Arbeiten über Formaldehyd habe ich nun die Beobachtung gemacht, dass bei der Behandlung von Schiessbaumwolle mit ungefähr 20-proc. Formaldehydlösung die Reaktionsfähigkeit gegen Schlag stark verringert, beziehungsweise ganz aufgehoben werden kann. Feuchtet man z. B. Schiessbaumwolle mit Formaldehydlösung an und lässt die befeuchtete Stelle eintrocknen oder auf dem Wasserbade eindunsten, so verliert dieselbe ihre Explosionskraft, ohne dabei anscheinend zersetzt zu werden. Entfernt man den in der Schiessbaumwolle abgelagerte Paraform durch Kochen mit Wasser oder mechanisch durch Abklopfen der Wolle, so erhält die Wolle ihre ursprünglichen Eigenschaften wieder, d. h. sie explodirt wieder durch Schlag, während sie diese Eigenschaft bei Gegenwart von polymerisirtem Formaldehyd kaum mehr besitzt. Ich theile diese Beobachtung meinen Fachgenossen mit, mit dem Bemerken, dass ich dieselbe nicht weiter verfolge, da mir das Gebiet der Sprengstoffchemie zu fern liegt. Der Versuch war für mich nur deswegen von Interesse, weil bekanntlich Formaldehyd, wie ich schon früher mittheilte, mit grosser Heftigkeit auf Salpetersäure einwirkt, eine Reaction, die im Grossen und Ganzen im Sinne folgender Gleichung: $4 \text{HNO}_3 + 3 \text{H.COH} = 4 \text{NO} + 5 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CO}_2$, verläuft. Nebenbei entsteht etwas Stickstoff, wie ich später constatiren konnte. Es lag nun der Gedanke nahe, dass auch Schiessbaumwolle event. mit Formaldehyd in Reaction tritt, und dieses war der Grund des Versuchs.

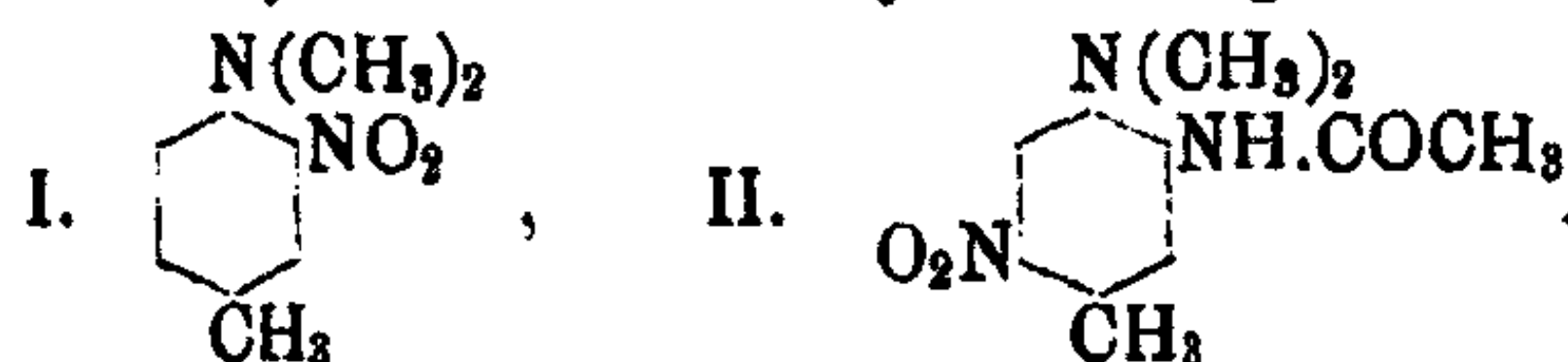
177. Joh. Pinnow: Ueber die Bildung aromatischer quaternärer Ammoniumverbindungen.

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

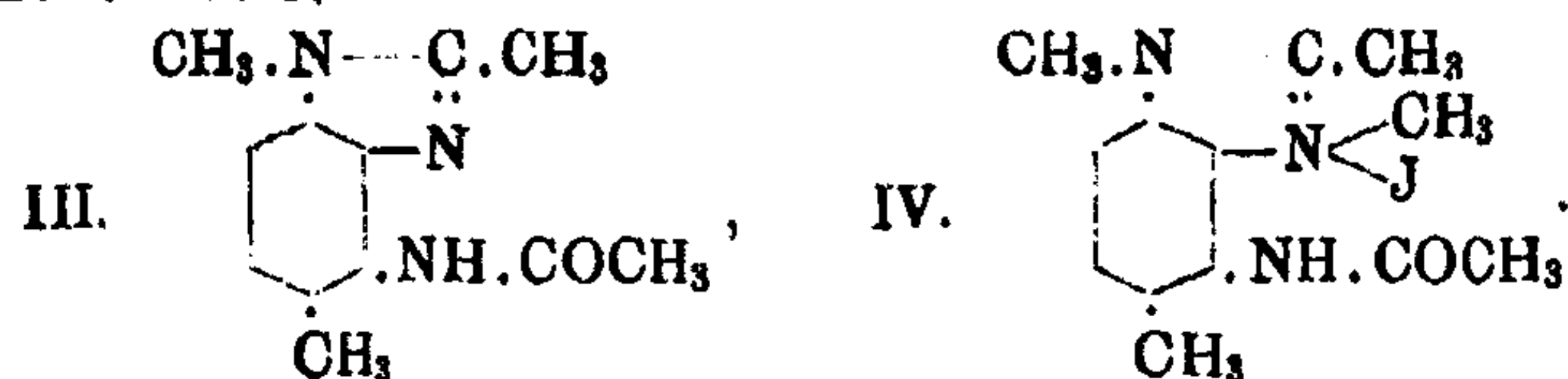
(Eingegangen am 9. April 1901.)

Das früher¹⁾ von mir beschriebene Verfahren zur Darstellung reiner tertiärer Aniline und tetraalkylierter Diamine beruht auf der Abspaltung von Halogenalkyl beim Erhitzen der Salze der quaternären Basen mit Ammoniak unter Druck und setzte die Gewinnung dieser voraus. Einigen Versuchen über die Bedingungen des Entstehens der Letzteren, soweit Bau des Moleküls, Temperatur, Form des angewandten Halogenalkyls (Halogenalkyl als solches oder Halogenwasserstoff und Alkohol) in Frage kommen, sowie über die etwaigen Reactionsphasen und die erreichbare Maximalausbeute sind die folgenden Zeilen gewidmet.

1. Inzwischen haben E. Fischer und Windaus²⁾ die Vermuthung ausgesprochen, dass analog der V. Meyer'schen Esterificierungsregel allgemein die Bildung von Ammoniumjodiden aus tertiärer Base und Jodmethyl ausbleibt, wenn beide Orthostellungen zur Dimethylamidogruppe besetzt sind, und haben diese Ansicht durch das Verhalten im Kerne methylierter und bromirter Aniline zu stützen gesucht. »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.« Indessen bedarf diese Regel einer Einschränkung, da die Reaction bisweilen eintritt oder ausbleibt, wo man das Gegentheil erwarten müsste. Im Folgenden wird gezeigt, dass weder aus *m*-Nitrodimethyl-*p*-toluidin (I) noch aus Nitroacetylamidodimethyltoluidin (II) sicher mit Jodmethyl das Ammoniumjodid sich gewinnen lässt.

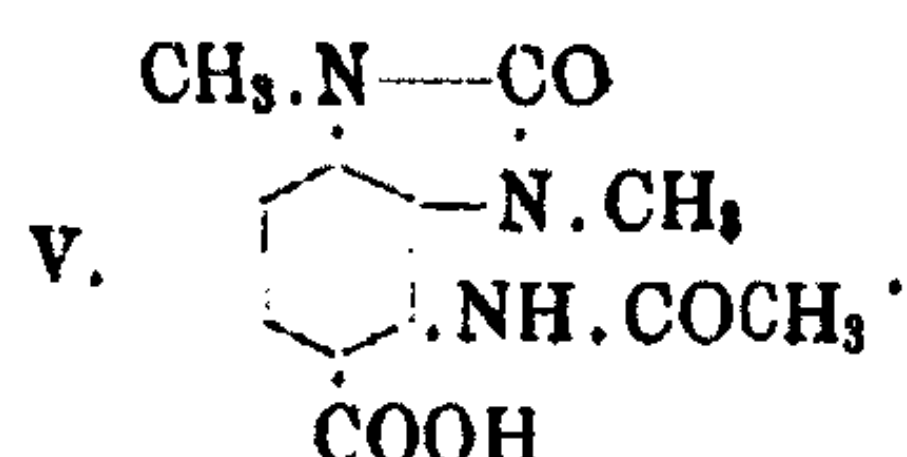


Andererseits nimmt *N*- α -2-Trimethyl-1-acetylamidobenzimidazol (III) Jodmethyl fast quantitativ auf und geht in ein Jodmethylat der Formel IV über.



¹⁾ Diese Berichte 32, 1401 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 33, 345, 1967 [1899].

Dass Jodmethyl nicht an das andere Stickstoffatom sich anlagert, welches bereits eine Methylgruppe trägt, folgt nach einem Analogieschluss aus früheren Versuchen über die Oxydation der Benzimidazolhalogenalkylate¹⁾; ferner wird dieses Jodmethylat durch Permanganat oxydiert zur *N,N'*-Dimethyl-1-acetylamidobenzimidazol-2-carbonsäure (V):



II. Die auffallend leichte Bildung der Ammoniumbromide aus *m*-Nitranilinen beim Erhitzen mit Bromwasserstoff und Methylalkohol ist nicht auf eine durch die Nitrogruppe gesteigerte Aufnahmefähigkeit des tertiären Anilins für Halogenalkyl zurückzuführen, da bei gleichzeitigem Erhitzen von Dimethyltoluidin und *o*-Nitrodimethyltoluidin ($\text{CH}_3:\text{NO}_2:\text{N} = 1:2:4$) nur die erstgenannte Base überwiegend in Salz übergeht, die andere quantitativ zurückgewonnen wird. Ferner ist der Druck nach dem Erhitzen auf 110° beträchtlich in einem mit *o*-Nitrodimethyltoluidin, Bromwasserstoff und Methylalkohol beschickten Rohre, während in dem daneben eingelegten, welches Dimethyltoluidinbromhydrat und Methylalkohol enthält, kein Druck herrscht und dennoch eine geringe Menge Brommethylat sich gebildet hat. Deshalb dürfte in der ersten Reactionsphase das Bromhydrat hydrolysiert werden, dann die Bromwasserstoffsäure mit dem Methylalkohol reagieren und endlich das Brommethyl sich anlagern.

Das Nitrodimethyltoluidinbromhydrat wird bei niederer Temperatur weitergehend dissociert als das Dimethyltoluidinbromhydrat und liefert daher bei minder hoher Temperatur grössere Mengen der Ammoniumbase.

m-Nitrodimethyltoluidin und Jodmethyl.

Es wurden je 5 g eingeschmolzen, während die Base das Jodmethyl bedeckte, damit durch die Hitze kein Jod abgeschieden werden konnte. Die Versuchsdauer betrug in allen drei Fällen $7\frac{1}{2}$ Stunden. Der Röhreninhalt wurde nach dem Verdünnen mit Aether drei Mal mit Wasser ausgeschüttelt; die wässrigen Lösungen wurden nach Zugabe von wenig Ammoniak wieder mit Aether erschöpft.

Zu den ersten beiden Versuchen hatte rohes Nitrodimethyltoluidin gedient, welches mit Spuren α -Dinitrotolylmethylnitrosamin verunreinigt zu sein pflegt; Versuch III wurde mit einem zwei Mal aus

¹⁾ Diese Berichte 32, 2181 [1899].

wenig Methylalkohol umkrystallisirtem Präparat unternommen, welches nach dem Zerkleinern 48 Stunden an der Luft gelegen hatte.

I. Temperatur 100°; Jod war nicht abgeschieden, der Rückstand der wässrigen Lösung betrug 0.028 g, entsprechend einer Ausbeute von 0.31 pCt. Jodmethylat, dessen Entstehen auf die Verunreinigung zurückzuführen ist, wie die Versuche II und III lehren. 2 $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen desselben mit Ammoniak auf 135—140° gab Spuren eines Oeles, welches dem Wasser durch Aether entzogen werden musste.

II. Temperatur 130--139°; es haben sich Spuren Jod ausgeschieden, ein Beweis, dass ein reducirbarer Dinitrokörper vorhanden war. Erhalten 0.05 g Jodmethylat (0.56 pCt.), das beim Ueberhitzen mit Ammoniak Tröpfchen eines oxydirbaren Oeles abschied.

III. Temperatur 98—102°. Die Jodmethylatlösung wurde nur auf 3 ccm eingeengt, damit einer (sehr unwahrscheinlichen) Zersetzung des Jodmethylates vorgebeugt wurde. Mit Ammoniak (2 ccm von 25 pCt.) 1 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 140—145° erhitzt, gab die Lösung 0.0015 g Base, was 0.03 pCt. Ausbeute an Jodmethylat entsprechen würde. Die Jodmethylatbildung ist daher auf Spuren Dinitrotolymethylnitrosamin zurückzuführen; Nitrodimethyltoluidin an sich addirt kein Jodmethyl.

o-Nitro-*m*-acetylamidodimethyl-*p*-toluidin und Jodmethyl.

m-Acetylamidodimethyl-*p*-toluidin (10 g) wird in concentrirter Schwefelsäure (60 ccm) mit Salpetersäure (4 ccm) von 1.4 spec. Gew., die mit 8 ccm Schwefelsäure versetzt ist, unter 0° nitriert; man giesst in 1 Liter Eiswasser und fällt fast ausschliesslich mit zerkleinerter Krystallsoda. Nach dem Coliren, Waschen mit Wasser, Pressen und Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether werden hochgelbe, rhombische Tafeln vom Schmp. 142.5—143° (uncorrigirt) erhalten, die sich sehr leicht in Chloroform, heissem Aceton und Essigester, ziemlich leicht in diesen kalten Solventien, heissen Alkoholen und Benzol, mässig in kalten Alkoholen und Benzol, schwer in heissem Aether, Ligroin und Wasser lösen.

0.1928 g Sbst.: 0.3917 g CO₂. 0.1154 g H₂O. — 0.1698 g Sbst.: 25.4 ccm N (13°, 745,4 mm).

C₁₁H₁₅O₂N₂. Ber. C 55.70, H 6.33, N 17.72.

Gef. » 55.41, » 6.65, » 17.39.

Um die Base in Lösung zu bringen und dadurch die Reaction zu erleichtern, erhitze man 5.8 g Nitroacetylamidodimethyltoluidin mit 5 g Jodmethyl und 10 ccm Benzol 7 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 95—105°. Die Masse war auch jetzt ziemlich leicht und völlig löslich in heissem Benzol; mit Ligroin wurde ein Körper vom Schmp. 142—143° (uncorrigirt) gefällt. Sowohl die Krystalle als der Rückstand der Benzol-Ligroin-Lösung wurden mit Wasser aufgeköcht; nach dem Abkühlen auf 50° wurde filtrirt. Das Wasser hinterliess nur 0.035 g, wovon 0.025 g in Benzol sehr leicht eingingen. Nach den seitherigen Er-

fahrungen sind Jodmethylate der Benzolreihe in Wasser leicht, in Benzol unlöslich. In diesem Falle würden sich nur 0.01 g Jodmethylat gleich 0.1 pCt. gebildet haben, wobei zu beachten ist, dass nur ein undefinirbarer, schmieriger Rückstand von geringem Jodgehalte vorlag, dessen Auftreten zur Constitutionsbestimmung sich nicht verwerthen liess.

Dass die Nitrogruppe nicht der Dimethylamidogruppe benachbart ist, folgt aus der Ueberführung des Körpers in *p*-Diacetyldiamidodimethyl-*p*-toluidin¹⁾, ($C_7H_7N:N:N(CH_3)_2 = 1:2:5:4$), rhombischen Tafeln vom Schmp. 234 - 235° (uncorrigirt), wenn man mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung reducirt, mit Acetanhydrid, dann mit Ammoniak behandelt, eindampft und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

N- α -2-Trimethyl-1-acetylamidobenzimidazol
und Jodmethyl.

Durch Kochen des γ -Diacetyldiamidomethyltoluidins mit Eisessig wurde das in der Ueberschrift genannte Condensationsproduct erhalten²⁾. für dessen Formel die Isonitrilreaction der verseiften Substanz entscheidend war. Diese selber analysenrein zu isoliren, ist, mir auch später wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkoholen und Schwerlöslichkeit in anderen organischen Solventien nicht gelungen. Dagegen erhält man leicht ihr schwerlösliches Tartrat und Chlorhydrat.

Zur Darstellung des Amidotrimethylbenzimidazoltartrats wird die Rohbase der mit Kochsalz gesättigten Lösung durch Aceton entzogen — sie ist in wässrigem Aceton ziemlich leicht löslich —, der Rückstand der Acetonlösung mit concentrirter Weinsäurelösung angerieben und das Tartrat aus Wasser umkrystallisirt: Es bildet zu Warzen vereinigte Nadelchen. Es erleidet während des Trocknens bei höherer Temperatur oberflächliche Oxydation und musste für die Analyse in vacuo bei 100° getrocknet werden. Andererseits verwittert es bereits im Exsiccator. Zwei an aufeinanderfolgenden Tagen ausgeführte Wasserbestimmungen gaben 6.39 und 6.12 pCt. Wasser, während $C_{10}H_{13}N_3, C_4H_6O_6 + 1aq$ 5.13 und $1\frac{1}{2}aq$ 7.5 pCt. Wasser verlangen.

0.1925 g Sbst.: 0.3640 g CO_2 , 0.1070 g H_2O . — 0.2283 g Sbst.: 24.2 ccm N (12.6°, 766 mm).

$C_{10}H_{13}N_3, C_4H_6O_6$. Ber. C 51.69, H 5.85, N 12.92.
Gef. » 51.57, » 6.18, » 12.68.

Das Chlorhydrat scheidet sich in glänzenden, schräg abgesehenen Prismen und rhomboïden Tafeln aus, wenn 3.25 g Tri-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2516 [1898].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 62, 518 [1900].

methylacetylamidobenzimidazol mit 5.3 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 2 Stunden auf 140—150° erhitzt werden. Es wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen und gepresst; es schmilzt noch nicht bei 270°.

0.8075 g Sbst.: 0.0218 g Gewichtsverlust.

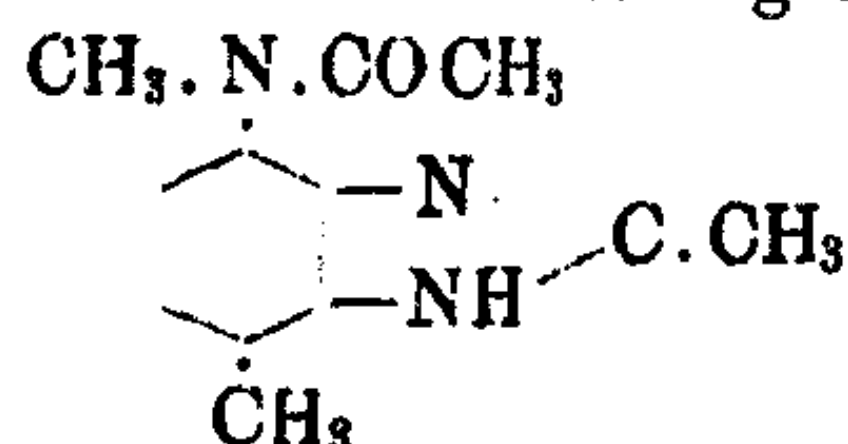
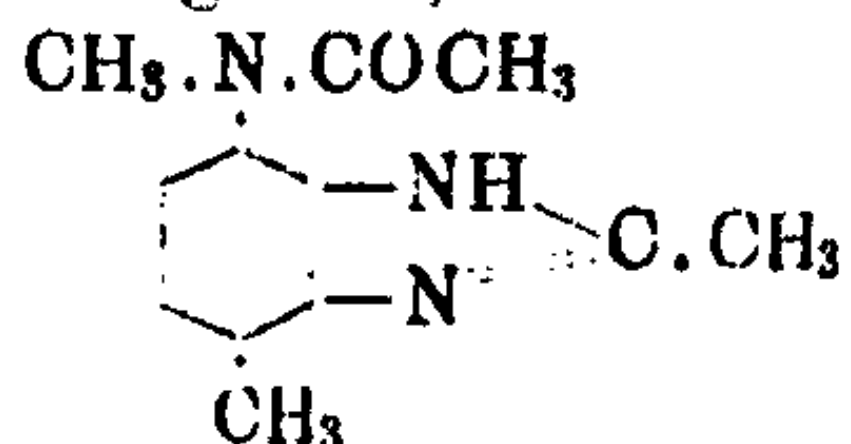
$C_{10}H_{13}N_3, 2HCl + aq.$ Ber. H_2O 6.77. Gef. H_2O 7.09.

0.2851 g Trockensubstanz: 0.3272 g AgCl.

$C_{10}H_{13}N_3, 2HCl.$ Ber. HCl 29.44. Gef. HCl 29.19.

In geringer Menge (0.45 g Rohproduct aus 1 g Base) lässt sich durch Diazotiren und Kuppeln mit β -Naphthylamin ein Farbstoff erhalten, der aus Anilin in feinen, rothen, grünlänzenden Prismen krystallisirt. Ob vornehmlich aus dem Diazochlorid ein Indazol entsteht, analog den Beobachtungen von O. N. Witt, Nölting und Grandmougin¹⁾, müssen weitere Versuche lehren.

Für die vorgeschlagene Formel des Condensationsproductes spricht auch das Auftreten eines in Alkali löslichen, in Soda unlöslichen, isomeren Begleiters, wie ihn die folgenden Gebilde wiedergeben:



Ihre Löslichkeit in Alkali verdankt die Substanz wohl der Methylacetylamidogruppe, welcher man acidificirenden Charakter beilegen müsste, wie ihn die Nitrogruppe in manchen Benzimidazolen zeigt²⁾.

Isolirt wurde die Verbindung aus dem harzigen Rückstande der Alkohol-Aether-Mutterlaugen des Trimethylacetylamidobenzimidazols. Derselbe wurde in wenig verdünnter Natronlauge gelöst, nach Zugabe von Kochsalz die Lösung filtrirt, mit Essigsäure angesäuert und α -1-Dimethyl-4-methylacetylamidobenzimidazol mit Soda gefällt, abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und nach scharfem Pressen aus Wasser umkrystallisirt: Feine Nadelchen, die nach dem bei 61° beginnenden Sintern bei 64—65° in ihrem Krystallwasser unvollständig schmelzen. In vacuo über Schwefelsäure unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis 97° getrocknet, schmelzen sie wie das γ -Diacetyldiamidomethyl-*p*-toluidin bei 198—198.5° (uncorr.). Alkohol löst spielend, Aceton und Essigester heiss mässig, kalt schwer. Als der über Schwefelsäure in 24 Stunden eintretende Gewichtsverlust von 0.73 auf 0.41 pCt. gesunken war und die Substanz von Papier glatt ablief, enthielt sie 3 Moleküle Krystallwasser; sie verbrannte rückstandslos.

0.2184 g Sbst. verloren 0.0430 g.

$C_{12}H_{15}ON_3 + 3aq.$ Ber. H_2O 19.93. Gef. H_2O 19.69.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3636 [1890].

²⁾ Diese Berichte 32, 901 [1899].

0.1637 g Trockensubstanz: 0.3942 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — 0.1765 g
Trockensubstanz: 28.8 ccm N (18°, 750.5 mm).

C₁₃H₁₅ON₃. Ber. C 66.36, H 6.91, N 19.35.

Gef. » 65.76, » 7.11, » 19.09.

Wird γ -Diacetyldiamidomethyltoluidin oder Trimethylacetylamido-
benzimidazol mit der gleichen Menge Jodmethyl und dem Doppelten
an Methylalkohol 7 Stunden auf 100–105° erhitzt, so entsteht das-
selbe im Eingange skizzierte Jodmethylat. Dieses bildet sich auch aus
Trimethylacetylamidobenzimidazol und Jodmethyl ohne Zugabe eines
Verdünnungsmittels und konnte nach der Krystallisation aus Amyl-
alkohol mit dem auf andere Weise erhaltenen durch Schmelzpunkt und
Krystallform (Nadeln) identificirt werden. Vortheilhafter ist es von
unverändertem Condensationsproduct zu befreien, wenn man es mit
Bleiacetat in Alkohol von 50–60 pCt. umsetzt, die Lösung auf einen
kleinen Rest einengt und mit Ammoniak vermischt; nach 24 Stunden
ist die Base abgeschieden, man filtrirt, fällt von Neuem mit Jodkalium
und krystallisirt das regenerirte Jodmethylat aus Alkohol unter Zu-
gabe von etwas Aceton in der Hitze um: Schmp. 232° (uncorr.). Dass
das Jodmethylat eines Benzimidazols vorliegt, ergibt sich aus seiner
Unfähigkeit, Jodmethyl beim Erhitzen mit Ammoniak auf 140° abzu-
spalten¹⁾, und daraus, dass nicht Soda, aber Kali eine Pseudobase,
nämlich ein Carbinol, fällt, welche langsam von Essigsäure, schnell
von Salzsäure aufgenommen wird.

0.3007 g Sbst.: 0.0140 g Verlust bei 112°.

C₁₃H₁₅ON₃J + aq. Ber. aq 4.77. Gef. aq 4.66.

0.1570 g Trockensubstanz: 0.2482 g CO₂, 0.0745 g H₂O. — 0.2855 g
Trockensubstanz: 0.1869 g AgJ.

C₁₃H₁₅ON₃J. Ber. C 43.45, H 5.01, J 35.38.

Gef. » 43.12, » 5.27, » 35.38.

N,N'-Dimethyl-1-acetylamidobenzimidazol-2-carbon- säure.

Bei Behandlung mit Bleiacetat unter Zugabe des gleichen Volumens
Alkohol wird Jod durch den Essigsäurerest ersetzt. Aus dem Filtrat
wird nach dem Beseitigen des überschüssigen Bleis der Alkohol verjagt
und das Trimethylacetylamidobenzimidazolmethylacetat mit Permanga-
nat oxydirt, anfangs bei 45–50°, später steigend bis 85°, sodass immer
in 10 Minuten das eingetragene Permanganat (je 0.15 g) verbraucht
wird. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird auf ein kleines
Volumen eingeengt, zur Regenerirung etwa gespaltenen Acetylderivates
mit etwas Essigsäureanhydrid durchgerührt und mit Eisessig die neue
Säure gefällt. Nach längerem Stehen wird abgesaugt, gewaschen, in

¹⁾ Diese Berichte 32, 2185 Anm. [1899].

verdünntem Ammoniak die Säure aufgenommen, die Lösung von einem neutralen Oxydationsproducte, wohl dem *N.N'*-2-Trimethyl-1-acetylamidobenzimidazol (Acetylamidodimethyltoluylenharnstoff), das in seinen Löslichkeitsverhältnissen der Säure nahe steht, abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt fast ammonfreie Säure, die aus Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen Essigsäure, dann aus Eisessig, dem man nach dem Erkalten das gleiche Volumen Alkohol beimischt, umkrystallisirt wird. Feine, fast weisse Prismen, welche bei 270° noch nicht schmelzen, sich leicht in heissem Eisessig, mässig in kaltem Eisessig und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Wasser, nicht in Aether lösen. Auf 4.4 g Jodmethylat wurden 11.4 g Permanganat verbraucht; die Ausbeute an Säure betrug nur 0.27 g. Durch Zugabe von Bleiacetat ein schwerlösliches Bleisalz zu fällen, das der oxydirenden Wirkung des Permanganats entzogen wäre, ist nicht zu empfehlen.

0.1753 g Sbst.: 0.3537 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₄N₃. Ber. C 54.75, H 4.94.

Gef. » 55.03, » 5.34.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einer Reihe von Alkylierungen mitgetheilt, welche im Zusammenhange mit dem eben abgehandelten Thema unternommen wurden und ursprünglich auf eine Steigerung der Ausbeute an Ammoniumbase hiezählten.

No.	Erhitztes Gemenge	Temperatur und Versuchsdauer	Ausbeute, Bemerkungen und event. Weiterverarbeitung
1	5 g Dimethyl- <i>p</i> -toluidin, 3 ccm Methylalkohol, 4.6 ccm Bromwasserstoff v. 1.49 spec. Gew.	3 1/2 Stunden auf 100—112°	kein Druck im Rohr; wieder erhalten 4.3 g Base; in Ammoniumbase übergeführt weniger als 14 pCt.
2	die gleiche Mischung	6 Stunden auf 100—109°	kein Druck im Rohr; wieder erhalten 4.45 g Base, umgewandelt unter 11 pCt. Durch 4 3/4-stündiges Erhitzen mit Ammoniak auf 127—130° wurden 0.2 g = 4 pCt. Dimethyltoluidin aus dem quaternären Salz erhalten
3	die gleiche Mischung	5 1/2 Stunden auf 127—132°	starker Druck; zurückgehalten 1.95 g, umgewandelt 61 pCt. Quaternäres Salz 2 1/2 Stunden mit NH ₃ auf 133—137° erhitzt, gab 2.15 g Dimethyltoluidin
4	die gleiche Mischung	5 1/2 Stunden auf 140—149°	zurückgehalten 1.6 g, umgewandelt 68 pCt. Quaternäres Salz 3 3/4 Stunden mit Ammoniak bei 140—147°: 3.2 g Dimethyltoluidin = 64 pCt.

No.	Erhitztes Gemenge	Temperatur und Versuchsdauer	Ausbeute, Bemerkungen und event. Weiterverarbeitung
5	12 g <i>p</i> -Toluidinbromhydrat, 10 ccm Methylalkohol	3 $\frac{1}{2}$ Stdn. bei 129–142° und 3 $\frac{3}{4}$ Std. bei 142–152°	2.95 g Dimethyltoluidin, gab mit Nitrit und Salzsäure kein Nitrosamin; tertiäre Base 34.3 pCt.; in quarternäres Salz übergeführt 65.7 pCt. Hieraus durch Erhitzen mit Ammoniak (2 $\frac{1}{2}$ Std. auf 140–150°) 3.55 g und (2 Std. auf 130–145°) 1.05 g = 54 pCt. erhalten.
6	19.5 g <i>p</i> -Toluidinchlorhydrat, 22 ccm Methylalkohol	6 Stdn. bei 175–186°, Temp. fällt in 1 Std. auf 160°, in 6 $\frac{1}{2}$ Std. auf 106°	12 g Dimethyltoluidin = 65.6 pCt.; aus quaternärem Salz (3 $\frac{1}{2}$ Stunden mit Ammoniak bei 140–142°) 5.05 g Dimethyltoluidin = 28 pCt.
7	4.3 g <i>o</i> -Nitrodime-thyl- <i>p</i> -toluidin, 1.9 ccm Methylalkohol, 3 ccm Bromwasserstoff	3 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 100–112°	schwacher Druck; zurückerhalten 2.28 g Nitrodimethyltoluidin, umgewandelt 48.1 pCt.
8	10 g Nitrodimethyltoluidin, 4.5 ccm CH ₂ O, 7 ccm HBr	5 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 127–132°	starker Druck; zurückerhalten 1.9 g, umgewandelt 81 pCt.
9	6 g Nitrodimethyltoluidin, 2.7 g CH ₂ O, 4.2 ccm HBr	5 Stdn. bei 132–137°, in 3 $\frac{1}{2}$ Std. fallend auf 116°	zurückerhalten 1.17 g, umgewandelt 80.5 pCt.
10	8.25 g Nitrodime-thyltoluidin, 3.7 ccm CH ₂ O, 5.8 ccm HBr	5 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 140–149°	zurückerhalten 2.75 g stark verschmierter Substanz. Umgewandelt 66.7 pCt.
11	15 g <i>p</i> -Toluidinchlorhydrat, 15 ccm CH ₂ O, 5 ccm Benzol	4 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 190–192°	erhalten 9.3 g = 66 pCt. Dimethyltoluidin.
12	5 g Dimethyltoluidin, 4.1 g Bromäthyl, 5 ccm Benzol	8 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 115–125°	1.82 g Dimethyltoluidin zurückerhalten; umgewandelt 63.6 pCt.
13	5 g <i>o</i> -Nitrodimethyltoluidin, 3.1 g Bromäthyl, 5 ccm Benzol	do.	4.8 g Nitrodimethyltoluidin zurückerhalten; das entstandene Salz wurde von Ammoniak in der Kälte zerlegt. Umgewandelt 0 pCt.
14	3.1 g <i>o</i> -Acetylamidodimethyl- <i>p</i> -toluidin, 1.8 g Bromäthyl, 5 ccm Benzol	do.	0.72 g Base zurückerhalten, umgewandelt 76.8 pCt.
15	4.6 g <i>m</i> -Acetylamidodimethyl- <i>p</i> -toluidin, 5 g Jodmethyl, 4 ccm Benzol	8 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 100°	Quarternäres Salz erhalten 2.5 g = 31.3 pCt.
16	10 g <i>m</i> -Acetylamidodimethyl- <i>p</i> -toluidin, 5.8 g Bromäthyl, 10 ccm Benzol	8 $\frac{1}{2}$ Stunden bei 125–131°	zurückerhalten 7.85 g Base, umgewandelt 21.5 pCt.

Isolirung einzelner quaternärer Salze.

o-Nitro-*p*-tolyltrimethylammoniumbromid wird gewonnen, indem man den Rohrinhalt (Versuch 7–10) mit Wasser verdünnt, mehrmals ausäthert, auf einen kleinen Rest einengt, mit absolutem Alkohol füllt und aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt: Hellgelbe, schräg abgeschnittene, vielfach an einander gelagerte Prismen vom Schmp. 182° (uncorr.), die sich sehr leicht in Wasser, leicht in heissem, mässig in kaltem Alkohol lösen.

0.2953 g Sbst.: 0.2087 g AgBr.

$C_{10}H_{15}O_2N_2Br$. Ber. Br 29.09. Gef. Br 29.35.

o-Acetylamido-*p*-tolyl-dimethyläthylammoniumbromid (Versuch 14) wird gewonnen, indem man den Rohrinhalt mit Wasser und Aether verdünnt, nach mehrmaligem Ausäthern die wässrige Lösung soweit als möglich einengt und wochenlang den Rückstand neben Schwefelsäure im Exsiccator stehen lässt. Die zum Theil erstarrte Masse wird unter Zerreiben mit Aceton wiederholt ausgekocht. In Wasser, selbst wässrigem Aceton und Alkohol ist die Masse zu leicht, in anderen Solventien zu schwer löslich, um eine Krystallisation zu ermöglichen. Schmp. 187.5–187.5° (uncorr.).

0.2282 g Sbst.: 0.1483 g AgBr.

$C_{13}H_{21}ON_2Br$. Ber. Br 26.58. Gef. Br 26.72.

m-Acetylamido-*p*-tolyltrimethylammoniumjodid (Versuch 15) findet sich nach dem Erkalten des Rohres in Krystallen abgelagert, die mit Aether ausgekocht und aus Alkohol-Aether (3:2) umkrystallisirt werden: Rhombische, diamantglänzende Nadeln vom Schmp. 193.5° (uncorr.), die sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem, etwas schwer in kaltem Alkohol, nicht in Aether lösen.

0.2736 g Sbst.: 0.1909 g AgJ.

$C_{12}H_{19}ON_2J$. Ber. J 38.02. Gef. J 37.71.

Die Salze aus Versuch 12 und 16 wurden nicht in analysenreinem Zustande erhalten; Dimethyläthyl-*p*-tolylammoniumbromid ist überaus hygroskopisch, seine eingeeengte Lösung ist neben concentrirter Schwefelsäure nicht zur Trockne zu bringen, sofern man diese nicht des Oefteren erneuert; die Analyse ergab denn auch nur 33.81 statt 35.72 pCt. Brom. In wasserhaltigem Zustande auf 110–120° erhitzt, zersetzte sich die Substanz etwas. Unter Vergasung schmolz sie unscharf bei 200°. In Versuch 16 hat die hohe Arbeitstemperatur weitgreifende Zersetzung veranlasst.

Nach den in der Tabelle mitgetheilten Zahlen ist die günstigste Temperatur für die Methylierung des *p*-Toluidinbromhydrates 140–150°

(Versuch 1—5), für *o*-Nitro-*p*-toluidin 127—132° (Versuch 7—10); in beiden Fällen genügen 5—6 Stunden. Eine Steigerung der Addition von Halogenalkyl, welches in reichlicherer Menge bei höherer Temperatur entstanden war, wird durch langsames Abkühlen nicht erzielt. Das lehrt Versuch 9 und die Uebereinstimmung der in Versuch 6 erhaltenen Ausbeute mit früher¹⁾ beobachteten Werthen. Wahrscheinlich wird der Ueberschuss an Halogenalkyl unter den gewählten Bedingungen erst bei Temperaturen verdichtet, also mit der tertiären Base in innige Berührung gebracht, bei welcher eine Addition nicht oder nur äusserst langsam erfolgt. Auch eine Beigabe von Benzol, welches die beiden Componenten lösen und unter Verschiebung des Gleichgewichtes der Reaktionsmasse entziehen sollte, war wirkungslos (Versuch 11). Das quaternäre Salz löst sich im Wasser und stellt das ursprüngliche Gleichgewicht wieder her.

Die höhere Ausbeute an nitrirter Ammoniumbase als an Tolytrimethylammoniumbromid beruht auf der stärkeren Hydrolyse des *o*-Nitro(dimethyl)toluidinbromhydrats. Die Aufnahmefähigkeit für Halogenalkyl wird durch die Nitrogruppe vermindert, auch wenn diese der tertiären Gruppe nicht benachbart ist. Als Beweis dient die Unfähigkeit des *o*-Nitrodimethyltoluidins, Bromäthyl (Versuch 13), und des *o*-Nitro-*m*-acetylamidodimethyltoluidins, Jodmethyl aufzunehmen, im Gegensatze zum Verhalten der nicht nitrirten Basen (Versuch 12 und 15).

Gegenwart von Wasser beschränkt stark die Bildung des quaternären Salzes. Als 11.6 g *p*-Toluidinbromhydrat mit 9.5 ccm Methylalkohol und 10 ccm Wasser 3 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 129—142° und 3 $\frac{3}{4}$ Stunden auf 142—152° erhitzt waren, war kein Druck im Rohr isolirt wurden 6.9 g Rohbase (82.8 pCt.) aus der ich mit Nitrit und Salzsäure 2.69 g Tolylmethylnitrosamin (29 pCt.) und 3.9 g *m*-Nitrodimethyltoluidin (entsprechend 35.1 pCt.) isolirte. Die Abspaltung mit Ammoniak gab nur 0.8 g (= 9.6 pCt.) Dimethyltoluidin aus dem quaternären Salz.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1407 [1899].

178. A. Wohl und C. Oesterlin: Ueberführung der Weinsäure in Oxalessigsäure durch Wasserabspaltung bei niedriger Temperatur.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingog. am 13. April 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

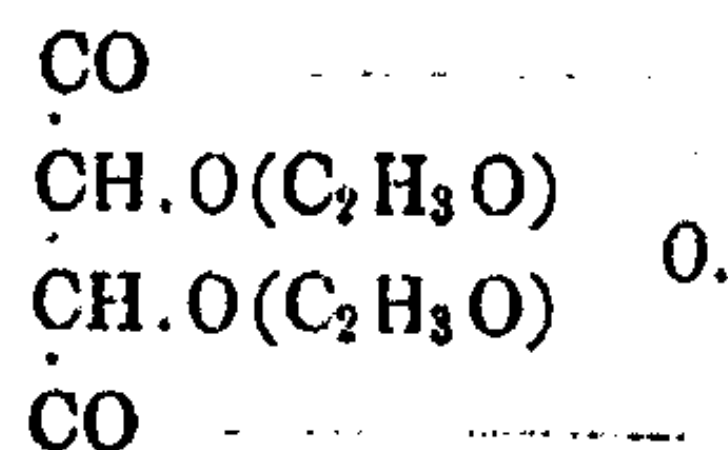
In vielen Fällen geht bei Einwirkung wasserentziehender Mittel die Atomgruppierung



über. Das Endergebniss entspricht der Wanderung einer Hydroxylgruppe zum benachbarten Kohlenstoffatom und einer Wasserabspaltung. Baeyer¹⁾ hat zuerst darauf hingewiesen, dass hier die Wasserabspaltung wohl den primären Vorgang darstelle und als unbeständiges Zwischenproduct ein ungesättigter Alkohol .CH:C(OH): anzunehmen sei. Ein solcher Vinylalkohol kann in anderer Art Wasser wieder aufnehmen und abspalten, d. h. er erfährt die aus zahlreichen Beispielen bekannte Verschiebung in die zugehörige Aldo- bzw. Keto-Form. So erklärt sich die Bildung von Acrolein beim Erhitzen von Glycerin mit Kaliumbisulfat, das Entstehen der Brenztraubensäure bei der trocknen Destillation der Weinsäure u. a. m. Umsetzungen dieser Art erfolgen, soweit bisher bekannt ist, nur beim Erhitzen, meist auf recht hohe Temperaturen.

Die vorliegende Untersuchung, die von der Weinsäure ausgeht, bildet das erste Beispiel für eine sogen. Verschiebung der Hydroxylgruppe von einem Kohlenstoffatom zum anderen bei gewöhnlicher bzw. noch niedriger Temperatur. Die Reaction bietet ein gewisses Interesse, einmal, weil sich dieselbe in diesem Falle Schritt für Schritt verfolgen lässt, und dann wegen der schon von Baeyer (l. c.) hervorgehobenen Analogie solcher Vorgänge mit den Fermentwirkungen, insbesondere den Gährungserscheinungen; auf diesen Punkt wird in einer folgenden Abhandlung näher eingegangen werden.

Rechtsweinsäure liefert nach Untersuchungen von Perkin u. A. bei Einwirkung von Acetylchlorid Diacetylweinsäureanhydrid von der Formel

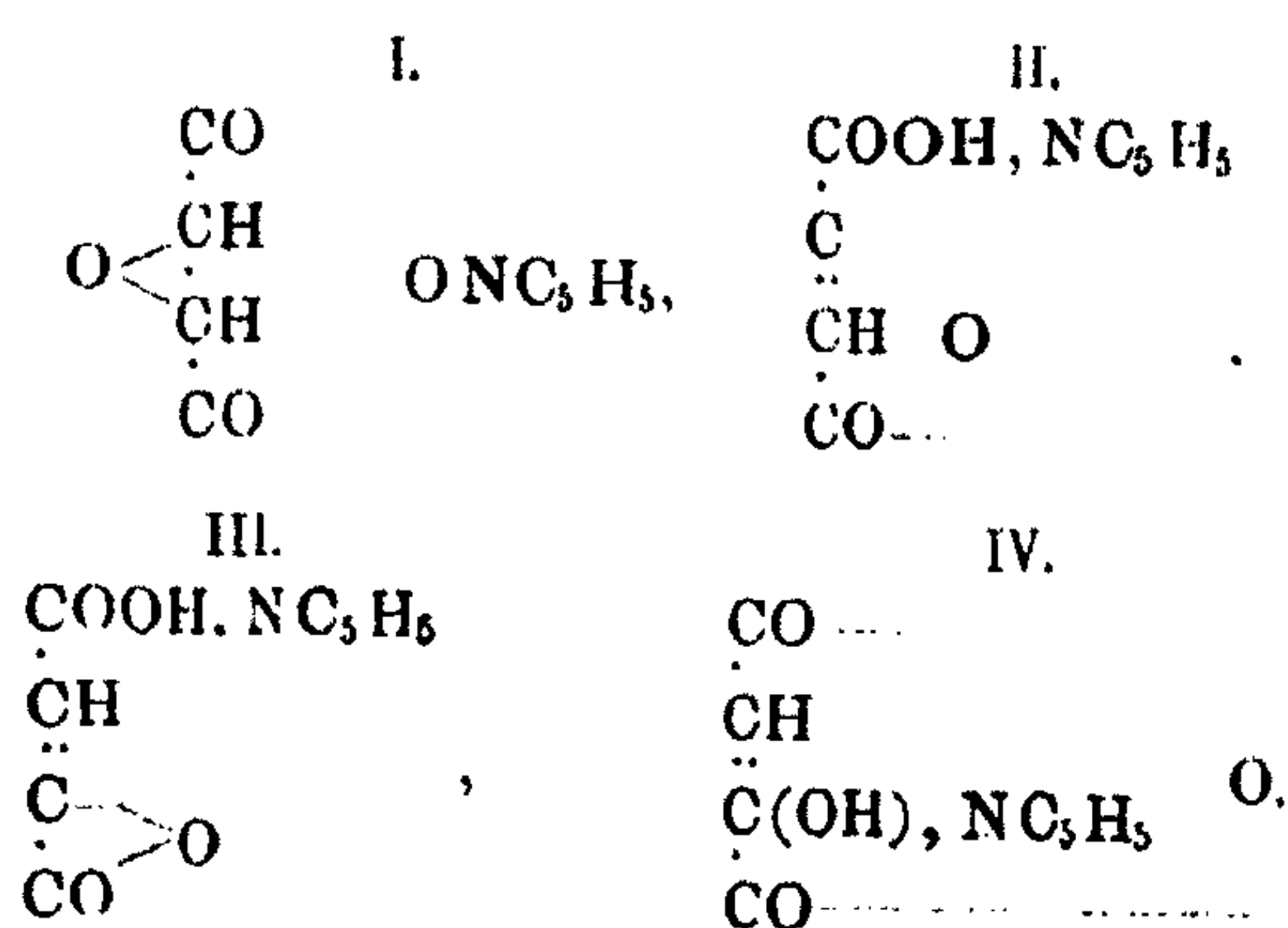


Die Structur dieser Verbindung ist von dem genannten Forscher durch Ueberführung in Salze der Diacetylweinsäure sowie durch Rückverwandlung in Weinsäure sichergestellt.

¹⁾ Diese Berichte 3, 63 [1870].

Trägt man Diacetylweinsäureanhydrid in wasserfreies, auf -5° abgekühltes Pyridin ein, so wird auf ein Mol. Diacetylweinsäureanhydrid ein Mol. Pyridin aufgenommen und ein Mol. Essigsäureanhydrid abgespalten.

Die folgenden Formeln entsprechen der Zusammensetzung der Substanz.



Die Pyridinverbindung ist nicht mehr optisch activ.

Wird dieselbe in überschüssige verdünnte Schwefelsäure eingetragen und ausgeäthert, so hinterbleibt annähernd in berechneter Menge eine krystallinische Säure, die sich als Oxalessigsäure, $\text{COOH.CO.CH}_2\text{.COOH}$ bzw. COOH.CH:C(OH)COOH , erwies. Giebt man die Pyridinverbindung zu überschüssigem eiskaltem Anilin, so löst sie sich unter Gasentwicklung auf. Es wird hierbei $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ durch $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$ ersetzt und gleichzeitig ein Mol. Kohlensäure abgespalten. Die Anilinverbindung zeigte sich identisch mit dem von Ne f beschriebenen Anilid der Brenztraubensäure $\text{CH}_3\text{.CO.CO.NH.C}_6\text{H}_5$.

Die Inaktivität der Pyridinverbindung und vor allem ihre glatte Umwandlung in Oxalessigsäure schließt Formel I und jede andere aus, die durch Wasseranlagerung zur Weinsäure zurückführen müsste.

Die Entstehung des Anilids der Brenztraubensäure widerspricht der Formel II, weil die Anilidbildung nur an dem im Lacton gebundenen Carbonyl erfolgen kann und die Abspaltung des freien Carboxyls dann nicht zu einem Derivat der Brenztraubensäure führen würde, sondern zu dem noch unbekanntem Anilid des Halbaldehyds der Malonsäure.

Formel III und IV sind mit beiden Reactionen vereinbar, erstere besitzt aber sehr geringe Wahrscheinlichkeit, da es trotz diesbezüglicher Versuche noch niemals gelungen ist, monomolekulare α -Lactone herzustellen. Nun lässt sich zwar das Molekulargewicht des Pyridinkörpers wegen der Zersetzlichkeit seiner Lösungen nicht direct bestimmen, aber bimolekulare Zusammensetzung erscheint ausgeschlossen

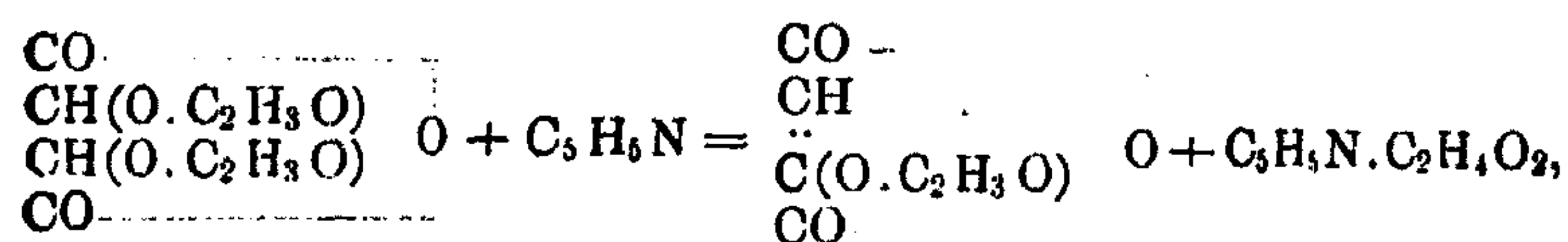
dadurch, dass sich die Substanz, wie oben angegeben ist, in der Kälte ziemlich glatt und fast momentan in sicher monomolekulare Derivate, Oxallessigsäure und Brenztraubensäureanilid, überführen lässt.

Nach Formel IV stellt die Substanz das Pyridinsalz eines Oxymaleinsäureanhydrids dar. Dass ein Oxymaleinsäureanhydrid als Säure fungiert und Salze bildet, hat nichts Auffallendes, nachdem Claisen¹⁾ an einer ganzen Reihe von Oxymethylenverbindungen den sauren Charakter der Gruppe $\dot{C}:CH(OH)$ nachgewiesen hat.

Ganz in Uebereinstimmung damit steht es, dass nach W. Wislicenus²⁾ der Oxallessigester eine Ammoniakverbindung bildet, die gar nicht anders wie als Ammoniumsalz eines Oxyfumar- bzw. Oxymaleinsäureesters, $(COO C_2H_5) CH: C(OH, NH_3). COO C_2H_5$, formuliert werden kann; mit dem schwächer basischen Pyridin verbindet sich zwar das Oxallessigester selbst nicht mehr, wohl aber seine stärker sauren Homologen.

War die Auffassung der Verbindung als Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids zutreffend, so war zu erwarten, dass dieselbe mit Acetylchlorid salzsaures Pyridin und ein Acetylderivat liefern würde. In der That wirkt Acetylchlorid in diesem Sinne auf die in Benzol suspendierte Pyridinverbindung ein, und das erhaltene Product erwies sich identisch mit dem Acetoxymaleinsäureanhydrid, das Michael³⁾ durch Erhitzen von Acetylendicarbonsäure oder Oxallessigsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten hatte.

Wird dieses Acetoxymaleinsäureanhydrid mit einem Gemenge von Pyridin und essigsaurem Pyridin gelinde erwärmt, so wird der Ester unter Bildung von Essigsäureanhydrid verseift und recht glatt der Pyridinkörper zurückgebildet, der damit als Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids charakterisirt ist. Dieselbe Umwandlung des Acetoxymaleinsäureanhydrids wird auch durch Pyridin allein bewirkt, aber unter gleichzeitiger Grünfärbung und mit geringerer Ausbeute; das zeigt, dass hierbei erst unter anderweitiger Zersetzung der Substanz die für die Reaction erforderliche Essigsäure abgespalten werden muss. Durch diesen Befund wird der Verlauf der Einwirkung von Pyridin auf das Diacetylweinsäureanhydrid befriedigend aufgeklärt. Es tritt zunächst ein Mol. Essigsäure aus:

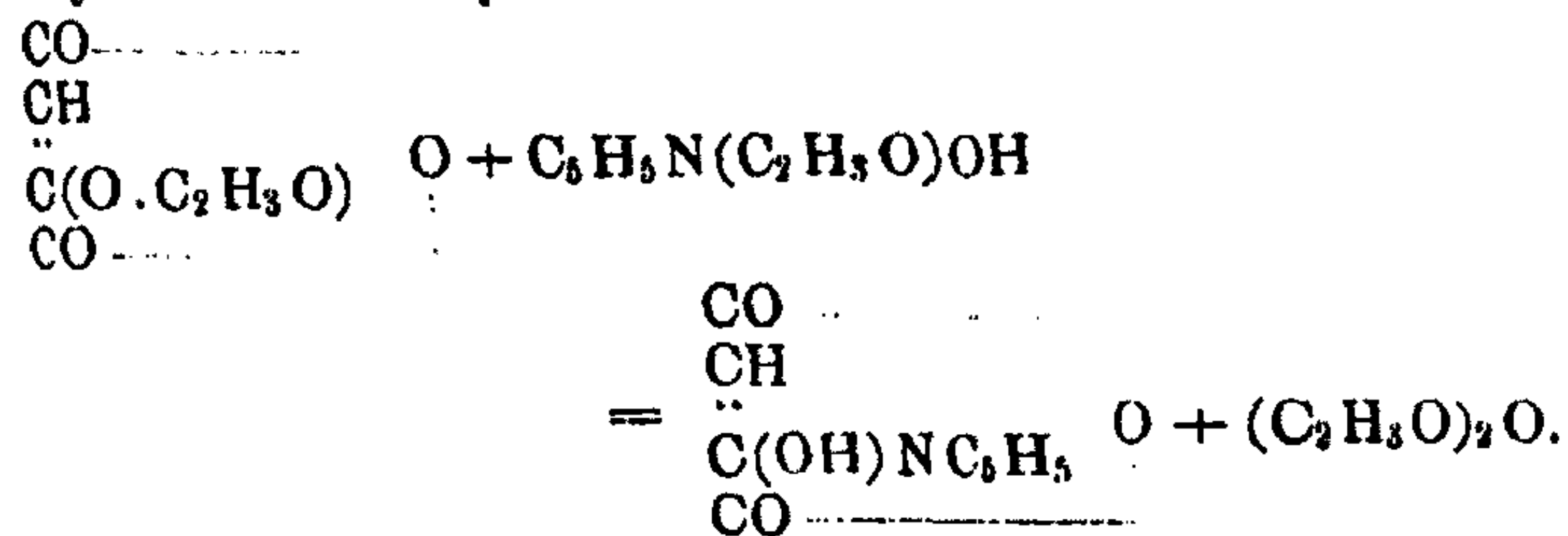


¹⁾ Diese Berichte 26, 2731 [1893].

²⁾ Ann. d. Chem. 295, 346.

³⁾ Diese Berichte 28, 2511 [1895].

und das entstandene Acetoxymaleinsäureanhydrid setzt sich dann mit essigsaurem Pyridin um zu Essigsäureanhydrid und dem Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids:

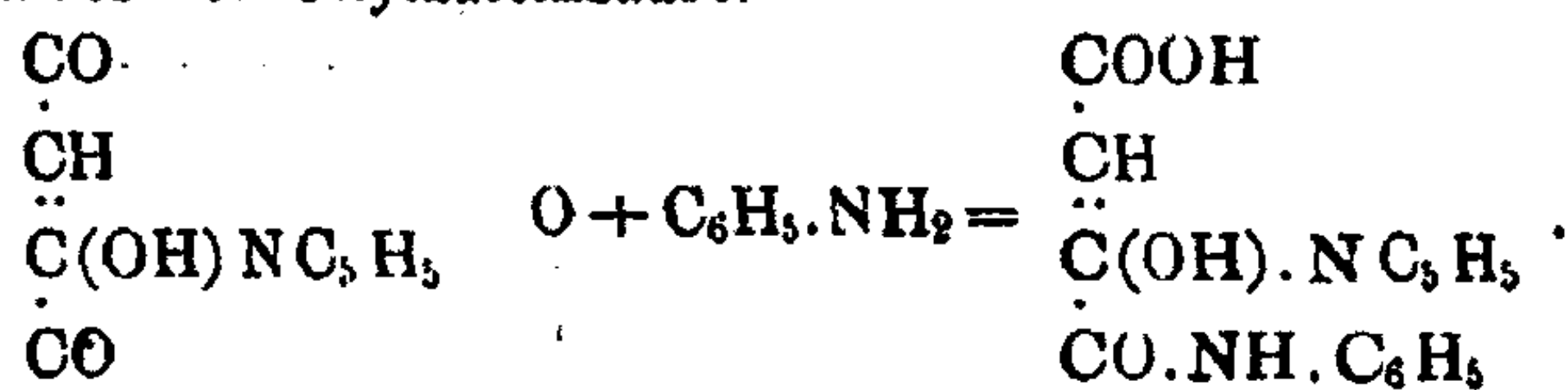


Dass diese Auffassung des Reaktionsverlaufes zutrifft, wird dadurch bestätigt, dass auch aus Diacetylweinsäureanhydrid der Pyridinkörper in besserer Ausbeute (bis zu 50 pCt. der Theorie) und ohne jede Grünfärbung und Zersetzung der Masse erhalten werden kann, wenn man von vornherein dem wasserfreien Pyridin die erforderliche Menge Eisessig zusetzt. Die Oxallessigsäure ist so von der billigen Weinsäure aus in beliebigen Mengen bequem zugänglich.

Für den Oxallessigester und die bisher allein bekannte Form der freien Oxallessigsäure, die Fenton¹⁾ durch Oxydation der Aepfelsäure erhalten hatte, ist die Frage, ob Enol- oder Keto-Form vorliegt, bekanntermaassen unentschieden. In dem Pyridinkörper ist natürlich sicher die Enolform des Oxallessigsäureanhydrids vorhanden; es scheint aber, als ob dieselbe auch bei der Anlagerung von Wasser und dem Uebergang zur freien Oxallessigsäure erhalten bleibt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass aus dem Pyridinsalz die Oxallessigsäure in zwei Formen erhalten werden kann, die sich in einander umwandeln lassen, und von denen die eine mit der bereits von Nef²⁾ erwähnten, von Fenton³⁾ dann näher beschriebenen Oxallessigsäure vom Schmp. 176–180° übereinstimmt.

Von diesen beiden Formen muss mindestens eine der Enolform entsprechen, möglicherweise aber beide, und dann Oxymaleinsäure bezw. Oxyfumarsäure darstellen; ob dies zutrifft, soll weiter untersucht werden.

Die Einwirkung des Anilids auf den Pyridinkörper verläuft natürlich zunächst wie bei jedem anderen Anhydrid einer zweibasischen Säure unter Bildung des bezeichneten Halbanilids, also hier³⁾ des Pyridinsalzes der Oxymaleinsäure.

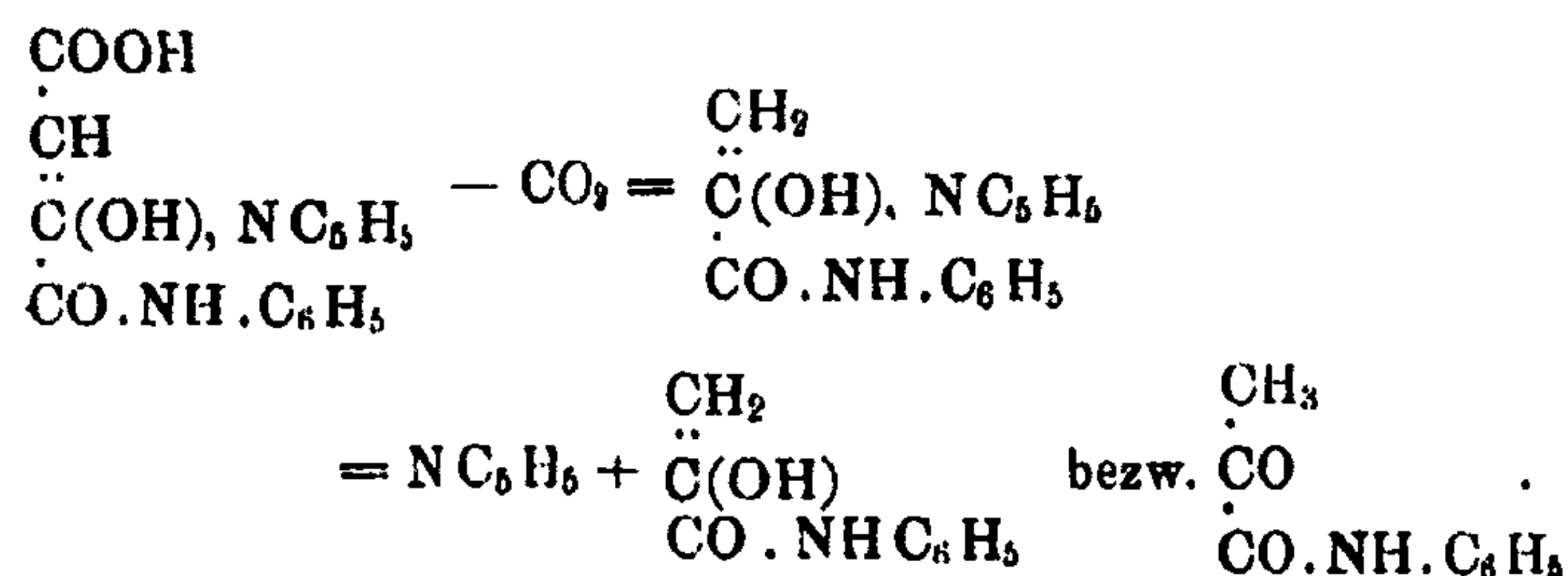


¹⁾ Chem. Soc. 1900, S. 77.

²⁾ Ann. d. Chem. 276, 231.

³⁾ l. c.

Der Ring des Oxymaleinsäureanhydrids aber muss wohl eine ausserordentlich grosse Spannung haben, denn nur so ist es verständlich, dass statt des erwarteten Oxalessigsäurederivates unterhalb 0° unter Abschleuderung von einem Mol. Kohlensäure ein Brenztraubensäurederivat entstehen kann:



Ob allerdings hier zugleich eine Umlagerung der Enol- in die Keto-Form überhaupt stattfindet, ist zweifelhaft, da sich das Anilid eher wie eine Säure verhält.

Nach Aufklärung der Reaction zwischen Pyridin und Diacetylweinsäureanhydrid sind einige Versuche mit analogen Verbindungen angestellt worden. Es hat sich zunächst gezeigt, dass weder das Acetyläpfelsäureanhydrid von Anschütz¹⁾ noch der Diacetylrechtsweinsäureester von Perkin²⁾ in der Kälte oder bei gelindem Erwärmen mit Pyridin reagierten, dass also grade bei dem acetylierten Weinsäureanhydrid besonders günstige Bedingungen für eine Wasserabspaltung vorliegen müssen. Es kann dies wohl kaum anders als in der räumlichen Annäherung von Wasserstoff und Hydroxyl begründet sein, wie dies Hantzsch bei den stereoisomeren Oximen und neuerdings Semmler³⁾ für gewisse Terpenderivate hervorgehoben hat. In der That zeigt ein Blick auf das sterische Modell der Rechtsweinsäure, dass, wenn die beiden Carboxyle durch Anhydridbildung gekuppelt sind, Wasserstoff und Hydroxyl über einander liegen. Beim Rechtsweinsäureester dagegen ist freie Drehung möglich, und wenn man auf Grund der von J. Wislicenus entwickelten Anschauungen als stabile Lage diejenige annimmt, bei der Carboxyl und Wasserstoff über einander liegen, so müssen dann auch beide Hydroxylgruppen über einander und Wasserstoff und Hydroxyl von einander abgekehrt sein. Bei der Mesoweinsäure dagegen liegen, wie das Modell zeigt, die Verhältnisse gerade umgekehrt; eine Uebertragung der hier beschriebenen Versuche auf Mesoweinsäure erscheint deshalb von besonderem Interesse und soll demnächst in Angriff genommen werden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 254, 66.

²⁾ Ann. d. Chem. Spl. V, 235.

³⁾ Diese Berichte 34, 710 [1901].

Experimenteller Theil.

Di-Acetylweinsäureanhydrid,

100 g feingestossene Weinsäure wurden, unter Benutzung der Thiele'schen Acetylmethode, in einem Kolben mit einem Gemisch von 220 ccm Essigsäureanhydrid und 3 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen. Beim Umschütteln tritt unter starker Erwärmung Lösung ein. Die Reaction vollendet man durch kurzes Aufkochen. Beim Erkalten krystallisirt das Di-Acetylweinsäureanhydrid in reinem Zustande fast quantitativ aus; man filtrirt und befreit durch Waschen mit Benzol von anhaftendem Essigsäureanhydrid. Zur vollständigen Reinigung kann man aus heissem Benzol umkrystallisiren; Schmp. 135°.

Saures diacetylweinsaures Pyridin.

Wird Diacetylweinsäureanhydrid in wasserhaltiges Pyridin eingetragen, so erhält man ein saures Salz der Diacetylweinsäure, das im Gegensatz zu den meisten Derivaten dieser Säure gut krystallisirt und recht beständig ist; aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 121°.

0.2001 Sbst.: 7.85 ccm N (15°, 751 mm.)

$C_{13}H_{15}O_8N$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.54.

Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids.

20 g Diacetylweinsäureanhydrid werden in 40 ccm vorher auf 0° bis -5° abgekühltes, vollständig wasserfreies¹⁾ Pyridin eingetragen, worauf man umschüttelt, um die Auflösung der Substanz möglichst zu beschleunigen. Sobald Grünfärbung eintritt, filtrirt man rasch in eine in Kältemischung tauchende Saugflasche von dem geringen, nicht gelösten Theile. Bald beginnt die Ausscheidung weisser Nadeln, und die Lösung erstarrt zu einem Krystallbrei. Man giebt wenig Petroläther zu, um die Abscheidung zu vervollständigen, filtrirt rasch ab, indem man mit Petroläther nachspült und befreit die Substanz möglich schnell von anhaftendem Pyridin durch sorgfältiges Auswaschen mit absolutem Alkohol. Zuletzt überdeckt man die Substanz 2-3 Mal mit absolutem Aether. Hat man rasch und bei genügender Kälte gearbeitet, so erhält man auf diese Weise ein fast weisses Präparat, das direct zur Analyse verwandt werden kann. Ausbeute 35 pCt. der Theorie. Die Substanz lässt sich aus absolutem Alkohol von 50° umkrystallisiren, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung; sie behält dabei eine schwach grünliche Färbung und schmilzt nicht über 105°. Im Vacuumexsiccator ziemlich haltbar, zerfließt sie an der Luft unter Abscheidung von Pyridin.

¹⁾ Käuf. Pyridin (1 kg ca. 8 M.) wird eine halbe Stunde mit festem Kalihydrat am Rückflusskühler gekocht und destillirt.

Wie schon oben erwähnt wurde, lässt sich die Substanz mittels essigsauren Pyridins in besserer Ausbeute und zugleich reiner erhalten. 20 g Diacetylweinsäureanhydrid werden bei gewöhnlicher Temperatur mit 40 ccm wasserfreien Pyridins versetzt und ungeschüttelt. Sobald Grünfärbung beginnt, giebt man 12 ccm Eisessig hinzu, erwärmt gelinde und rasch auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung und kühlt nun auf 0° ab. Zur vollständigen Fällung giebt man das gleiche Volumen Aether hinzu, filtrirt und wäscht mit absolutem Alkohol und Aether aus. Aus der Mutterlauge scheidet sich beim Stehen eine geringe zweite Fällung von ebenfalls fast reinem Pyridinkörper ab. Ausbeute 45–50 pCt. der Theorie. Das auf diese Weise dargestellte Product ist rein weiss und schmilzt bei 108 – 110°.

0.1600 g Sbst : 0.3278 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1395 g Sbst.: 0.2854 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1806 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 765 mm).

C₉H₇O₄N. Ber. C 55.96, H 3.63, N 7.25.
Gef. » 55.67, 55.80, » 3.42, 3.94, » 7.19.

Oxallessigsäure.

Die Pyridinverbindung wurde, in wenig Wasser gelöst, in der Kälte mit dem Doppelten der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure von 12 pCt. H₂SO₄ versetzt und mehrfach ausgeäthert, der Aether wird grösstentheils verdampft und der Rest in vacuo über Schwefelsäure verdunstet. Die zurückbleibende Säure bildet eine weisse Krystallmasse, die für weitere Verarbeitung genügend rein ist; Ausbeute 90 pCt. der Theorie.

Nach der von Fenton (l. c.) gegebenen Vorschrift umkrystallisirt, durch Lösen in wenig heissem Aceton, Hinzufügen von heissem Benzol bis zur beginnenden Trübung und Erkaltenlassen, scheidet sich die Oxallessigsäure in mikroskopisch feinen Krystallaggregaten ab. Der Schmelzpunkt stimmte nicht mit dem von Fenton angegebenen (176°) überein, sondern lag 30° tiefer, bei 146°. Der Schmelzpunkt des Methylesters dagegen (77°) und alle sonstigen Eigenschaften der Säure deckten sich mit den Angaben Fenton's.

0.1290 Sbst.: 0.1729 g CO₂, 0.0368 g H₂O.

C₄H₄O₅. Ber. C 36.36, H 3.03.
Gef. » 36.55, » 3.18.

Zur Aufklärung der auffälligen Schmelzpunktsdifferenz von 30° gegenüber den Angaben von Fenton und Nef wurde genau nach Fenton's Vorschrift Aepfelsäure mit Wasserstoffsperoxyd oxydirt, die vom Autor vorgeschriebene Menge Schwefelsäure unter guter Kühlung zugegeben und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Die zurückbleibende Säure stimmte in allen Eigenschaften und auch in dem Schmp. von 146° mit den von uns aus dem Pyridinkörper erhaltenen

Präparat überein. Auf eine diesbezügliche Anfrage hatte Herr Fenton die Liebenswürdigkeit, eine Probe der von ihm dargestellten Oxal-essigsäure zur Verfügung zu stellen.

Es zeigte sich jedoch, dass dieses Präparat während der Zeit der Aufbewahrung eine theilweise Veränderung (Umlagerung) erlitten haben müsste; denn es gelang trotz wiederholten Umkrystallisirens nicht, den Schmelzpunkt über 154° zu steigern.

Dagegen gelang es, Oxal-essigsäure mit den von Fenton angegebenen Schmp. $176-180^{\circ}$ zu erhalten, als bei der Zersetzung des Pyridinkörpers die 12-procentige Schwefelsäure durch 30-procentige ersetzt, die Masse gelinde auf dem Wasserbade erwärmt und dann wie früher weiter behandelt wurde.

Auch das von Hrn. Fenton uns freundlichst überlassene Präparat liess sich fast wieder auf dem ursprünglich von diesem Autor festgestellten Schmelzpunkt bringen durch Auflösen in 30-procentiger Schwefelsäure, gelindes Erwärmen, Ausäthern und Umkrystallisiren; gefunden wurde so 170° .

Auf folgendem Wege lässt sich die höher schmelzende Oxal-essigsäure in die andere Form verwandeln. Die Säure ($176-180^{\circ}$) wird in wenig Wasser gelöst, Pyridin im Ueberschuss zugegeben, auf dem Wasserbade kurze Zeit auf $40-50^{\circ}$ erwärmt, unter Eiskühlung mit 12-procentiger Schwefelsäure zersetzt und, wie früher beschrieben, ausgeäthert und umkrystallisirt. Das so erhaltene Präparat schmilzt bei $144-146^{\circ}$.

Brenztraubensäureanilid.

10 g Pyridinverbindung wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 ccm frisch destillirten Anilins versetzt. Es trat unter stürmischer Kohlensäureentwicklung und bemerkbarer Erwärmung Lösung ein. Nachdem die Gasentwicklung beendigt ist, versetzt man unter Rührung mit 25 ccm verdünnter Salzsäure (14 pCt. HCl). Die Anilinverbindung fällt in gelben Flocken aus, die man aus heissem Wasser oder stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper zeigt den Schmp. 105° und alle Eigenschaften des von Nef¹⁾ bereits dargestellten und beschriebenen Brenztraubensäureanilids vom Schmp. 104° ; ebenso stimmt der Schmelzpunkt des Phenylhydrazons 176° mit dem von Nef erhaltenen überein.

0.1441 g Sbst.: 0.3518 g CO_2 ; 0.0748 g H_2O . — 0.1604 g Sbst.: 11.8 ccm N (18° , 777 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.59.
Gef. » 66.55, » 5.76, » 8.58.

¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 300.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.1212 g Sbst. in 12.73 g Benzol gab 0.29° Siedepunktdifferenz. — 0.0995 g Sbst. in 12.73 g Benzol gab 0.23° Differenz.
Mol.-Gew.: Ber. 163. Gef. 164, 169.6.

Den ebenfalls bereits von Nef beobachteten, vermuthlich polymeren Körper vom Schmp. 196° erhielten wir durch Auflösen des Anilids in concentrirtem wässrigem Ammoniak und Eindampfen auf dem Wasserbade, wobei sich die Substanz in weissen Blättchen abscheidet. Die geringe Löslichkeit liess eine Molekulargewichtsbestimmung nicht zu.

Analyse des Isomeren vom Schmp. 196°.

0.1292 g Sbst.: 0.8141 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1431 g Sbst.: 10.6 ccm N (15°, 775 mm).

C₉H₉O₂N. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.59.
Gef. » 66.31, » 5.56, » 8.57.

Acetoxymaleinsäureanhydrid.

Dieser Körper wurde bereits von Michael¹⁾ erhalten, durch Erhitzen von Acetyldicarbonensäure mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 100°. Michael giebt den Schmp. 89—91°, keine Analysenzahlen, jedoch Spaltungsreactionen desselben durch Wasser und Alkohol. Er erhält dabei einerseits Essigsäure, andererseits Oxalessigsäure resp. ihren Ester.

Wir erhielten diesen Körper auf folgendem Wege:

Der Pyridinkörper wird in 10 Theilen Benzol suspendirt und mit dem Doppelten der theoretischen Menge Acetylchlorid (2 Mol.-Gew.) versetzt; es schied sich beim Erwärmen und kurzen Aufkochen salzsaures Pyridin ab, erst krystallinisch, dann aber als eine rothbraune, an den Wandungen des Gefässes haftende, zähe Masse; der grössere Theil ging in Lösung. Man giesst die klare Benzollösung von dem Harze ab, dampft das überschüssige Acetylchlorid möglichst weg und fällt nun durch Petroläther den Körper in schön ausgebildeten Prismen in fast reinem Zustande. Ausbeute 80 pCt. der Theorie. Zur weiteren Reinigung für die Analyse löst man noch einmal in heissem Benzol und fällt mit heissem Petroläther. Schmp. 91—92°. Ein nach Michael's Vorschrift aus Oxalessigsäure hergestelltes Präparat erwies sich in allen Eigenschaften mit der Substanz identisch.

0.2035 g Sbst.: 0.8460 g CO₂, 0.0503 g H₂O.

C₆H₄O₅. Ber. C 46.15, H 2.56.
Gef. » 46.39, » 2.75.

0.5 g Acetoxymaleinsäureanhydrid wurden mit einem Gemisch von 2 ccm Eisessig und 6 ccm Pyridin übergossen, gelinde und rasch bis zur Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, darauf auf 0° abge-

¹⁾ Diese Berichte 28, 2511.

kühlt. Es entsteht ein Krystallbrei, den man nach dem oben für den Pyridinkörper beschriebenen Verfahren isolirt und reinigt. Die Identität des Productes mit der aus Diacetylweinsäureanhydrid erhaltenen Pyridinverbindung wurde durch Schmelzpunkt, Umwandlung in Brenztraubensäureanilid und in Oxallessigsäure nachgewiesen.

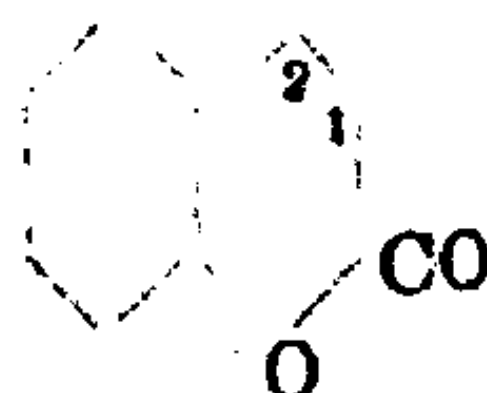
Wird Acetoxymaleinsäureanhydrid in Pyridin ohne Essigsäurezusatz bei 0° gelöst, so wird ebenfalls die Pyridinverbindung erhalten, aber in erheblich geringerer Ausbeute und minder rein.

Die Masse färbt sich bei der Reaction tief grün, und die abgeschiedenen Krystalle behalten auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol einen grünlichen Schimmer.

179. R. Stoermer: Zur Bezeichnungweise der Cumaronderivate.

(Eingegangen am 12. April 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

In Heft 5 der Berichte bespricht Hr. Simonis¹⁾ die von mir²⁾ gemachten Vorschläge zur einheitlichen Bezeichnungweise der Cumaronderivate, hält aber an der von ihm³⁾ vorgeschlagenen Bezifferung fest. Ich kann mich lediglich aus Zweckmässigkeitsgründen dieser nicht anschliessen, denn abgesehen davon, dass die von ihm befürwortete Bezeichnung der Kohlenstoffatome im Pyronring



durch Uebergang in Lehr- und Hand-Bücher noch nicht festgelegt erscheint — Beilstein z. B. bezeichnet die C-Atome, vom Benzolkern aus gerechnet, entweder in umgekehrter Reihenfolge oder hält an der alten Bezeichnung α und β fest, wie auch die Lehrbücher von Richter-Anschütz, Krafft etc. —, so ist man auch durchaus noch nicht veranlasst, nur wegen des mehr zufälligen Zusammenhanges von Salicylaldehyd, Cumarin und Cumaron die für ersteren nothwendige und für das zweite vorgeschlagene Bezifferung der Benzol- und Pyron-Kohlenstoffatome auch auf das Cumaron zu übertragen. Da wir in den v. Pechmann'schen Cumarinsynthesen solche besitzen, die nicht vom

¹⁾ Diese Berichte 34, 781 [1901].

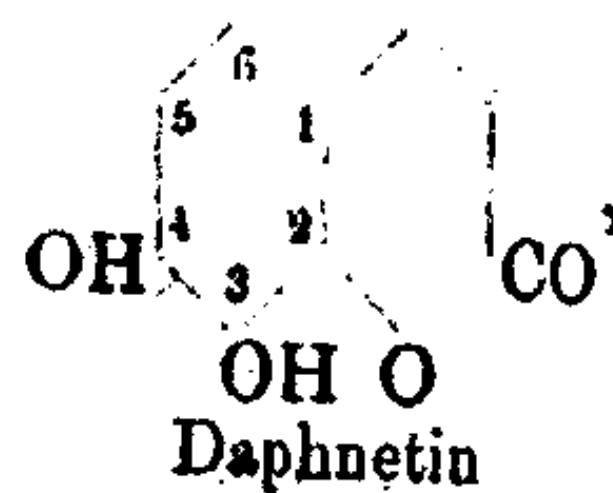
²⁾ Habilitationsschrift, Rostock 1897, und Ann. d. Chem. 312, 237 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 2326 [1900].

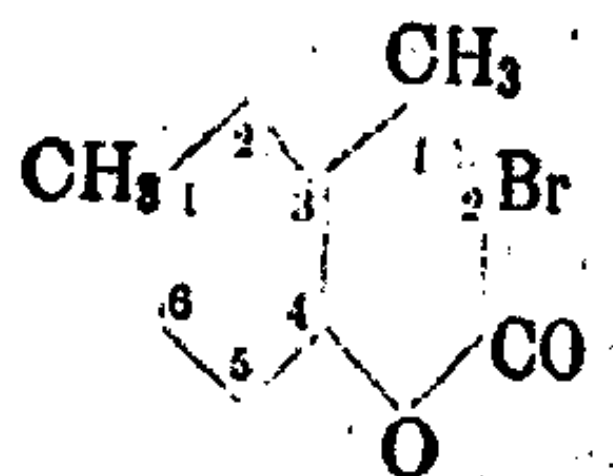
Salicylaldehyd ausgehen, so brauchte man noch nicht einmal für das Cumarin die Bezeichnungweise der substituirten Salicylaldehyde anzuwenden, und ebenso besitzen wir jetzt eine ganze Reihe verschiedener Synthesen von Cumarinderivaten, bei denen nicht vom Cumarin ausgegangen wird. Somit erscheint das Cumaron und seine Verbindungen — übrigens auch wegen seines Vorkommens im Theer — als ebenso selbstständige Körperklasse wie etwa das Chinolin, für das wir auch nicht die Bezifferung des *o*-Amidobenzaldehydes anwenden, obwohl eine Synthese des Chinolins von diesem ausgeht. Die von mir vorgeschlagene Nomenclatur der Cumarinderivate hatte den Gedanken zur Grundlage, dass eine ganz gleichmässige Bezifferung der Substituenten in mehrkernigen Verbindungen die Uebersicht erheblich erleichtere, und ich zähle deawegen, vom Sauerstoffatom beginnend, in der Richtung des Uhrzeigers weiter, wie das beim Naphtalin und meist auch schon beim Chinolin üblich ist (s. Beilstein):



Beilstein, der die Kohlenstoffatome in den Cumarinderivaten noch nach der alten Methode mit α , β , etc. bezeichnet, hat für die Cumarine auch noch keine einheitliche Nomenclatur eingeführt, sondern bezeichnet sie meist nur als Anhydride der zugehörigen Cumarsäuren; so z. B. das Daphnetin als das Anhydrid der 2,3,4-Phentriolpropenylsäure,

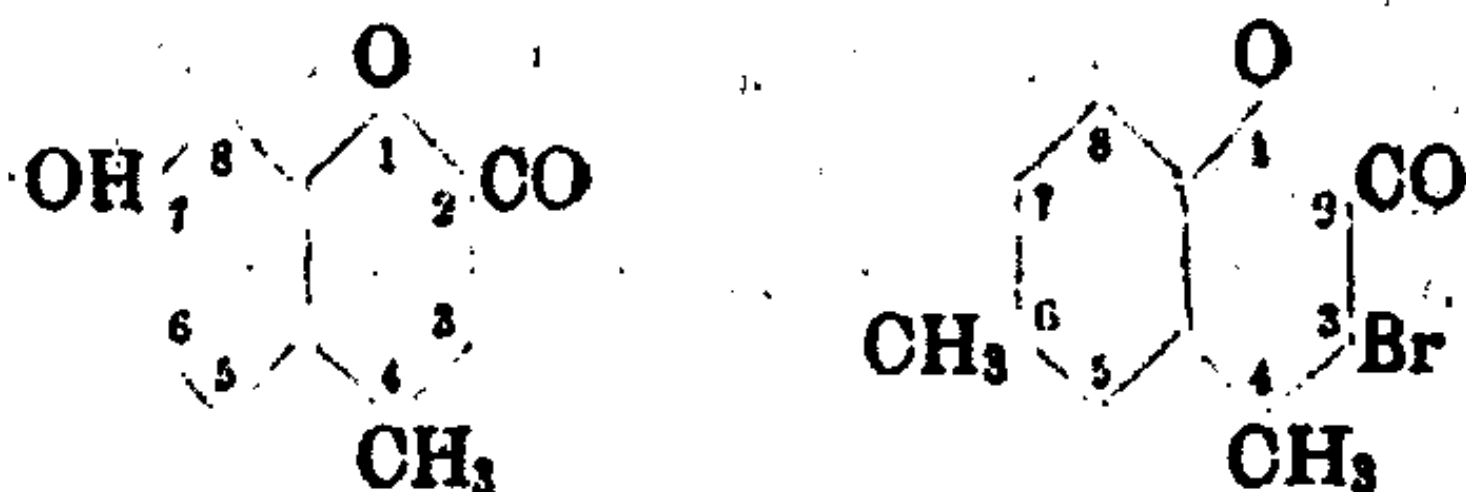


die Verbindung



als 3²-Bromderivat des Anhydrides der 1-Methylphenol(4)-3¹-Methoxypropenylsäure. Ich gebe zu, dass bei alleiniger Auffassung der Cumarine als Anhydride die Einführung einer anderen Bezeichnungweise gewisse Umständlichkeiten hat. Andererseits bezeichnet aber M. M. Richter in seinem »Lexikon der Kohlenstoffverbindungen« bereits alle Cumarinderivate generell wie die mehrkernigen Verbindungen, also das

β -Methylumbelliferon und die obige gebromte Verbindung in sehr einfacher und übersichtlicher Weise als



7-Oxy-4-Methyl-1,2-Benzpyron 8-Brom-4,6-Dimethyl-1,2-Benzpyron

und — ganz von selbst — in vollständiger Uebereinstimmung mit meinem Vorschlage alle Cumaronderivate genau in der von mir angegebenen Weise, die er auch bei den verschiedenen Benzodifuranen im selben Sinne durchgeführt hat, wie auch ich es für zweckmässig hielt. Auch J. Hesse¹⁾ hat schon 1898 sich der von mir vorgeschlagenen Bezeichnungsweise bedient, und in den Dissertationen meiner Mitarbeiter ist sie seit 1897 in Gebrauch.

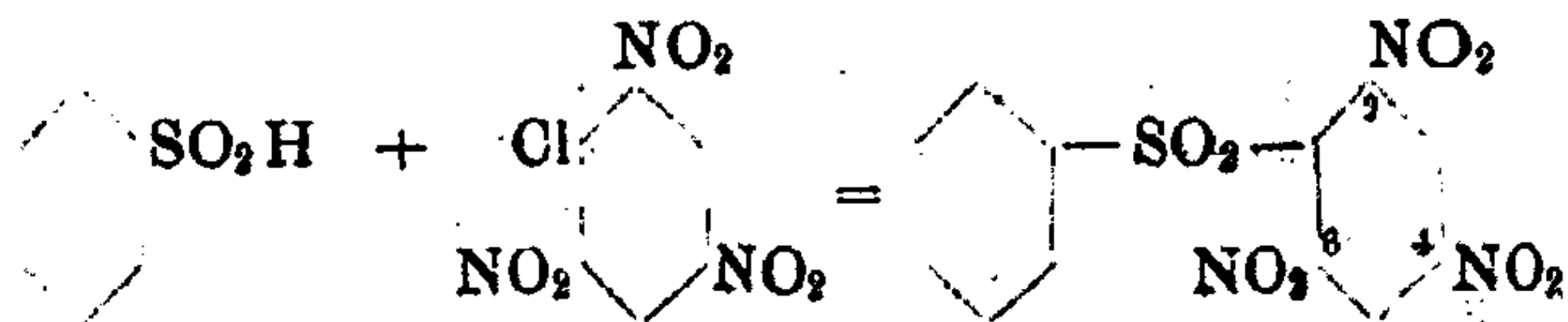
Man begegnet durch solche rationelle Bezifferung sehr einfach der Schwierigkeit, sich bei jeder neuen mehrkernigen Verbindung eine neue Bezeichnungsweise einprägen zu müssen, und dem für die Einführung einer einheitlichen Nomenclatur gewiss hinderlichen Umstände, in den verschiedenen Kernen bald nach rechts, bald nach links herum zählen zu müssen.

Rostock, im April 1901.

180. F. Ullmann und G. Pasdermadjian: Ueber eine neue Synthese aromatischer Sulfone.

(Eingegangen am 12. April 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Simonis).

Wie wir gefunden haben, reagirt Pikrylchlorid mit Benzolsulfinsäure in alkoholischer Lösung äusserst glatt unter Bildung von 2,4,6-Trinitrodiphenylsulfon.



Bei der weiteren Untersuchung dieser Reaction hat sich gezeigt, dass dieselbe allgemeiner Anwendung fähig ist, indem an Stelle des Pikrylchlorides andere aromatische Halogennitroverbindungen, welche ein bewegliches Halogen enthalten, an Stelle der Benzolsulfinsäure andere Sulfinsäuren, treten können.

¹⁾ Diese Berichte 31, 599 [1898].

In allen Fällen bilden sich ausschliesslich die entsprechenden Sulfone in guter Ausbeute. Je nach der Beweglichkeit des Halogenatoms in den zur Verwendung gelangenden Halogennitroverbindungen geht die Reaction im offenen Gefässe (Pikrylchlorid, Chlordinitrobenzol etc.) oder unter Druck bei Gegenwart von Natriumacetat (*o*- und *p*-Chlornitrobenzol, Chlornitrobenzoesäure etc.) vor sich.

Experimenteller Theil.

2.4.6-Trinitrodiphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$.

Vermischt man die alkoholischen Lösungen von 5 g Benzolsulfinsäure¹⁾ und 8.7 g Pikrylchlorid und erwärmt die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit kurze Zeit unter Rückfluss, so scheidet sich nach einigen Augenblicken das Trinitrodiphenylsulfon in schwach gelben Krystallen aus. (Ausbeute 12 g = 97 pCt. der Theorie).

Das Sulfon ist unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol; aus letzterem krystallisirt es in schwach gelben, hübsch ausgebildeten Rhomboëdern, die bei 233° (corr.) schmelzen.

0.2207 g Sbst.: 0.8278 g CO₂, 0.0442 g H₂O. — 0.1628 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 731 mm). — 0.1519 g Sbst.: 0.1018 g BaSO₄.

$C_{12}H_7N_3O_8S$. Ber. C 40.79, H 1.98, N 11.90, S 9.06.
Gef. » 40.51, » 2.22, » 12.09, » 9.15.

2.4-Dinitrodiphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \text{NO}_2(2) \\ \text{NO}_2(4) \end{matrix}$.

Auch die Darstellung des Dinitrodiphenylsulfons gelingt leicht durch kurzes Erhitzen von molekularen Mengen Benzolsulfinsäure (4.2 g) und 4-Chlor-1.3-Dinitrobenzol (6 g) in alkoholischer Lösung unter Zusatz der nöthigen Menge Ammoniak. Nach einigen Minuten, besonders beim Reiben der Gefässwandungen mit einem Glasstab, fällt das Condensationsproduct plötzlich vollständig aus in Form von schwach gelb gefärbten, kleinen Krystallen, welche zuerst mit Alkohol

¹⁾ Die zu den Versuchen nöthige Benzolsulfinsäure wurde durch Reduction von Benzolsulfosäurechlorid in ätherischer Lösung dargestellt, wobei bessere Ausbeuten (95 pCt. der Theorie) erzielt werden als beim Arbeiten in wässriger Lösung. 30 g Benzolsulfosäurechlorid werden in 150 ccm Aether gelöst, 1–2 ccm Wasser und 80 g Zinkstaub hinzugefügt und am Rückflusskühler während 1–2 Stdn. erhitzt. Die Reaction ist beendet, wenn die Masse breiartig wird und eine grauweiße Färbung annimmt. Das ausgeschiedene Zinksalz wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und durch Behandeln mit Natriumcarbonat (30 g Natriumcarbonat und 150 ccm Wasser) auf bekannte Weise in das Natriumsalz übergeführt und daraus, nach ordentlicher Concentration der Lösung, die Benzolsulfinsäure ausgefällt. (Ausbeute 24 g).

und schliesslich mit Wasser gewaschen werden. (Ausbeute 8.9 g). An Stelle von Ammoniak kann auch Natriumacetat verwendet werden, jedoch vollzieht sich die Reaction ohne Anwendung eines Condensationsmittels nicht.

Das Dinitrodiphenylsulfon ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, löst sich dagegen leicht in Eisessig und Benzol in der Siedehitze auf. Beim Erkalten der Lösungen krystallisirt es in schönen, glänzenden, fast farblosen Nadeln aus, die bei 157° schmelzen.

0.2788 g Sbst.: 23.5 ccm N (22°, 724 mm). — 0.2482 g Sbst.: 0.1906 g BaSO₄.

C₁₂H₈O₂N₂S. Ber. N 9.09, S 10.39.

Gef. » 9.14, » 10.51.

Das 2.4-Diamidodiphenylsulfon entsteht aus seinem zugehörigen Nitroderivat durch Reduction mittels Stannochlorid. Zu diesem Zwecke giebt man zur warmen alkoholischen Lösung von 18 g Stannochlorid in 20 ccm Alkohol nach und nach 4 g fein gepulvertes Dinitrodiphenylsulfon, fügt, nachdem alles aufgelöst ist, 20 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und destillirt den grössten Theil des Alkohols ab, wobei Phenylmercaptan in Spuren auftritt. Die erkaltete, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird in 10-proc. Natronlauge langsam, unter kräftigem Schütteln und Vermeidung von Erwärmung, gegeben, wobei das Diamidodiphenylsulfon als schwach rosa gefärbte Krystallmasse ausfällt, die abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. (Ausbeute 2.8 g, 90 pCt. der Theorie).

Zur völligen Reinigung wird dieselbe aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wodurch man lange, farblose, hexagonale Nadeln erhält, die bei 188° schmelzen.

0.2124 g Sbst.: 0.4532 CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.2955 g Sbst.: 31.9 ccm N (21°, 723 mm). — 0.1890 g Sbst.: 0.1768 g BaSO₄.

C₁₂H₁₂O₂N₂S. Ber. C 58.06, H 4.88, N 11.29, S 12.90.

Gef. » 58.19, » 5.08, » 11.67, » 12.90.

Das Diamidodiphenylsulfon ist unlöslich in Wasser und Aether, löst sich schwierig in Benzol, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig in der Wärme auf. Die Lösung in verdünnten Mineralsäuren ist farblos, fügt man aber etwas Natriumnitrit hinzu, so färbt sich dieselbe intensiv roth, und es entsteht ein voluminöser flockiger Niederschlag von der gleichen Farbe.

Durch kurzes Erhitzen des Diamidoproductes mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhält man das 2.4-Diacetyldiamidodiphenylsulfon, das aus Alkohol in kleinen farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 197° schmelzen, unlöslich in Wasser und Benzol, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig löslich sind.

0.2570 g Sbst.: 20.2 ccm N (21°, 744 mm).

C₁₆H₁₆O₄N₂S. Ber. N 8.43, Gef. N 8.40.

Die Mononitrodiphenylsulfone entstehen weniger leicht als die Polynitroderivate. Die Condensation verläuft hier nur unter Druck bei 140–160°.

2-Nitrodiphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

Zur Darstellung dieses Sulfons erhitzt man 4 g Benzolsulfinsäure, 4.5 g *o*-Chlornitrobenzol und 2.5 g Natriumacetat mit der zur Lösung nöthigen Menge Alkohol (ca. 10 ccm) im Einschussrohr während 3 Stdn. auf 160°. Nach dem Erkalten wird der vollständig krystallinisch erstarrte Röhreninhalt vom Lösungsmittel getrennt und die Krystalle mit etwas Wasser gewaschen. (Ausbeute 4.5 g, 88 pCt. der Theorie). Zur Reinigung wird das Rohproduct aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, wobei man das Nitrodiphenylsulfon in Form von schönen, farblosen, federartigen Krystallen erhält; die bei 147.5° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, werden aber von Alkohol, Benzol, Eisessig, besonders in der Wärme, leicht aufgenommen.

0.2295 g Sbst.: 11.6 g ccm N (19°, 728 mm). — 0.1586 g Sbst.: 0.1840 g BaSO₄.

$C_{12}H_9O_4NS$. Ber. C 5.32, S 12.16.

Gef. » 5.56, » 11.97.

Das 2-Amidodiphenylsulfon, welches aus dem Nitroproduct durch Reduction mit Stannochlorid auf die bei dem Dinitroderivat angegebene Weise entsteht, ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig auf. Aus verdünntem Alkohol erhält man es in farblosen glänzenden Blättchen, die bei 122° schmelzen.

0.1676 g Sbst. 0.3806 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.2858 g Sbst.: 16.6 ccm N (21°, 714 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.1798 g BaSO₄.

$C_{12}H_{11}O_2NS$. Ber. C 61.80, H 4.72, N 6.01, S 13.78.

Gef. » 61.93, » 4.95, » 6.22, » 13.54.

Durch kurzes Erwärmen des Amidoproductes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das 2-Acetylamidodiphenylsulfon, das auf bekannte Weise aus dem Reactionsproduct isolirt und zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält es so in Form kleiner, farbloser, prismatischer Krystalle, die bei 132° schmelzen, wenig in heissem Wasser, leicht dagegen bereits in der Kälte in Alkohol und Eisessig löslich sind.

0.2450 g Sbst.: 11.4 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{14}H_{13}O_3NS$. Ber. N 5.08. Gef. N 5.06.

2-Oxydiphenylsulfon, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Dasselbe entsteht als Hauptproduct beim Verkochen der wässrigen Diazolösung des 2-Amidodiphenylsulfons; daneben bilden sich nur geringe Mengen von Diphenylsulfon. Die Reaction verläuft dem-

nach in normaler Weise, während bei Verwendung der *o*-Amidoderivate des Benzophenons¹⁾, Diphenylmethans²⁾ und Phenyläthers³⁾ die entsprechenden Biphenylderivate als Hauptproduct und die normale Zersetzung der Diazolösungen (Bildung der correspondirenden Oxyverbindung) nur in untergeordnetem Maassstabe erfolgt.

4 g Amidodiphenylsulfon werden in concentrirter Schwefelsäure gelöst, die farblose Lösung auf Eis gegossen und mit 1.24 g Natriumnitrit auf bekannte Weise diazotirt. Nach 2-stündigem Rühren ist keine freie salpetrige Säure mehr nachweisbar, und man erhitzt alsdann die filtrirte Diazolösung zum Sieden. Nachdem die heftige Stickstoffentwicklung beendigt ist, scheidet sich ein braunes Oel ab, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Nach wiederholtem Behandeln des Reactionsproductes mit verdünnter Natronlauge hinterbleibt in äusserst geringer Menge ein schwach gefärbtes Krystallpulver, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 230° schmilzt (Diphenylsulfon schmilzt bei 232°) und höchst wahrscheinlich das gesuchte Sulfon ist.

Aus den vereinigten, braungefärbten, alkalischen Auszügen wird das Oxydiphenylsulfon mit Säure ausgefällt und durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Auf diese Weise erhält man schliesslich schwach gefärbte, kleine, hexagonale Prismen, die leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwierig in heissem Wasser löslich sind und deren Schmp. bei 82° liegt. Ihre Lösung in verdünnter Natronlauge ist nicht gefärbt.

0.1720 g Sbst.: 0.3892 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃S. Ber. C 61.53, H 4.27.

Gef. » 51.58, » 4.53.

4-Nitrodiphenylsulfon, C₆H₅.SO₂.C₆H₄.NO₂.

Para-Chlornitrobenzol reagirt, wie zu erwarten, bedeutend schwieriger mit Benzolsulfinsäure als die Ortho-Verbindung. Auf die bei dem Isomeren angegebene Weise wurden aus 5 g Säure, 5.5 g *p*-Chlornitrobenzol und 3.5 g Natriumacetat nur 5.5 g rohes Nitrodiphenylsulfon erhalten. Das stark gelb gefärbte Reactionsproduct krystallisirt, nach wiederholtem Umlösen aus verdünntem Alkohol, in schönen farblosen Nadeln, welche bei 143° schmelzen, unlöslich in Aether, leicht dagegen in Benzol, Alkohol und Eisessig löslich sind.

0.2264 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 718 mm) — 0.2132 g Sbst.: 0.1900 g BaSO₄.

C₁₂H₉O₄NS. Ber. N 5.32, S 12.16.

Gef. » 5.52, » 12.24.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3484 [1894]. 31, 1695 [1898].

²⁾ Diese Berichte 27, 2786 [1894]. ³⁾ Diese Berichte 29, 1877 [1896].

Das durch Reduction daraus gewonnene 4-Amidodiphenylsulfon ist unlöslich in Wasser, wird aber von heissem Benzol und Eisessig leicht aufgenommen. Aus Alkohol erhält man es in farblosen, bei 176° schmelzenden Nadeln.

0.1814 g Sbst.: 0.4120 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.: 9 ccm N (21°, 724 mm) — 0.2988 g Sbst.: 0.2904 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁O₂NS. Ber. C 61.80, H 4.72, N 6.01, S 18.78.

Gef. » 61.96, » 4.96, » 6.17, » 18.58.

Das 4-Acetamidodiphenylsulfon krystallisirt aus Alkohol in kleinen farblosen Prismen, die bei 195° schmelzen und sich leicht in Eisessig und Benzol lösen.

0.1655 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 724 mm).

C₁₄H₁₃O₂NS. Ber. N 5.09. Gef. N 5.25.

2.6-Dinitrodiphenylsulfon-4-carbonsäure, C₆H₅.SO₂.C₆H₃(NO₂)₂.COOH.

Auch die von Kehrman¹⁾ dargestellte 4-Chlor-3,5-Dinitrobenzoësäure reagirt leicht mit Benzolsulfinsäure unter Bildung der Dinitrodiphenylsulfoncarbonsäure.

5 g Benzolsulfinsäure und 5.1 g Chlordinitrobenzoësäure werden in Alkohol gelöst und zur warmen Lösung 1.8 g (1 Mol.) entwässertes Natriumacetat hinzugefügt, wobei die Flüssigkeit sich intensiv gelb färbt. Nach Hinzugabe eines zweiten Mol.-Gew. Natriumacetat wird die Lösung roth, und das Natriumsalz des Condensationsproductes scheidet sich theilweise als röthliches Krystallpulver aus. Nach dem Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser fällt aus der klaren Lösung durch Zusatz von Salzsäure die Dinitrodiphenylsulfoncarbonsäure als weisser voluminöser Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und getrocknet wird. (Ausbeute 7 g, 93 pCt. der Theorie). Das so erhaltene Product ist schwer in Benzol, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig bereits in der Kälte löslich. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt es in langen, fast farblosen Nadeln, die sich bei 220° schwärzen und bei 240° unter Zersetzung schmelzen.

0.1310 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 711.5 mm). — 0.2135 g Sbst.: 0.1398 g BaSO₄.

C₁₃H₉O₅N₂S. Ber. N 7.95, S 9.09.

Gef. » 8.09, » 8.99.

2-Nitrodiphenylsulfon-4-carbonsäure, C₆H₅.SO₂.C₆H₃(NO₂).CO₂H.

Die Condensation von Benzolsulfinsäure (3 g) mit der 4-Chlor-3-nitrobenzoësäure (4.3 g) gelingt nur durch 3-stündiges Erhitzen, der

¹⁾ Wir danken Hrn. F. Kehrman auch an dieser Stelle für das uns gütigst überlassene Ausgangsmaterial bestens.

beiden Substanzen bei Gegenwart von Natriumacetat (3.5 g) und etwas Alkohol auf 150° im Druckrohr. Der schwach gelb gefärbte, krystallinisch erstarrte Rohrinhalt wird in Wasser gelöst und die Nitrodiphenylsulfoncarbonsäure, gemischt mit etwas unveränderter Chlornitrobenzoesäure, mittels Salzsäure ausgefällt, filtrirt und getrocknet. (Ausbeute 5.1 g). Zur Entfernung des unangegriffenen Ausgangsmaterials wird das Rohproduct mit Xylol ausgekocht und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. Die Nitrodiphenylsulfoncarbonsäure erhält man auf diese Weise in Form kleiner, schwach gelb gefärbter Krystalle, die unscharf zwischen 255–260° schmelzen, unlöslich in Benzol, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig löslich sind. Die Lösungen der Säure in Alkalien sind farblos.

0.1628 g Sbst.: 0.3062 g CO₂, 0.0450 g H₂O. — 0.1904 g Sbst.: 8 ccm N (18°, 724 mm). — 0.2790 g Sbst.: 0.2116 g BaSO₄.

C₁₃H₉O₆NS. Ber. C 50.81, H 2.93, N 4.56, S 10.42.
Gef. » 51.30, » 3.07, » 4.67, » 10.89.

Die 2-Amidodiphenylsulfon-4-carbonsäure fällt bei der Reduction der entsprechenden Nitroverbindung mit Stannochlorid und Salzsäure, auf Zusatz von viel Salzsäure zur Reduktionsflüssigkeit, als fast weisses, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist unlöslich in verdünnten Säuren, löslich dagegen in Alkalien. Benzol nimmt es wenig, Eisessig, besonders in der Hitze, leicht auf. Aus der heissen, blau fluorescirenden, alkoholischen Lösung scheidet sich die Säure in kleinen, schwach gefärbten Krystallen aus, die unscharf bei 270–275° schmelzen.

0.1645 g Sbst.: 0.3387 g CO₂, 0.0621 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 734 mm). — 0.1825 g Sbst.: 0.1508 g BaSO₄.

C₁₃H₁₁O₄NS. Ber. C 56.31, H 3.97, N 5.05, S 11.55.
Gef. » 56.07, » 4.19, » 5.17, » 11.34.

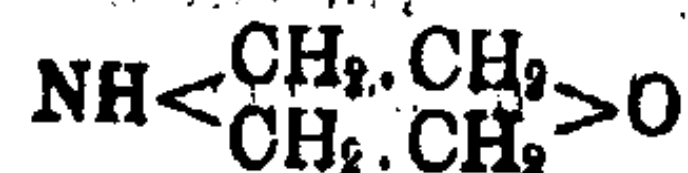
Bei den Versuchen, aus der isomeren 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure mittels Benzolsulfinsäure das entsprechende Sulfon darzustellen, entstand in allen Fällen, unter Abspaltung von Kohlensäure, ausschliesslich das 4-Nitrodiphenylsulfon. Dasselbe erwies sich in allen seinen Eigenschaften identisch mit der aus *p*-Chlornitrobenzol dargestellten Substanz.

G e n f. Universitätslaboratorium.

181. W. Marckwald und M. Chain: Ueber die Darstellung
des Morpholins.

(Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin; vorgetragen
in der Sitzung vom 25. März von W. Marckwald.)

Als Morpholin hat bekanntlich L. Knorr¹⁾ das von ihm entdeckte Anhydrisirungsproduct des Diäthanolamins, die Base von der Formel:



bezeichnet. Diese Verbindung, welche wegen ihrer Beziehungen zu den Opiumalkaloiden einerseits und zum Piperidin andererseits ein weitgehendes Interesse beansprucht, ist auf dem Wege, welcher zu ihrer Entdeckung führte, wegen der Kostbarkeit des Ausgangsmateriales nur sehr schwer zugänglich. Denn zur Darstellung des Diäthanolamins liess Knorr Aethylenoxyd auf Ammoniak einwirken. Dabei bilden sich die primäre, secundäre und tertiäre Alkoholbase neben einander, sodass von dem schon an und für sich sehr kostspieligen Aethylenoxyd ein erheblicher Theil zur Bildung von Nebenproducten verbraucht wird.

Wir haben deshalb nach einem leichter gangbaren Wege gesucht, um zum Morpholin zu gelangen, und wollen im Folgenden dasjenige Verfahren beschreiben, welches sich am besten bewährt hat²⁾. In Gemeinschaft mit Frhr. v. Droste-Huelshoff³⁾ hat der Eine von uns ein Verfahren zur glatten Darstellung secundärer Amine aus Sulfamiden und Halogenalkylen beschrieben. Nach diesem Verfahren brachten wir *p*-Toluolsulfamid mit Alkali und Bromäthyl- β -naphthyläther zur Reaction. Dabei bildet sich glatt die *p*-Toluolsulfverbindung des Diäthanolamin-di- β -naphthyläthers: $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$, und diese wird durch Mineralsäuren quantitativ in Toluol, Schwefelsäure, β -Naphthol und Morpholin gespalten.

Die Anwendung des Bromäthyl- β -naphthyläthers empfiehlt sich vor anderen Bromäthyläthern deshalb, weil diese Verbindung besonders leicht rein dargestellt werden kann. Sie ist von Koelle⁴⁾ durch Einwirkung von Aethylenbromid auf β -Naphtholnatrium, neben dem Di- β -Naphthylglykoläther, erhalten worden. Wenn man auf 1 Mol. des Naphtholsalzes 2 Mol. Aethylenbromid in Anwendung bringt, so gewinnt man den Bromäthyl- β -naphthyläther in einer Ausbeute bis zu 80 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2084 [1899] u. 30, 909 u. 915 [1897]. Ann. d. Chem. 301, 1 [1898]. D. R. P. 95854 [1897].

²⁾ Vergl. D. R. P. 119785 u. 120047 [1900].

³⁾ Diese Berichte 31, 3261 [1898]. ⁴⁾ Diese Berichte 13, 1953 [1880].

p-Toluolsulfo-di- β -naphtoxy-äthylamid.

p-Toluolsulfamid (1 Mol.) wird mit Bromäthyl- β -naphtyläther (2 Mol.) und zunächst der einem Mol. entsprechenden Menge alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler bis zum Eintritt nahezu neutraler Reaction gekocht, dann werden noch zwei Drittheile der zuerst angewandten Laugenmenge hinzugefügt und, nachdem diese verbraucht ist, der Rest der zu 2 Mol.-Gew. noch fehlenden Menge alkoholischen Kalis hinzugegeben. Wenn nach weiterem Kochen die Reaction wiederum neutral geworden ist, dampft man den Alkohol ohne Rücksicht auf die ausgeschiedene, feste Masse ab und digerirt den Rückstand mit Wasser, dem man zur Lösung etwa noch vorhandenen *p*-Toluolsulfamids etwas Natronlauge zufügt. Der feste Rückstand besteht im Wesentlichen aus *p*-Toluolsulfo-di- β -naphtoxyäthylamid und ist zur Weiterverarbeitung hinreichend rein. Diese Verbindung ist in Alkohol schwer, in Benzol und Eisessig in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. Aus heissem Eisessig umkrystallisirt, schmilzt sie bei 130°.

0.2403 g Sbst.: 0.6451 CO₂, 0.1284 g H₂O.

C₃₁H₂₉O₄NS. Ber. C 72.8, H 5.7.

Gef. » 73.2, » 5.9.

Morpholin.

Die Spaltung der im Vorstehenden beschriebenen Verbindung durch Mineralsäuren erfolgt erst bei 170—180°. Man kann die Verbindung entweder mit der fünffachen Menge 25-procentiger Salzsäure 5—6 Stunden im geschlossenen Rohr erhitzen oder auch mit 70-procentiger Schwefelsäure im offenen Gefäss kochen. In beiden Fällen erfolgt die Bildung des Morpholins völlig glatt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen Naphtol abfiltrirt, alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat kann dann in bekannter Weise weiter verarbeitet werden.

Der sehr eingehenden Beschreibung dieser Base durch ihren Entdecker haben wir nichts hinzuzufügen. Wohl aber wollen wir diese Gelegenheit benutzen, eine irrthümliche Angabe über die Einwirkung von Ammoniak auf den Bromäthylphenyläther zu berichtigen. Diese Reaction ist von Weddige¹⁾ studirt worden. Dieser giebt an, dass sie ausschliesslich, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Ammoniak, zur secundären Base, dem Iminoäthylphenyläther: NH(CH₂.CH₂.O.C₆H₅)₂ führt. Wir glaubten daher, in dieser Verbindung ein besonders leicht zugängliches Ausgangsmaterial zur Morpholindarstellung zu finden. Der Versuch zeigte uns aber, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromäthylphenyläther die primäre Base in reichlicher, ja in überwiegender

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 24, 242 [1881].

Menge entsteht. Die Angabe Weddige's erklärt sich dadurch, dass das Bromhydrat der secundären Base in Wasser sehr schwer, das der primären hingegen leicht löslich ist. Dadurch war das Letztere der Beobachtung des genannten Autors entgangen. Vermöge der verschiedenen Löslichkeit konnten wir die Salze leicht trennen. Dasjenige der primären Base schmilzt bei 192—193°.

0.2817 g Sbst.: 0.2447 g AgBr.

$C_6H_{11}ON$. Ber. Br 36.7. Gef. Br 36.8.

Das aus dem Salz abgeschiedene Phenoxäthylamin erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit der auf anderem Wege von Schmidt¹⁾ und Schreiber²⁾ dargestellten Verbindung.

182. Edmund O. von Lippmann: Ueber ein Vorkommen von Chinasäure.

(Eingegangen am 26. April 1901.)

Bei Gelegenheit von Versuchen, Blätter und Köpfe von Zuckerrüben bei mässiger Wärme zu trocknen (Versuchen, die übrigens, der ungeeigneten Beschaffenheit der provisorischen Vorrichtungen halber, ergebnisslos waren), wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass zuweilen, bei Unterbrechungen der Operationen, in dem ziemlich langen und hohen Canale des Calcinirofens, durch den die Dünste in den Kamin abzogen, ein ganz eigenthümlicher, sehr unangenehmer, stechender Geruch aufträte, der mich sogleich entschieden an Chinon erinnerte. Auf mein Ersuchen, diesem Vorkommnisse einige Aufmerksamkeit zuzuwenden, wurde mir später mitgetheilt, man habe den Geruch noch einige Male, aber ohne jede erkennbare Regelmässigkeit wahrgenommen; zugleich erhielt ich eine Glasbüchse zugesandt, gefüllt mit einer weichlichen grauen Masse, die sich als Belag an den kälteren Stellen des Canals abgesetzt hatte und in der That den Geruch in auffälliger Weise erkennen liess.

Versuche, durch Behandeln mit Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln Chinon aus ihr auszuziehen, blieben ohne Erfolg; es wurden aus der ätherischen Lösung nur einige, allerdings scharf nach Chinon riechende Tropfen gewonnen, die aber syrupös blieben und sich beim Stehen dunkel färbten. Dagegen enthielten die alkoholischen Auszüge, neben harzigen schmierigen Stoffen, die beim Verdünnen mit Wasser ausfielen, eine in Wasser und sogar in kaltem Wasser leicht lösliche Substanz von beträchtlichem Krystallisations-Vermögen und

¹⁾ Diese Berichte 22, 3256 [1889]. ²⁾ Diese Berichte 24, 189 [1891].

dieses gestattet, trotz der mannigfaltigen Verunreinigungen und der geringen Menge des Rohstoffes, die Abscheidung einer kleinen Fraction des Körpers in reinem Zustande.

Aus heissem Alkohol krystallisirt, bildete er schöne, weisse, Salmiak-ähnliche Krystalle vom Schmp. 200° , deren Analyse zur Formel $C_7H_{10}O_5$ führte (gef. 48.17 pCt. C, 5.82 pCt. H, 48.01 pCt. O; ber. 48.27 pCt. C, 5.75 pCt. H, 45.98 pCt. O), und die sich in Wasser und Alkohol leicht zu einer neutral reagirenden und optisch inactiven Flüssigkeit lösten. Das Drehungsvermögen wurde untersucht, weil es nabelag, im ersten Augenblicke an einen, dem Péligot'schen Saccharin analogen Körper zu denken, umso mehr als, wie beim Saccharin, das Kochen mit Alkalien oder mit Kalkhydrat die Entstehung einer Säure bezw. eines Salzes bewirkte. Jedoch bestätigte sich diese erste Vermuthung nicht, vielmehr führte das Auftreten starken Chinongeruches bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, im Verbande mit dem ganzen übrigen Verhalten des Körpers, zu der richtigen Auffassung, dass in ihm das von Hesse ¹⁾ durch Erhitzen der Chinasäure auf $220-250^{\circ}$ dargestellte Chinid vorliege. Die Eigenschaften, die für dieses Anhydrid der Chinasäure angegeben werden, stimmen bestens mit denen der isolirten Substanz überein; auch lieferte diese, beim Kochen mit Kalkhydrat, das von Eykman ²⁾ beschriebene Calciumsalz der optisch-inactiven Chinasäure, das in feinen Nadeln krystallisirt, die lufttrocken die Zusammensetzung $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 4H_2O$ besitzen (gef. 8.14 pCt. Ca, 14.61 pCt. H_2O ; ber. 8.10 pCt. Ca, 14.57 pCt. H_2O), und bei der Zersetzung die krystallisirte optisch-inactive Chinasäure entstehen lässt. Die *l*-Chinasäure kann übrigens in ihre optisch-activen Componenten gespalten werden und zwar mittelst Chinin oder Brucin, sowie durch die Vegetation gewisser Mikroorganismen, die zuweilen beim Stehen der Lösungen binnen kurzem zu lebhafter Entwicklung gelangen; Hr. H. Siber, der diese Versuche ausführte, erhielt hierbei eine der längstbekanntesten *l*-Chinasäure in jeder Hinsicht analoge *d*-Chinasäure, die farblose luftbeständige Prismen vom Schmp. 164° bildete, sich leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol und sehr schwer in Aether löste, für $c=10$ die Drehung $[\alpha]_D^{20} = +44^{\circ}$ in wässriger Lösung zeigte, bei der Oxydation viel Chinon ergab und ein charakteristisches, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches, in glänzenden grünen Kryställchen anschliessendes Kupfersalz lieferte, das wasserfrei der Formel $C_7H_{10}CuO_6$ entsprach (gef. 33.02 pCt. C, 4.04 pCt. H, 25.15 pCt. Cu, 37.79 pCt. O; ber. 33.12 pCt. C, 3.94 pCt. H, 25.09 pCt. Cu, 37.85 pCt. O), also völlig dem von Liebig ³⁾ beschriebenen Salze der *l*-Chinasäure gleicht. Eine weitere Untersuchung dieser Verhältnisse lag je-

¹⁾ Ann. d. Chem. 110, 335.

²⁾ Diese Berichte 24, 1297 [1891].

³⁾ Ann. d. Chem. 6, 517.

doch ausserhalb des Rahmens der Arbeit und bleibt besser wohl den auf diesem Specialgebiete planvoll thätigen Fachgenossen überlassen.

Die Frage nach der Quelle des Chinons bezw. Chinids konnte, da die Trockenversuche inzwischen eingestellt und weitere Substanzmengen nicht zu beschaffen waren, nicht weiter verfolgt werden. Zunächst liegt natürlich die Voraussetzung nahe, dass die Rübenblätter, wie so mannigfaltige, andere, vegetabilische Gebilde, unter Umständen Chinasäure enthalten mögen; bisher war diese jedoch durch den Versuch noch nicht ganz sicher zu bestätigen¹⁾, und selbst wenn Chinasäure bestimmt und regelmässig nachgewiesen wäre, bliebe doch die Entstehung des Chinids noch unaufgeklärt, und es müsste namentlich erst geprüft werden, ob und unter welchen Bedingungen die Säure oder ihr Anhydrid etwa unzersetzt sublimirbar oder mit den Dämpfen anderer Stoffe gemeinsam flüchtig ist?

Insolange hierüber nicht weitere Aufschlüsse vorliegen, zu deren Gewinnung vielleicht die neuestens Verbreitung findenden industriellen Trockenverfahren für Rüben-Blätter und -Köpfe führen, bleibt daher die Möglichkeit bestehen, dass doch eine sonstige, directe oder indirecte Muttersubstanz des Chinids in Betracht zu ziehen sei, und in dieser Hinsicht möchte ich einer Beobachtung Erwähnung thun, die an sich allerdings sehr unvollständig blieb, vielleicht aber Anderen Anreiz zu Arbeiten in gleicher Richtung giebt, auf die ich selbst vorerst nicht zurückkommen kann. Einer Anregung Scheibler's folgend, wurden nämlich vor Längerem Versuche angestellt, Inosit, dessen Vorhandensein in Rübensäften ihm möglich schien, in Entzuckerungs-Laugen nachzuweisen; trotz vielfach abgeänderter Behandlungsweisen, unter denen fractionirte Fällungen mit verschiedenen Mitteln und in verschiedenen Lösungen, Vergührungen, Extraktionen, Dialysen u. s. w. die Hauptrolle spielten, gelang es nicht, Inosit aufzufinden; dagegen wurde in einem methylalkoholischen Auszuge ein krystallisirbarer Körper beobachtet, der durch Zusatz methylalkoholischer Barytlösung, oder alkoholischen ammoniakalischen Bleiessigs fällbar war und, aus dem gut ausgewaschenen Niederschlage in Freiheit gesetzt und durch Osmosepapier dialysirt, mit grösster Leichtigkeit krystallisirte. Die geringe Menge

¹⁾ Von den, nach der bekannten Zwenger-Siebert'schen Methode angestellten Versuchen zur Isolirung von Chinasäure aus dem Trockengut, führte nur ein einziger zur Gewinnung einer kleinen Menge eines Calciumsalzes, das in glänzenden, an der Luft rasch verwitternden Prismen krystallisirte, leicht in heissem Wasser und kaum in Alkohol löslich war und 6.75 pCt. Ca, sowie 30.04 pCt. H₂O enthielt (ber. für [C₇H₁₁O₆]₂ · Ca + 10 H₂O: 6.64 pCt. Ca und 29.90 pCt. H₂O), also wahrscheinlich als Calciumsalz der Chinasäure anzusprechen ist; ob diese schon in den frischen Rübenblättern enthalten war oder etwa aus einer anderen Verbindung erst beim Trocknen unter bestimmten Umständen entstand, lässt sich nicht beurtheilen.

der Substanz ermöglichte nur eine Analyse, die zur Formel $C_6H_{12}O_4$ führte (gef. 48.57 pCt. C, 8.22 pCt. H, 43.21 pCt. O; ber. 48.65 pCt. C, 8.11 pCt. H, 43.24 pCt. O); der Körper bildete schöne farblose Prismen, die bei 224° schmolzen und in kleiner Menge unzersetzt sublimierten, war in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich, zeigte geringe (quantitativ aus Mangel an Material nicht mehr näher bestimmte) Rechtsdrehung, wurde von kochenden Alkalien nicht angegriffen, reducirte Fehling'sche Lösung nicht und gab bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure viel Chinon; die weisse, körnig-krySTALLINISCHE Baryumverbindung enthielt 60.94 pCt. BaO, was der Formel $2(C_6H_{12}O_4) \cdot 3 BaO$ entspricht (ber. 60.85 pCt.); die kleine Menge der Bleiverbindung genügte zur Anstellung einer Analyse nicht. Soweit nun diese, gleichfalls von Hrn. H. Siber ausgeführten Bestimmungen einen Schluss zu ziehen gestatten, möchte ich der Vermuthung Ausdruck geben, dass dem Körper $C_6H_{12}O_4$ die Constitution $C_6H_6(OH)_4(H)_2$ zukommt, d. h. dass er das bisher fehlende Mittelglied zwischen Phloroglucit und Quercit darstelle; man kann ihm demnach, in Analogie mit diesen Verbindungen, bis auf Weiteres als »Betit« (von Beta = Rübe) bezeichnen. Von einer Substanz $C_6H_6(OH)_4$ sind offenbar mehrere Formen möglich; nähere Ermittlungen hierüber, sowie über die Beziehung zwischen dem vermutheten Betit und der Chinasäure, die als seine Carbonsäure aufgefasst werden kann, seien den auf diesem Specialgebiete bewanderten Forschern anheimgestellt.

183. E. Vongerichten: Ueber Morphidin.

(Eingegangen am 22. April 1901.)

Als »Morphidin« wurde vor Kurzem¹⁾ die ölige Base bezeichnet, die neben Phenanthren bei der Destillation des Morphins mit Zinkstaub erhalten wird. Führt man die Destillation richtig aus, d. h. unter Vorlage einer genügenden Schicht Zinkstaub-Bimsstein und unter sehr langsam fortschreitendem Erhitzen bei Anwendung von etwa je 5 g Morphin, so lässt sich die Bildung der früher²⁾ erhaltenen Körper, Aminbasen, pyridinartig riechender Basen, Pyrrol und dergl., die als Producte der trocknen Destillation anzusehen sein dürften, mit Ausnahme der Aminbasen vermeiden, man erhält ein hellbraun gefärbtes, bald krySTALLINISCH erstarrendes Destillat. Vorgelegte verdünnte Salzsäure erhält gelbe Farbe und grüne Fluorescenz. Natronlauge fällt daraus etwas Morphidin. Die Menge des Destillats beträgt etwa 5 pCt. des angewandten Morphins und gegen 8–10 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 34, 767 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. 210, 397 [1881].

des Destillats sind Morphidin. Bezüglich der allgemeinen Eigenschaften dieses Körpers verweise ich auf die früheren Angaben.¹⁾ Das eingehendere Studium des Morphidins, soweit es mir bei der geringen Ausbeute möglich war, hat nun ergeben, dass das bisher für einheitlich gehaltene Product aus zwei verschiedenen Basen besteht.

Das in gleicher Weise wie das kürzlich beschriebene Thebenidin²⁾ gewonnene basische Oel wurde wie folgt gereinigt. Ueberführung in das Quecksilberdoppelsalz gab eine braune ölige Fällung. Die daraus regenerirte Base wurde in das Pikrat (flockige gelbgrüne Masse) übergeführt, dieses mit Ammoniak zerlegt und die zurückgewonnene Base in Eisessig mit Chromsäure gekocht. Verdünnen mit Wasser gab orangerothe Flocken des Chromats. Die Aetherlösung der daraus erhaltenen Base fluorescirte blau. Sie hinterliess beim Verdunsten eine schwach gelb gefärbte, ölige Base, deren Salzlösungen hellgelb gefärbt sind mit stark grüner Fluorescenz. Die Annahme, dass nunmehr ein reiner einheitlicher Körper vorliege, erwies sich als irrig. Erwärmt man dieses Morphidin mit Jodmethyl auf dem Wasserbade, so scheidet sich ziemlich rasch Jodmethylat in gelben Massen ab. Es löst sich in der Wärme in Wasser mit gelber Farbe und derselben stark grünen Fluorescenz wie das Thebenidinjodmethylat und giebt auch wie dieses mit Natronlauge ein in Wasser unlösliches, in Aether leicht lösliches Hydroxyd. Das Platinsalz des Chlorids, neben Schwefelsäure getrocknet, ergab:

0.028 g Sbst.: 0.006 Pt. — 0.0305 g Sbst.: 0.0065 Pt.

$(C_{17}H_{16}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.26. Gef. Pt 21.43, 21.33.

Die Menge des aus dem Jodmethylat des Morphidins mit Natronlauge abgeschiedenen Hydroxyds betrug aber nur ungefähr ein Drittel der zu erwartenden Ausbeute; so musste also in der vom wasserunlöslichen Hydroxyd befreiten alkalischen Lösung noch eine Ammoniumbase enthalten sein. In der That gab Zusatz von Pikrinsäurelösung sofort ein in der Wärme lösliches, in Nadeln ausfallendes Pikrat einer Ammoniumbase, deren Salze also durch Alkalien auch in der Hitze nicht zerlegt werden. Das Pikrat wurde durch Salzsäure zerlegt; die Pikrinsäure ausgeäthert und aus der grünblau fluorescirenden Lösung das Platindoppelsalz als flockige gelbweisse Fällung erhalten.

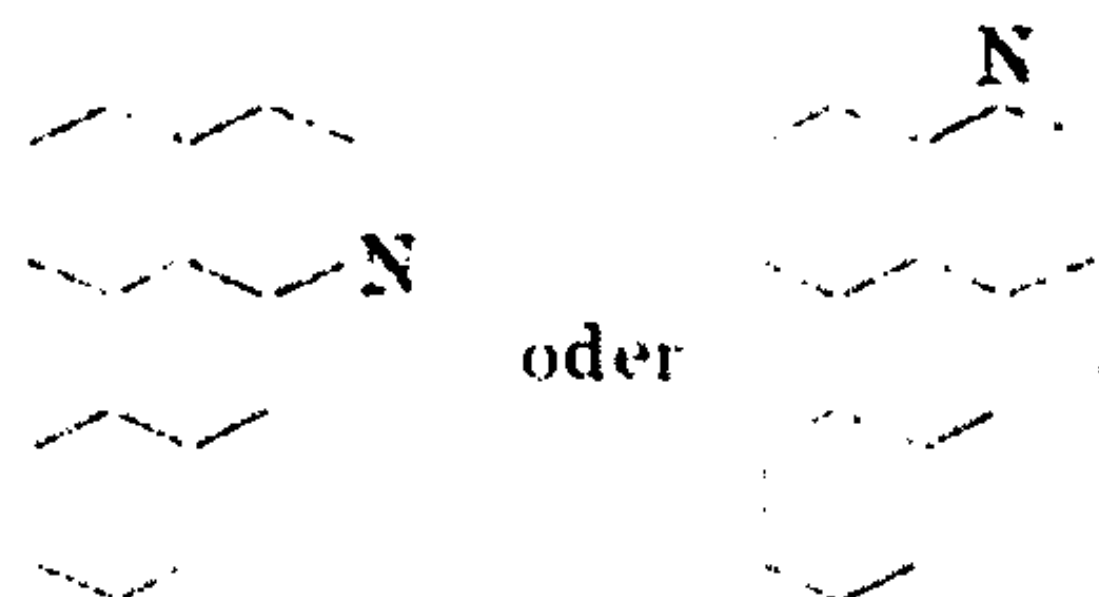
0.106 g Sbst.: 0.0245 g Pt.

$(C_{17}H_{14}NCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.86. Gef. Pt 23.11.

Die bisher als Morphidin bezeichnete Base ist also nicht einheitlich. Die beiden Componenten derselben zeigen, abgesehen von dem

¹⁾ Ann. d. Chem. 210, 397 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 34, 767 [1901].

Verhalten ihrer Jodmethylate gegen Natronlauge fast völlig gleiche Eigenschaften. Beide Basen sind tertiärer Natur, beständig gegen Oxydationsmittel wie Chromsäure in Eisessig und werden durch Zinn und Salzsäure leicht in secundäre Basen übergeführt; dagegen liefert die eine, nur in geringer Menge vorhandene Base ein Jodmethylat, das völlige Uebereinstimmung zeigt mit dem Verhalten der Jodmethylate des Acridins, der Phenanthridine und des Thebenidins¹⁾, während das Jodmethylat der anderen Base mehr die Eigenschaften gewisser Isochinoline und auch des Anthrachinolins zeigt, dessen Jodmethylat nach Graebe²⁾ ebenfalls kein wasserunlösliches Hydroxyd liefert. Die Molekulargrösse beider Basen differirt kaum wesentlich, und es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass sie mit Phenanthren in aller nächster Beziehung stehen. Während in der einen Base des Morphidins ein Homologes des Thebenidins vorzuliegen scheint, kann die Constitution der anderen Base nur einem der beiden folgenden Schema entsprechen:



Die beiden Basen entstehen sicherlich nicht secundär aus Bruchstücken des Morphins, die sich bei der Destillation mit Zinkstaub aus diesem abspalten; jedenfalls ist eine der Phenanthridinbildung³⁾ aus Benzylidenanilin entsprechende Entstehung derselben durchaus ausgeschlossen, da die zu ihrer Bildung angewandte Temperatur kaum dunkle Rothgluth erreicht³⁾. Aus diesem Grunde berührt die Bildung des Morphidins aus Morphin die Frage, ob das Morphin wirklich ein Oxazin ist oder, wie ich früher annahm, ein mit Phenanthren in Beziehung stehender Chinolin- oder Isochinolin-Körper.

Strassburg i. E., Privatlaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte 34, 767 [1901]. Ann. d. Chem. 266, 157 [1891].

²⁾ Ann. d. Chem. 201, 344 [1880].

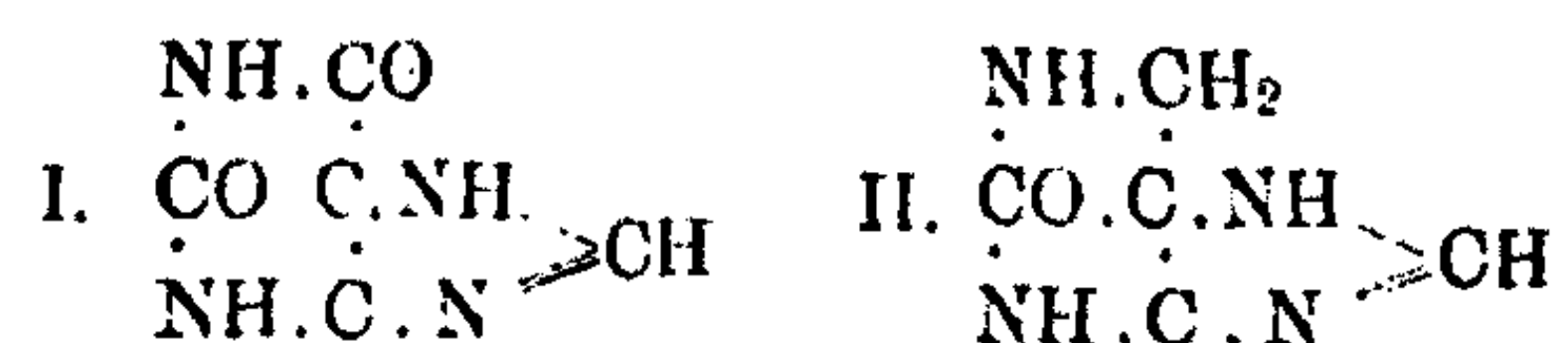
³⁾ Siehe Pietet und Ankersmit, Ann. d. Chem. 266, 146 [1891].

184. Julius Tafel und Benno Ach:
Elektrolytische Reduction des Xanthins.

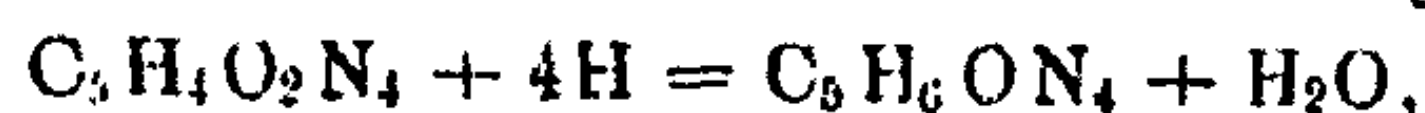
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 20. April 1901.)

(Gleichwie die methylyrten Xanthine, das 3-Methylxanthin¹⁾, Heteroxanthin¹⁾, Theobromin²⁾ und Caffein³⁾ lässt sich auch das Xanthin (I) selbst in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Bleikathoden elektrolytisch reduciren.



Unter solchen Umständen erhält man als einziges krystallisirtes Product in reichlicher Menge (bis zu 70 pCt. der theoretisch möglichen) einen Körper der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_4$, welchen wir Desoxyxanthin nennen und welcher nach der Gleichung:



also ganz analog der Entstehung der Desoxyproducte aus den oben genannten Methylxanthinen, sich bildet.

Das Desoxyxanthin steht in seinen Eigenschaften im gleichen Verhältniss zum Xanthin selbst wie die bisher bekannten methylyrten Desoxyxanthine zu ihren Stammsubstanzen. Es ist wesentlich leichter löslich in Wasser als Xanthin und weit stärker basisch als dasselbe, sodass es mit Säuren krystallisirte Salze bildet. Zugleich hat es aber saure Eigenschaften, wie sie sich auch beim 3-Methyl-desoxyxanthin, nicht aber beim 7-Methyl-derivat, zeigten; andererseits stimmt das Desoxyxanthin mit seinem 7-Methyl-derivat überein in der grossen Unbeständigkeit gegen warme Mineralsäuren.

Nach diesen Analogien im allgemeinen Verhalten zwischen dem Desoxyxanthin und den methylyrten Körpern kann es kaum zweifelhaft erscheinen, dass es als 2-Oxy-1.6-dihydropurin (II) anzusprechen sei, da speciell für das Desoxyheteroxanthin (l. c.) die Auffassung als 7-Methyl-2-oxy-1.6-dihydropurin nachgewiesen ist.

Nach den bei den methylyrten Desoxyxanthinen gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass man vom Desoxyxanthin selbst durch Oxydation zum 2-Oxypurin werde gelangen können, und tatsächlich konnte aus ihm eine Silbernitratverbindung hergestellt werden, welche auch aus dem 2-Oxypurin erhalten wird, aber die Reindarstellung des 2-Oxypurins aus den Oxydationsproducten des Körpers

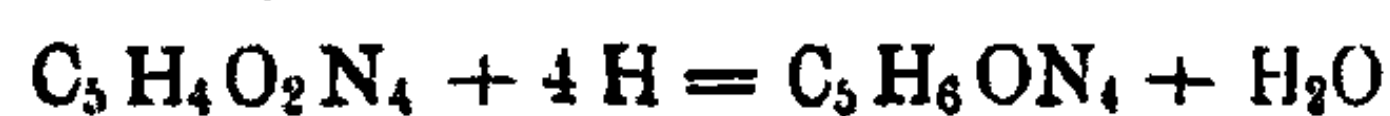
¹⁾ Diese Berichte 33, 3369 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 32, 3194 [1899].

³⁾ Diese Berichte 32, 68 und 3206 [1899].

hat uns auf solche Schwierigkeiten geführt, dass wir die Reaction nicht weiter verfolgt haben, nachdem es uns gelungen war, das bisher unbekannte 2-Oxypurin aus dem 2-Aminopurin¹⁾ durch salpetrige Säure in bequemer Weise herzustellen.

Desoxyxanthin.

Das Xanthin lässt sich nur in 75procentiger Schwefelsäure reduciren, weil sich das Präparat in einer verdünnteren Schwefelsäure wohl auflöst, aber beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Andererseits ist es nothwendig, die Reduction bei ganz niedriger Temperatur durchzuführen, weil das Desoxyxanthin gegen warme Schwefelsäure ausserordentlich empfindlich ist. Wir haben daher die Temperatur nicht über 12° steigen lassen²⁾. Zwei Versuche im geschlossenen Apparat³⁾ unter Verwendung einer präparirten Bleikathode bei einer Anfangsconcentration von 100 g im Liter, 120 Ampère Stromconcentration und einer Kathode von 10 qdm pro Liter, von denen der eine mit 2 g, der andere mit 5 g Substanz ausgeführt war, hatten sehr nahe das gleiche Ergebniss, nämlich eine anfängliche Stromausbeute von ungefähr 43 pCt., eine Versuchsdauer von 4 Stdn. und einen Wasserstoffverbrauch auf 10 g Substanz von 2768 und 2945 ccm, während die Gleichung



2938 ccm verlangt.

Wird die Reductionsflüssigkeit in ähnlicher Weise verarbeitet wie dies für die Gewinnung von Puron aus Harnsäure⁴⁾ beschrieben worden ist, so ist eine starke Färbung der anfangs farblosen Lösung, auch wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet, nicht auszuschliessen, und die resultirende Krystallmasse lässt sich nur unter grossen Verlusten farblos erhalten. Es ist daher vortheilhafter, die in ein Gemenge von Eis und Wasser eingegossene Reductionsflüssigkeit direct unter guter Kühlung mit concentrirtem Ammoniak zu neutralisiren, wobei das Desoxyxanthin zum grössten Theil in fast farblosen Nadelchen ausfällt. Sie wurden aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt und farblos erhalten. Sie haben die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und verlieren ihr Krystallwasser bei 107°.

¹⁾ Vergl. die nachfolgende Abhandlung.

²⁾ Bei Versuchen mit grösseren Mengen wurden Kathode und Anode durch fliessende Salzlösung von - 5° gekühlt.

³⁾ Vergl. diese Berichte 33, 2216 [1900].

⁴⁾ Vergl. diese Berichte 34, 266 [1901].

0.4923 g Sbst. (zwischen Papier getrocknet): 0.0580 g H₂O. — 0.4966 g Sbst. (zwischen Papier getrocknet): 0.0581 g H₂O.

C₅H₆ON₁ + H₂O. Ber. H₂O 11.54. Gef. H₂O 11.78, 11.69.

0.1653 g Sbst. (bei 107° getrocknet): 0.2635 g CO₂. 0.0651 g H₂O. — 0.075 g Sbst. (bei 107° getrocknet): 26.6 ccm N (17°, 752 mm).

C₅H₆ON₁. Ber. C 43.47, H 4.35, N 40.58.

Gef. » 43.47, » 4.37, » 40.71.

Das wasserfreie Desoxyxanthin färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen über 250° allmählich braun und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. In Alkohol ist es nur sehr schwer löslich (bei Siedehitze etwa in 245 Theilen).

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt der Körper gegen Wasser. Er löst sich in 7—10 Theilen kochenden Wassers auf. Die abgekühlte Lösung zeigt grosse Neigung zur Uebersättigung. Wird sie nach dem Erkalten durch Reiben mit dem Glasstab zur Krystallisation angeregt, so fällt ein körniges Krystallpulver (zumeist Würfel mit abgestumpften Kanten) nieder, welches aus wasserfreiem Desoxyxanthin besteht.

0.1166 g Sbst.: 40.6 ccm N (18°, 757 mm)

C₅H₆ON₁. Ber. N 40.58. Gef. N 40.04.

Wird aber dieses Krystallpulver mit Wasser bei 25° stehen gelassen, so geht es innerhalb einiger Tage in nadelförmige Kryställchen über, d. h. das Desoxyxanthin nimmt langsam Krystallwasser auf. Rascher erreicht man den gleichen Effect, wenn man beim Umkrystallisiren des wasserfreien Desoxyxanthins aus kochendem Wasser etwas Ammoniak zufügt, oder wenn der Körper in verdünnten Mineralsäuren oder in Alkali gelöst und durch Ammoniak oder Kohlensäure wieder gefällt wird. Es krystallisiren dann feine, meist sternförmig oder büschelförmig zusammengelagerte Nadelchen.

Die wässrige Lösung des Desoxyxanthins liefert mit Quecksilberchlorid einen amorphen, weissen, flockigen Niederschlag, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure. Aus letzterer Lösung fallen nach einiger Zeit zu Drusen vereinigte Nadeln nieder. Silbernitrat erzeugt in sehr verdünnter Lösung einen sehr fein krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen bräunt. Wird nach kurzem Kochen mit überschüssigem Silbernitrat concentrirte Salpetersäure tropfenweise zugesetzt, bis der braune Niederschlag sich aufgelöst hat, so beginnt sehr rasch aus der schwach gelblich gefärbten, Gas entwickelnden Flüssigkeit ein krystallinischer, fast farbloser Niederschlag (mikroskopische, sternförmig gruppirte Nadelchen) sich abzuscheiden, welcher sich auch beim Kochen nicht mehr auflöst. Wenn die ursprüngliche Desoxyxanthin-Lösung concentrirter ist, tritt auf Zusatz von Salpetersäure nicht mehr völlige Lösung ein, sondern es bleibt ein mehr oder we-

niger gelb gefärbter, in diesem Falle dann nicht deutlich krystallinischer Körper, zurück. Das Desoxyxanthin verhält sich also in dieser Beziehung ganz ähnlich dem Desoxyheteroxanthin¹⁾. Die ausfallende Silberverbindung gehört wohl dem 2-Oxypurin an. In der That lässt sich eine Silberverbindung des Letzteren²⁾ in ganz ähnlichen, sternförmig vereinigten Nadelchen erhalten, wenn man das 2-Oxypurin in viel heisser 50-procentiger Salpetersäure löst und dann eine heisse Lösung von Silbernitrat zugeibt. — Phosphorwolframsäure erzeugt langsam einen farblosen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop sich als aus erstarrten Tröpfchen gebildet erweist. Er löst sich beim Erwärmen leicht auf und kommt beim Erkalten in derselben Form wieder heraus. Zusatz von Salpetersäure vermehrt den Niederschlag beträchtlich und färbt ihn röthlich. Beim Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure tritt unter Gasentwicklung Lösung ein, und beim Erkalten scheidet sich wieder ein farbloser Niederschlag ab. — Phosphormolybdänsäure: flockiger, nicht krystallinischer, gelber Niederschlag, der beim Erwärmen sich grün färbt. — Kupfersulfat erzeugt bei vorsichtigem Zusatz einen schwach gefärbten, gelatinösen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst. Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich ein schmutzig gelber bis brauner Niederschlag aus.

Basicität und Acidität des Desoxyxanthins. — Die wässrige Lösung des Desoxyxanthins zeigt auf Lakmus eine eben noch erkennbare, alkalische Reaction. Es löst sich dementsprechend in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure leicht unter Bildung von Salzen und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak in krystallwasserhaltigem Zustand wieder gefällt. Schon bei gelindem Erwärmen beginnt aber in einer solcher Lösung kräftige Kohlensäure-Entwicklung, also tiefgreifende Zersetzung. Das gleiche Verhalten zeigt das Desoxyheteroxanthin (7-Methyldesoxyxanthin)³⁾, während die sauren Lösungen von 3-Methyldesoxyxanthin und Desoxytheobromin wärmebeständig sind. Die Producte jener Zersetzung wurden bisher nicht näher untersucht.

Das Desoxyxanthin hat auch schwach saure Eigenschaften. Es löst sich sowohl in Natronlauge und Barytwasser als in überschüssiger Sodalösung, wird aber durch überschüssige Kohlensäure wieder ausgefällt; dabei krystallisirt es wieder in Nadelchen, während beim Ansäuern mit Essigsäure eine gelatinöse Masse erhalten wird. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft rasch dunkel, scheinen jedoch gegen Wärme recht beständig zu sein.

¹⁾ Diese Berichte 38, 3375 [1900]. ²⁾ Vergl. die nachfolgende Abhandlung.

³⁾ Diese Berichte 38, 3369 [1900].

Desoxyxanthinsulfat fällt in feinen, farblosen Nadelchen aus, wenn der Körper in verdünnter Schwefelsäure gelöst und Alkohol zugegeben wird.

Desoxyxanthinnitrat fällt auch aus ziemlich verdünnter, wässriger Lösung des Desoxyxanthins auf Zusatz von reiner Salpetersäure als schweres körniges Krystallpulver aus, welches sich in diesem Fall unter dem Mikroskop als aus kurzen, hübsch ausgebildeten, vielfach verwachsenen Prismen mit schiefen Endflächen bestehend erweist, während es, aus concentrirten Lösungen gefällt, keine deutlich ausgebildeten Formen zeigt. Das Salz kann bei Gegenwart überschüssiger Salpetersäure durch vorsichtiges Erwärmen gelöst und umkrystallisirt werden, doch tritt dabei leicht Gasentwicklung und Zersetzung ein, wonach dann beim Erkalten nichts mehr krystallisirt.

Desoxyxanthinpicrat fällt in feinen, gelben, krystallwasserfreien Nadelchen aus, wenn man die warme Desoxyxanthinlösung mit warmer überschüssiger Pikrinsäurelösung versetzt.

0.1125 g Sbst.: 27.2 ccm (27°, 752 mm).

$C_8H_6ON_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 26.70. Gef. N 26.40.

Das Salz löst sich erst in etwa 160 Theilen kochenden Wassers auf, scheint sich dabei aber zum Theil zu zersetzen, sodass es beim Erkalten nicht mehr gut krystallisirt.

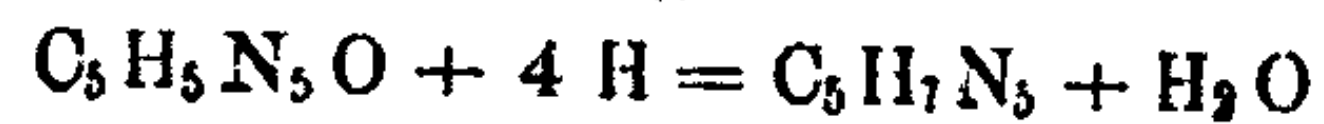
Verhalten des Desoxyxanthins gegen Oxydationsmittel. — Eine wässrige Lösung des Desoxyxanthins entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort und scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte Silber ab. Eine Lösung in 20 Theilen Eisessig, welche sich durch Verreiben in der Kälte herstellen lässt, nimmt Bleisuperoxyd unter deutlicher Erwärmung auf, und scheidet dabei eine schmutzig braune, amorphe Substanz ab. Brom wird von der gleichen Lösung sofort gebunden ohne dass ein Niederschlag entsteht. Aether fällt dann einen harzigen, bromhaltigen Körper.

185. Julius Tafel und Benno Ach:
Reductionsproducte aus Guanin.

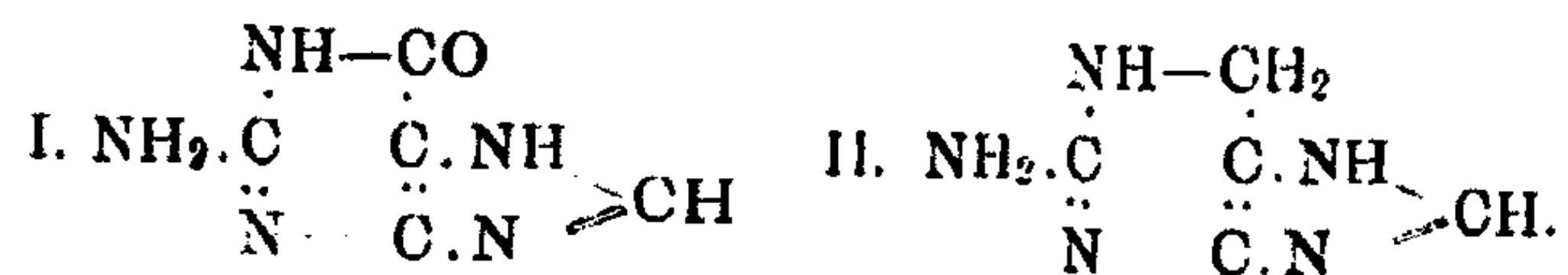
(Eingegangen am 20. April 1901.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

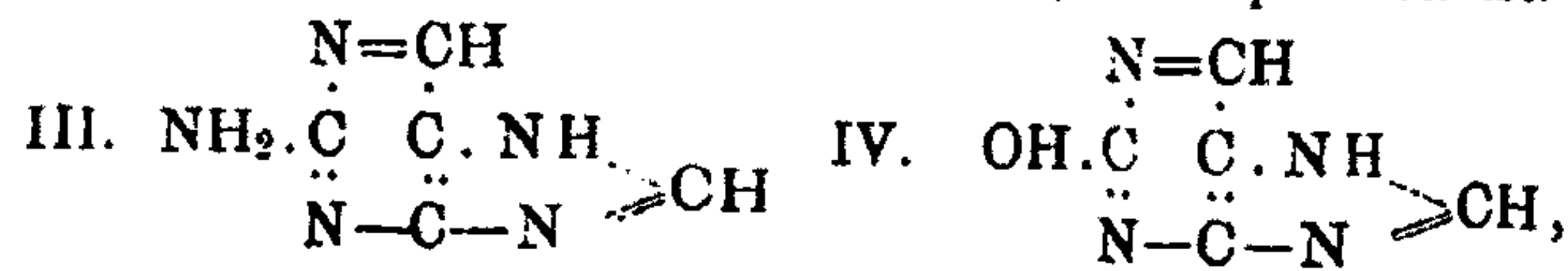
Analog dem Xanthin¹⁾ verbraucht auch das Guanin (I) bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung 4 Atome Wasserstoff und geht nach der Gleichung:



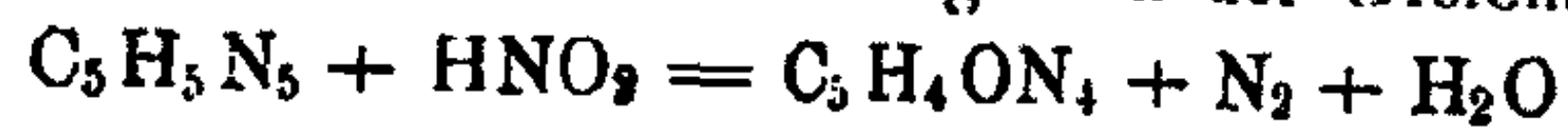
in eine sauerstofffreie Base $C_5H_7N_5$ über, welche wir Desoxyguanin nennen und welcher kaum eine andere²⁾ Formel als II zugeschrieben werden kann.



Das Desoxyguanin ist ungleich leichter löslich in Wasser als das Guanin, es ist eine starke, alkalisch reagirende, aus der Luft Kohlensäure anziehende Base, welche neutral reagirende Salze mit 1 Aequivalent und sauer reagirende mit 2 Aequivalenten Mineralsäure bildet. Im Gegensatz zum Desoxyxanthin sind die mineralischen Lösungen des Desoxyguanins gegen Wärme sehr beständig; dagegen theilt diese Base mit dem Desoxyxanthin die grosse Oxydirbarkeit, und analog dem Uebergang der methylyrten Desoxyxanthine in methylyrte 2-Oxypurine³⁾ lässt sich die Oxydation des Desoxyguanins so leiten, dass nur zwei Wasserstoffatome aus dem Molekül abgespalten werden und ein Isomeres des Adenins, $C_5H_5N_5$, entsteht, welches zweifellos als das bisher unbekannte 2-Aminopurin (III) anzusprechen ist.



Das 2-Aminopurin bietet in seinem allgemeinen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Adenin; so lässt es sich durch Einwirkung von salpetriger Säure in saurer Lösung nach der Gleichung:



in ein Isomeres des Hypoxanthins, das bisher gleichfalls unbekanntes 2-Oxypurin (IV), überführen, welches seinerseits wieder ganz äh-

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.]

²⁾ Abgesehen von den gleichberechtigten tautomeren Formen, deren Aufzählung im Einzelfalle unterbleiben mag. Vgl. Emil Fischer, diese Berichte 30, 556 [1897].

³⁾ Diese Berichte 32, 3194 [1899]; 33, 3369 [1900].

liche allgemeine Eigenschaften zeigt wie das Hypoxanthin selbst. Sowohl das 2-Aminopurin, als das 2-Oxypurin lassen sich übrigens durch Krystallwassergehalt, Löslichkeit, das Erstere auch durch das Ausbleiben der von Kossel für das Adenin beschriebenen Farbenreaction bei Behandlung mit Zink und Salzsäure, leicht von den genannten Isomeren unterscheiden. Ebenso zeigt das 2-Oxypurin in seinem Krystallwassergehalt eine prägnante Verschiedenheit von dem 8-Oxypurin, welches Emil Fischer und Lorenz Ach¹⁾ aus Oxydichlorpurin dargestellt haben.

Mit der in dieser Arbeit beschriebenen Herstellung des 2-Oxypurins sind nunmehr sämtliche, aus der Fischer'schen Purinformel konstruirbare Oxypurine bekannt, während von den Aminopurinen das 8-Amino-Derivat noch fehlt.

Desoxyguanin.

Das Guanin löst sich sowohl in 50- als in 60-procentiger Schwefelsäure beim Erwärmen in einer zur Reduction genügenden Menge auf, aber aus der 50-procentigen Säure scheidet sich beim Erkalten leicht Sulfat ab, was den Verlauf der Reduction empfindlich stört. Wir haben daher stets in 60-procentiger Säure gearbeitet. Fünf Versuche im geschlossenen Apparat²⁾ unter Verwendung einer präparirten Bleikathode bei einer Anfangsconcentration von 100 g im Liter, 60-procentiger Schwefelsäure, 120 Ampère Stromconcentration und einer Kathode von 10 qdm pro Liter, welche zum Theil mit 2 g, zum Theil mit 5 g Substanz ausgeführt waren, hatten bei Temperaturen zwischen 12° und 22° immer ungefähr dasselbe Ergebniss, nämlich eine anfängliche Stromausbeute von 65—70 pCt., eine Versuchsdauer von 2½ Stunden und einen Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz von 2810, 2920, 2890, 2815 und 2895 ccm, während sich für die Reaction:



2959 ccm berechnen.

Die Producte der Reduction sind hier sehr viel weniger empfindlich als beim Xanthin³⁾ und bei den Harnsäuren⁴⁾; immerhin war die Reinheit derselben, wenn bei höherer Temperatur reducirt wurde etwas beeinträchtigt.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Desoxyguanins wurde unter denselben Verhältnissen in einer becherförmigen Kathode unter Kühlung von Kathode und Anode mit Wasserleitungswasser reducirt, wobei die Temperatur auf 16—20° gehalten werden

¹⁾ Diese Berichte 30, 2213 (1897).

²⁾ Vergl. diese Berichte 33, 2216 (1900).

³⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 258 und 279 (1901).

konnte. Die farblose Reductionsflüssigkeit wurde mit etwa der doppelten Menge Wasser verdünnt und zur Entfernung des Haupttheils der freien Schwefelsäure zuerst etwa 12 Stunden in der Kälte, dann unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Baryumcarbonat digerirt, heiss vom Baryumcarbonat abgesaugt, mit Baryhydratlösung neutralisirt und wieder heiss filtrirt. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten direct gelblich gefärbte Krystalle von Desoxyguaninsulfat aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge, am besten im Vacuum, werden weitere Mengen dieses Salzes gewonnen. Die Gesammtausbeute desselben betrug etwa 75 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Die Darstellung der freien Base aus diesem Sulfat gelingt in Folge ihrer grossen Löslichkeit und der Zersetzlichkeit ihrer Lösung nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln. Wir haben das Sulfat zunächst in das Acetat (s. unten) übergeführt, dieses in 2 Theilen warmen Wassers suspendirt und dann die auf 1 Aequivalent berechnete Menge einer 20-procentigen warmen Natronlauge hinzugefügt. Von einigen ungelöst gebliebenen Kryställchen wurde rasch abfiltrirt, beim Erkalten erstarrt dann das Ganze zu einem Brei äusserst kleiner Nadelchen. Nach einigem Stehen wurde abgesaugt und sorgfältigst mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen. Beim Versuch, die Krystallmasse zwischen Papier an der Luft zu trocknen, färbte sich dieselbe stark braun. Sie nahm aber dann im Vacuum und bei 100° im Wasserstoffstrom nur unwesentlich an Gewicht ab, sodass also die Base wasserfrei krystallisirt. Eine andere Probe wurde direct zuerst kurze Zeit im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk und dann bei 110° in einem Strom reiner Wasserstoffs bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wobei sie sich nicht merklich färbte.

0.1679 g Sbst.: 0.2680 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.0784 g Sbst.: 34.7 ccm N (21.8°, 749.5 mm). — 0.0611 g Sbst.: 27.0 ccm N (21.2°, 746 mm).

C₅H₇N₅. Ber. C 43.80, H 5.11, N 51.10.

Gef. » 43.53, » 5.17, » 49.53, 49.43.

Der etwas zu geringe Stickstoffgehalt der Substanz ist zweifellos darauf zurückzuführen, dass sie während der oben beschriebenen Operationen etwas Kohlensäure aus der Luft angezogen hat. Immerhin scheinen uns diese Zahlen im Zusammenhalt mit den unten angeführten Analysen der Salze für die Zusammensetzung des Körpers beweisend zu sein.

Das Desoxyguanin bildet ein schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver, welches, im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, sich gegen 200° dunkler färbt und etwa bei 204° unter Gasentwicklung und totaler Zersetzung schmilzt. Die Base ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich, schwer dagegen in Alkohol. Die wässrige Lösung reagirt auf Curcuma stark alkalisch. Sie färbt eine Eisenchloridlösung

dunkelbraunroth, erzeugt in ihr aber keine Fällung; aus Kupfersulfatlösung fällt sie einen gelben, flockigen Niederschlag, der sich in Ammoniak auch beim Erwärmen nicht auflöst. Mit Salpetersäure liefert die nicht allzu verdünnte Lösung der Base sofort einen farblosen, aus spitzen kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag des Nitrats.

Salze des Desoxyguanins.

Das Desoxyguanin bildet 2 Reihen von Salzen mit 1 und 2 Äquivalenten Mineralsäuren. Die Ersteren reagieren auf Lakmus neutral, die Letzteren auf dieses, wie auf Methylorange, sauer.

Neutrales Desoxyguaninsulfat. Das Rohproduct der Reduction des Desoxyguanins (s. oben) wurde unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt und so in farblosen Krystallen erhalten. Das zwischen Papier getrocknete Salz enthält ein Molekül Krystallwasser und verliert dasselbe im Vacuum sehr langsam, rasch bei 100°.

0.5689 g Sbst. verloren bei 100° 0.0273 g. — 0.9967 g Sbst. verloren bei 107° 0.0463 g.

$(C_5H_7N_5)_2H_2 + SO_4H_2O$. Ber. H_2O 4.62. Gef. H_2O 4.80, 4.64.

0.2028 g Sbst.: 0.2882 g CO_2 , 0.0843 g H_2O . — 0.2095 g Sbst.: 0.2479 g CO_2 , 0.0858 g H_2O . — 0.1060 g Sbst.: 35.4 ccm N (19.5°, 749 mm). — 0.1401 g Sbst.: 0.0879 g $BaSO_4$.

$(C_5H_7N_5)_2H_2SO_4$. Ber. C 32.25, H 4.30, N 37.63, H_2SO_4 26.34.
Gef. » 32.03, 32.27, » 4.62, 4.55, » 37.73, » 26.38.

Das wasserfreie Sulfat färbt sich beim Erhitzen gegen 255° dunkel und schmilzt etwa bei 267° unter völliger Zersetzung zusammen. Das wasserhaltige Salz löst sich in 15–16 Theilen kochenden Wassers auf und krystallisirt beim Erkalten in gut ausgebildeten, meist etwas gelblich gefärbten Krystallkörnern. In heissem Alkohol ist das Salz fast unlöslich.

Saures Desoxyguaninsulfat. Das Salz krystallisirt, wenn das neutrale Sulfat in der berechneten Menge heisser verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, beim Erkalten in meist etwas gelblich gefärbten, wasserfreien Prismen aus.

0.2068 g Sbst.: 0.2028 g $BaSO_4$.

$C_5H_9N_5SO_4$. Ber. H_2SO_4 41.70. Gef. H_2SO_4 41.34.

Es löst sich in kaltem Wasser weit leichter auf als das neutrale Sulfat. Von kochendem Wasser sind nur etwa 3 Theile zur Lösung nöthig. Aus dieser Lösung krystallisirt es in langen prismatischen Nadeln. Aus der kaltgesättigten Lösung wird es durch Alkohol rasch als Krystallpulver ausgefällt. Noch leichter als in Wasser, ist das Salz in verdünnter Schwefelsäure löslich. Diese Lösung in überschüssiger Schwefelsäure bleibt, im Gegensatz zur schwefelsauren

Lösung des Desoxyxanthins, auch beim Kochen oder längeren Erhitzen im Wasserbade unverändert.

Neutrales Desoxyguanin-Hydrochlorat.

Dasselbe wurde aus dem Sulfat durch Umsetzung mit Chlorbaryum bereitet. Es krystallisirt aus wässriger Lösung ohne Krystallwasser.

0.2880 Sbst.: (zwischen Papier getrocknet) 0.2357 AgCl.

$C_5H_5N_3Cl$. Ber. HCl 21.04. Gef. HCl 21.11.

Das Salz löst sich in 1.4—1.5 Theilen kochenden Wassers. Bei 0° sind 16.9 Theile zur Lösung erforderlich. Aus der warmen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in farblosen, wohlausgebildeten, plattenförmigen Krystallen mit meist rautenförmigen Flächen. Rasch krystallisirt, erscheint das Salz unter dem Mikroskop in stark doppelbrechenden, an den spitzen Winkeln meist noch abgeschnittenen, rautenförmigen Blättchen mit einem bequem zu messenden spitzen Winkel von 73°. In heissem Alkohol ist das Salz äusserst schwer löslich.

Eine wässrige Lösung des Hydrochlorats liefert mit Quecksilberchlorid sofort einen flockigen, feinkrystallinischen Niederschlag, welcher sich in reinem Wasser auch in der Siedehitze nur sehr schwer auflöst. Kaliumcadmiumjodid giebt direct keinen Niederschlag, beim Stehen fallen aber wohlausgebildete, farblose Prismen in reichlicher Menge aus. Quecksilberkaliumjodid fällt sehr rasch dünne, grösstentheils büschelförmig vereinigte Nadelchen, die sich beim Erhitzen ziemlich leicht auflösen. Wismuthkaliumjodid bringt in der Hydrochloratlösung je nach der Menge des Reagens und der Concentration der Lösung verschiedene, nicht besonders charakteristische Erscheinungen hervor, sodass auf ihre nähere Beschreibung verzichtet werden kann. Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Nessler's Reagens erzeugen flockige Niederschläge. Kupferacetat liefert in der Kälte eine grüne Lösung, aus der sich beim Erwärmen ein rostfarbener, schleimiger Niederschlag abscheidet. Kupfersulfat giebt schon bei einigem Stehen in der Kälte eine gelbliche, flockige Fällung. Kaliumpermanganatlösung und Bromwasser werden von der Lösung des Hydrochlorats schon in der Kälte sofort entfärbt.

Saures Desoxyguaninhydrochlorat.

Wird die Lösung des sauren Sulfats mit Chlorbaryum umgesetzt und das Salz zur Krystallisation gebracht, so krystallisiren langgestreckte Säulen mit pyramidenförmigen Enden. Der Salzsäuregehalt zeigte sich jedoch zwischen dem für das neutrale und dem für das saure Salz berechneten, so dass also das saure Hydrochlorat

nicht vollkommen wasserbeständig zu sein scheint. Das Desoxyguaninchloroplatinat fällt in mikroskopischen Nadelchen bei Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des Hydrochlorats aus; es löst sich schwer in heissem Wasser, kann aber aus demselben ohne Zersetzung umkrystallisirt werden.

Neutrales Desoxyguaninacetat.

Aus einer Lösung des neutralen Sulfats in 16 Theilen kochenden Wassers wurde mit einer concentrirten heissen Lösung von Baryumacetat die Schwefelsäure eben vollständig ausgefällt. Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde im Vacuum abdestillirt und der Rückstand aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Aus der wässrigen Mutterlauge kann durch Alkohol noch weiteres Salz gefällt werden. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt etwa $\frac{4}{5}$ des angewandten Sulfats.

0.1135 Sbst. (bei 107° getrocknet): 35.3 ccm N (16.5°, 748 mm).

$C_5H_7N_5 \cdot C_2H_3O_2$. Ber. N 35.71. Gef. N 35.61.

Das Acetat krystallisirt aus heisser Lösung beim Erkalten wasserfrei. Es beginnt bei etwa 217°, sich dunkel zu färben, und schmilzt unter Aufblähen bei etwa 222°. Es löst sich schon in weniger als gleichen Theilen kochenden Wassers und krystallisirt beim Erkalten in Säulen oder Platten. Seine wässrige Lösung färbt sich an der Luft, insbesondere beim Erwärmen, rasch braun.

Geht man bei der Darstellung des Acetats vom sauren Sulfat aus, so krystallisirt ein Salz, welches bei 100° Essigsäure abgibt.

Saures Desoxyguaninpikrat $C_5H_7N_5[C_6H_3O(NO_2)_3]_2$.

Das Pikrat fällt sofort als dicker, gelber Niederschlag aus, wenn die Lösung des neutralen Hydrochlorats mit Pikrinsäurelösung versetzt wird, selbst wenn auf 1 Mol. Hydrochlorat nur 1 Mol. Pikrinsäure angewendet wird. Es wurde zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es enthält kein Krystallwasser.

0.1264 g Sbst.: 28.9 ccm N (19.5°, 744.5 mm). — 0.1603 g Sbst.: 36.4 ccm N (20°, 747 mm).

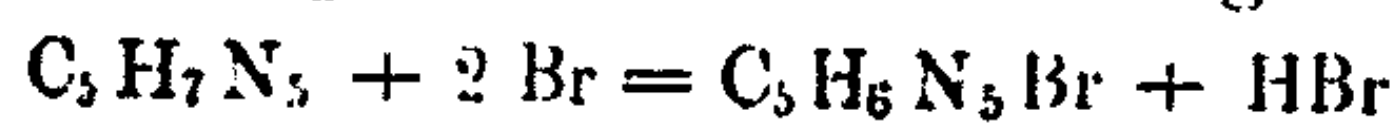
$C_{17}H_{13}N_{11}O_{14}$. Ber. N 25.88. Gef. N 25.86, 25.64.

Das Pikrat löst sich in 200—250 Theilen kochenden Wassers auf [und krystallisirt daraus in orangegelben Rhomboëdern, welche jedoch nur zum kleinen Theil wohlausgebildete Flächen zeigen.

2-Aminopurin.

Das Desoxyguanin wird durch alle Oxydationsmittel leicht angegriffen, so z. B. beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Silbersulfat oder beim Behandeln der Eisessiglösung seines Acetats mit

Bleisuperoxyd¹⁾; aber diese beiden Methoden haben nur sehr schlechte Ausbeuten an dem gewünschten 2-Aminoprodukt ergeben. Bei der Verwendung von Bleisuperoxyd in der Kälte entstehen amorphe, gelatinöse Producte, welche die Verarbeitung der Reaktionsmasse un-
gemein erschweren. Operirt man in gelinder Wärme, so treten diese Substanzen nicht auf, aber die Oxydation verläuft nur zum kleinsten Theil in der gewünschten Richtung. Die Anwendung der Silbersulfatmethode andererseits scheitert daran, dass sowohl das Desoxyguanin selbst, als das 2-Aminopurin sehr schwerlösliche Silbersulfat-Doppelverbindungen bilden. Das weisse Desoxyguanin-Silbersulfat schwärzt sich beim Kochen mit Wasser sofort, aber vollkommene Oxydation lässt sich doch nur mit einem Ueberschuss von Silbersulfat erzielen, und das dann gebildete Silberdoppelsalz des 2-Aminopurins lässt sich nur schwierig in das reine Purinderivat überführen. Bessere Resultate haben wir erzielt bei der Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung des Desoxyguaninacetats. Es bildet sich dabei, wenn die Menge der Agentien nach der Gleichung



gewählt wird, ein gelbes, nicht deutlich krystallinisches Product, welches sehr wahrscheinlich schon 2-Aminopurinhydrobromat enthält, zum Theil aber wohl auch aus Bromdesoxyguanin besteht²⁾. Dasselbe löst sich in heissem Wasser mit gelber Farbe und saurer Reaction auf. Diese Lösung verbraucht bis zum Eintritt neutraler Reaction die dem Uebergang von Aminopurinhydrobromat in Aminopurin entsprechende Menge Alkali, und beim Verreiben mit 1 Mol.-Gew. Natron in 10-procentiger Lösung liefert die Masse einen gelblichen Brei, aus dem jedoch nur unter sehr grossen Verlusten durch wiederholtes Umkrystallisiren reines Aminopurin gewonnen werden kann. Weit bessere Resultate haben wir erzielt, wenn wir das Bromirungsproduct in wässriger Lösung zunächst mit Silbersulfat behandelten und das gebildete Sulfat mit Baryt zersetzten. Bei diesem Verfahren zeigte es sich dann, dass neben 2-Aminopurin in geringer Menge eine andere Base mit ausserordentlich schwer löslichem Sulfat gebildet wird, welche nur auf diesem Wege von dem ersteren getrennt werden kann.

Oxydation des Desoxyguanin-Acetats. 4 g des reinen Acetats wurden durch Erwärmen auf dem Wasserbade in 200 g Eisessig gelöst, dann in Eis bis zum theilweisen Erstarren gekühlt und eine Lösung von 3,3 g Brom in 50 g Eisessig auf einmal zugegeben.

¹⁾ Vergl. die Oxydation des Desoxytheobromins zum 3,7-Dimethyl-2-oxypurin, diese Berichte 32, 3201 [1899].

²⁾ Vergl. das Bromirungsproduct des Desoxytheobromins, diese Berichte 32, 3200 [1899].

Dabei verflüssigt sich die Masse sofort, und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Das Ganze wurde nun längere Zeit kräftig geschüttelt, wobei die Farbe allmählich heller wurde. Dann wurde filtrirt und zuerst mit Eisessig, dann mit Aether gewaschen; das gewonnene Hydrobromat wog 5.7 g.

Zur Umwandlung desselben in das Sulfat wurde seine wässrige Lösung mit einer heiss gesättigten Lösung von Silbersulfat versetzt, bis eben in einer filtrirten Probe kein Brom mehr nachweisbar war. Dazu waren etwa gleiche Theile Silbersulfat nothwendig. Das Filtrat vom Bromsilber wurde im Vacuum auf etwa $\frac{1}{4}$ seines Volumens abdestillirt. Bei mehrstündigem Stehen schied sich dann ein Sulfat in voluminösen, weissen Krystallflocken ab. Seine Menge betrug etwa $\frac{1}{12}$ des angewandten Hydrobromats. Das Filtrat von diesem schwer löslichen Sulfat¹⁾ lieferte nach starkem Einengen eine weitere, aus drusenförmig vereinigten Nadelchen bestehende Krystallisation, welche fast reines 2-Aminopurin-Sulfat darstellte. Zur Ueberführung in die Base wird es am besten in wässriger Lösung mit Barythydrat gekocht, wobei ein auch nur zeitweiliger Ueberschuss des Letzteren sorgfältig vermieden werden muss, weil sich sonst die Lösung alsbald dunkel färbt. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryum wird im Vacuum auf ein kleines Volumen eingeeengt und die beim Erkalten krystallisierende Base aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle unkrystallisirt. Aus 10 g rohem Bromirungsproduct wurden so 3.6 g reines 2-Aminopurin gewonnen. Dasselbe hält im Vacuum über Schwefelsäure 1 Molekül Krystallwasser zurück, welches bei 100° rasch entweicht (Adenin krystallisirt wasserfrei oder mit 3 Molekülen Krystallwasser²⁾).

0.6053 g Sbst. (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet) verloren bei 100° 0.0712 g. — 0.1456 g Sbst. (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet): 0.2098 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₅H₅N₃ + H₂O. Ber. H₂O 11.76, C 39.21, H 4.57.
Gef. » 11.76, » 39.29, » 4.41.

0.1822 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.2949 g CO₂, 0.0608 g H₂O. —
0.0741 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 33.9 ccm N (18°, 748 mm).

C₅H₅N₃. Ber. C 44.44, H 3.70, N 51.85.
Gef. » 44.14, » 3.71, » 52.01.

Das 2-Aminopurin ist wesentlich leichter löslich in Wasser als das isomere Adenin. Von kochendem Wasser genügen weniger als 3 Theile zur Lösung, während wir an einer kleinen Probe reinen

¹⁾ Dieses Sulfat ist bromfrei, es löst sich in ungefähr 160 Theilen kochenden Wassers und liefert eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Base. Es wurde bisher nicht näher untersucht.

²⁾ Vergl. Krüger, Zeitschr. für physiolog. Chem. 16, 164 [1892].

Adenins die Löslichkeit in kochendem Wasser zu etwa 1:40 bestimmen konnten. Bei 18° fanden wir die Löslichkeit des 2-Aminopurins ungefähr zu 1:120, während Kossel¹⁾ die Löslichkeit bei Zimmertemperatur 1:1086 angiebt. Beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung krystallisiren steife Nadeln, welche unter dem Mikroskop als scharf abgeschnittene, dünne Prismen erscheinen. In heissem Alkohol ist das 2-Aminopurin ziemlich schwer, aber doch in merklicher Menge löslich. Aus der stark eingeeengten Lösung krystallisirt es dann in kugeligen Krystalldrusen.

Die wässrige Lösung des reinen 2-Aminopurins reagirt auf Lakmus wie die des Adenins neutral oder wenigstens nur ganz minimal alkalisch; sie liefert mit Pikrinsäure einen anfangs öligen oder amorphen, rasch krystallinisch werdenden Niederschlag (s. unten). Mit Quecksilberchlorid giebt sie einen voluminösen, flockigen Niederschlag, welcher beim Kochen sich als schwere mikrokrySTALLINISCHE Körnchen absetzt und nur zum kleinsten Theil in Lösung geht. In verdünnter Salzsäure löst er sich leicht auf. Phosphormolybdänsäure erzeugt eine fein krystallinische, schwach gelbe Fällung, welche sich weder in verdünnter Salpetersäure, noch durch Kochen löst. Silbernitrat giebt einen gelatinösen, weissen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht merklich verändert. Er erscheint auch noch in sehr verdünnter Lösung, ist in Ammoniak unlöslich und fällt daher, ebenfalls gelatinös aus, wenn die heisse, ammoniakalische Lösung des 2-Aminopurins mit heisser, ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt wird. In viel starker, heisser Salpetersäure löst sich die Silberverbindung auf und krystallisirt beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen, welche zumeist als schief abgeschnittene Prismen, zum Theil aber auch plattenförmig ausgebildet sind. Cadmiumchlorid bildet in der concentrirten Lösung des 2-Aminopurins einen gelatinösen Niederschlag, der sich aber in sehr viel heissem Wasser auflöst. Aus einer verdünnten Lösung des Aminopurins wird nur bei Zusatz geringer Mengen Cadmiumchlorid und einigem Stehen der gleiche Niederschlag gefällt. In überschüssigem Ammoniak ist die Cadmiumverbindung löslich. Kaliumpermanganatlösung wird von der wässrigen Lösung des 2-Aminopurins nicht sofort entfärbt; bei längerem Stehen, rasch beim Erwärmen oder auf Zugabe von Schwefelsäure tritt aber Entfärbung ein.

Wird das 2-Aminopurin mit 10-procentiger Salzsäure und Zinkgranalien im Wasserbade einige Zeit erwärmt, so tritt weder in der sauren Flüssigkeit, noch nach dem Uebersättigen mit Alkali

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 10, 254 (1886).

und Schütteln mit Luft eine Färbung ein. [Unterschied von Adenin¹⁾].

In verdünnten Mineralsäuren ist das 2-Aminopurin unter Bildung von Salzen löslich; es löst sich aber auch in verdünnten Alkalien und in überschüssiger Soda- und Ammoniak-Lösung auf und wird aus der alkalischen Lösung durch überschüssige Kohlensäure zum Theil wieder ausgefällt.

2-Aminopurinsulfat ist in warmem Wasser sehr leicht und wohl auch in kaltem leichter löslich als das Adeninsulfat. Die Lösung des Sulfats in überschüssiger Schwefelsäure bleibt auch bei längerem Kochen unverändert.

Das 2-Aminopurinnitrat ist in kaltem Wasser oder kalter verdünnter Salpetersäure schwer löslich und krystallisirt aus der warmen Lösung als voluminöse, flockige Krystallmasse, welche unter dem Mikroskop keine charakteristischen Formen zeigt.

2-Aminopurinchloroplatinat. Wird eine concentrirte heisse Lösung des 2-Aminopurins mit der auf 1 Aequivalent berechneten Menge einer heissen Platinchloridlösung versetzt, so scheidet sich sehr rasch ein amorpher, gelber Niederschlag aus, welcher in heissem Wasser oder heisser verdünnter Salzsäure nur äusserst schwer löslich ist, sich dagegen in überschüssigem Platinchlorid bedeutend leichter löst als in Wasser. Wird die Lösung des Aminopurins mit oder ohne Zusatz von Salzsäure direct mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, so fallen erst bei längerem Stehen wenige Flocken aus.

2-Aminopurinoxalat. Werden äquimolekulare Mengen Base und Oxalsäure in heissem Wasser gelöst, wofür auf 1 g Aminopurin etwa 175 g Wasser nöthig sind, so fallen beim Erkalten Krystallkörner mit hübsch ausgebildeten Flächen nieder. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser werden manchmal wieder Körner, dann aber auch Nadelchen erhalten.

2-Aminopurinpikrat. Das Salz fällt sofort aus, wenn man die Lösung der Base mit überschüssiger Pikrinsäurelösung versetzt. Es enthält kein Krystallwasser. [Adeninpikrat²⁾ krystallisirt mit einem Molekül Wasser].

0.1171 g Sbst.: 31.6 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1198 g Sbst.: 0.1594 g CO₂, 0.0299 g H₂O.

C₅H₅N₅.C₆H₃O₇N₃. Ber. C 36.26, H 2.20, N 30.77.
Gef. » 36.28, » 2.77, » 30.71.

¹⁾ Vgl. Kossel, Zeitschr. für physiolog. Chem. 12, 252 [1888] und E. Fischer, diese Berichte 30, 2240 [1897].

²⁾ Bruhns, Zeitschr. für physiolog. Chem. 14, 533 [1890].

Das Pikrat löst sich in etwa 230 Theilen kochenden Wassers auf und krystallisirt beim Erkalten in wohlausgebildeten gelben Nadeln.

2-Oxypurin.

0.5 g wasserfreies 2-Aminopurin wurden in 10 g 10-procentiger Salpetersäure warm gelöst und in die auf 40° gekühlte Lösung tropfenweise 0.28 g käufliches Natriumnitrit, in Wasser gelöst, zugesetzt. Jeder Tropfen erzeugt stürmische Gasentwicklung und kräftige Erwärmung. Noch aus der warmen Lösung scheidet sich ein Theil des Oxypurinnitrats in Nadeln ab. Zum Schluss wurde es durch einmaliges Aufkochen wieder in Lösung gebracht und sofort die Lösung gekühlt. Es krystallisirten 0.6 g schwach gelber Krystalle. Sie lösen sich in heissem Wasser klar auf und diese Lösung wurde mit 10-procentiger Natronlauge bis zur neutralen Reaction versetzt, wobei sehr rasch sich 2-Oxypurin krystallinisch abscheidet. Die Ausbente an mit kaltem Wasser gewaschenem und im Vacuum getrocknetem Product betrug 0.42 g. Zur Analyse wurde es aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt; es zeigt die Zusammensetzung $C_5H_4ON_4 + H_2O$ und hält sein Krystallwasser bei 106° zurück, verliert es aber rasch bei 122°. (Hypoxanthin und 8-Oxypurin krystallisiren ohne Krystallwasser).

0.1309 g Sbst.: 0.1854 g CO_2 , 0.0501 g H_2O . — 0.1045 g Sbst.: 84.3 ccm N (25°, 756 mm). — 0.1839 g Sbst. verloren bei 122° 0.0213 g.

$C_5H_4ON_4 + H_2O$. Ber. C 38.95, H 3.89, N 36.36, H_2O 11.68.
Gef. » 38.62, » 4.25, » 36.40, » 11.58.

0.1386 g (wasserfreie) Sbst.: 0.2240 g CO_2 , 0.0408 g H_2O .

$C_5H_4ON_4$. Ber. C 44.12, H 2.94.
Gef. » 44.08, » 3.27.

Das 2-Oxypurin löst sich in 20—24 Theilen kochenden Wassers (Hypoxanthin in 78 Theilen, 8-Oxypurin in 12 Theilen); es kommt bei raschem Abkühlen nicht deutlich krystallinisch, bei langsamem Erkalten aber in hübschen Nadelchen heraus. In heissem Alkohol ist es sehr schwer löslich. Die warme, wässrige Lösung reagirt auf Lakmus schwach sauer. Verdünnte Natronlauge nimmt die Substanz leicht auf, und beim Neutralisiren der nicht zu verdünnten Lösung mit Essigsäure fällt nach einiger Zeit wieder krystallisirtes 2-Oxypurin aus. Auch von Natriumcarbonat und von Ammoniak wird das Letztere leicht aufgenommen. Die ammoniakalische Lösung liefert beim Wegkochen des Ammoniaks und längerem Stehen in der Kälte büschelförmig vereinigte Nadeln.

Im Gegensatz zum 2-Aminopurin zeigt das 2-Oxypurin nach längerem Erwärmen mit Zink und Salzsäure im Wasserbade, Filtriren, Uebersättigen mit Alkalien und Schütteln mit Luft eine

ähnliche Rothfärbung wie das Adenin und wie sie nach Kossel¹⁾ auch dem Hypoxanthin zukommt.

Ganz analog dem Letzteren verhielt sich das 2-Oxypurin gegen Barytwasser. Zunächst löst sich der Körper darin auf; aus der concentrirten Lösung scheidet sich aber sofort, aus der verdünnten langsam das Baryumsalz in haarförmigen Nadeln ab, welche in viel heissem Wasser sich lösen und beim Erkalten wieder krystallisiren.

Die wässrige Lösung des 2-Oxypurins liefert mit Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag, der sich auch beim Kochen nicht verändert. Auf Zusatz von Salpetersäure tritt ebenfalls zunächst keine Veränderung ein, aber bei längerem Kochen wird der Niederschlag flockig und besteht dann aus ungemein feinen, haarförmigen Nadeln. Wird die Lösung der Base von vornherein mit Salpetersäure versetzt, so treten mit Silbernitrat die gleichen Erscheinungen ein. Der Silberniederschlag ist sowohl in amorphem als in krystallisirtem Zustand in Ammoniak nicht löslich, und er wird auch aus einer ammoniakalischen Lösung der Base durch ammoniakalische Silberlösung gelatinös gefällt.

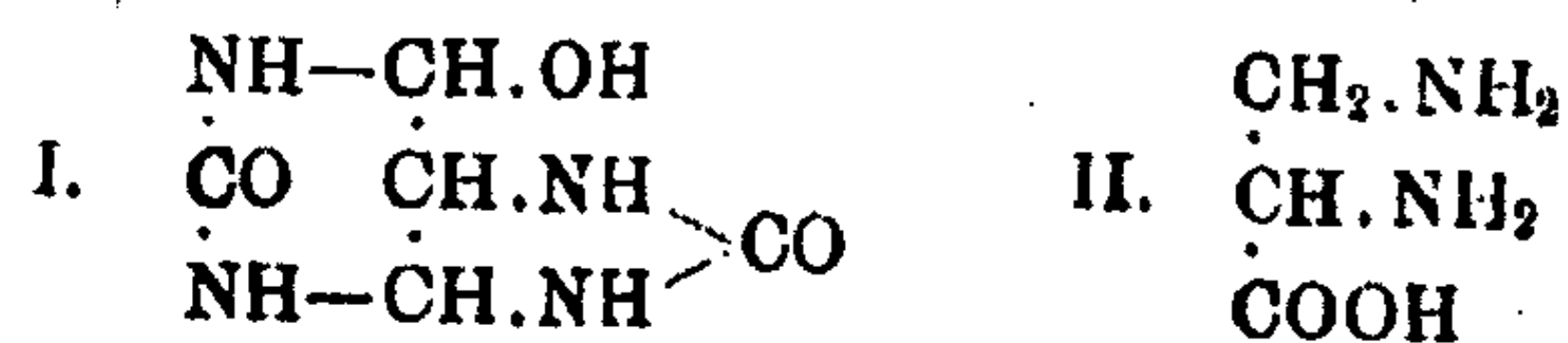
2-Oxypurinnitrat. — Das Salz fällt in steifen, haarförmigen Nadeln aus, wenn man eine wässrige Lösung der Base mit überschüssiger Salpetersäure versetzt.

186. Julius Tafel: Ueber die Tetrahydroharnsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 20. April 1901.)

Vor kurzem habe ich als eines der Producte der elektrolytischen Reduction der Harnsäure²⁾ die Tetrahydroharnsäure beschrieben und aus ihren Zersetzungen den Schluss gezogen, dass ihr nicht die der Entstehungsweise nach nächstliegende Formel I, sondern die Formel III oder eine analog gebildete zukomme.



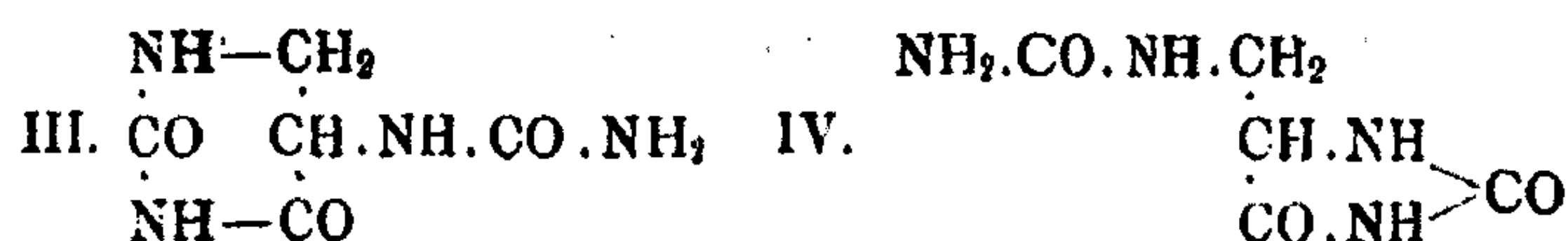
Ich habe inzwischen einen directen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht gefunden in dem Verhalten der Tetrahydroharnsäure gegen Baryhydrat bei höherer Temperatur. In der citirten Ab-

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 12, 252 [1888].

²⁾ Diese Berichte 34, 261 [1901].

handlung wurde mitgeteilt, dass bei langem Kochen der Säure mit Barytwasser etwa 1 Mol. Kohlensäure als Baryumcarbonat erhalten wird, die daneben entstehenden Producte aber nicht krystallisiren. Lässt man überschüssiges Barytwasser bei 150° auf die Säure einwirken, so werden 2 Mol. Kohlensäure abgespalten und ausserdem nur das Barymsalz der α - β -Diaminopropionsäure (2,3-Diaminopropansäure; II) gebildet.

Eine solche Spaltung ist mit der Formel I nicht zu vereinbaren. Dagegen lässt sie neben der Formel III ebensogut die Formel IV möglich erscheinen.



Die α - β -Diaminopropionsäure ist früher von Ernst Klebs¹⁾ aus der α - β -Dibrompropionsäure mit Ammoniak dargestellt worden. Die nähere Untersuchung des aus Tetrahydroharnsäure gewonnenen Productes ergab wohl im Grossen und Ganzen Uebereinstimmung mit der von Klebs gemachten Beschreibung; so zeigte der Körper alkalische Reaction, während seine Salze sauer reagiren, und er ist sonderbarerweise nicht fähig, mehr als 1 Aequivalent Säure zu binden, aber eine Reihe von Zahlenangaben von Klebs stimmen doch nur recht ungenau mit meinen Befunden überein. Ich habe daher die Säure nach der Methode von Klebs dargestellt und die Uebereinstimmung des Productes mit dem aus der Tetrahydroharnsäure gewonnenen durch directen Vergleich ausser Zweifel gestellt, sodass die Angaben von Klebs in mehreren Punkten zu corrigiren sind.

α - β -Diaminopropionsäure aus Tetrahydroharnsäure. 2 g Tetrahydroharnsäure wurden mit einer Lösung von 16 g krystallisiertem Barythydrat in 30 g Wasser in einer Pfungst'schen Autoclave 6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die farblose Reactionsflüssigkeit von dem ausgeschiedenen Baryumcarbonat rasch filtrirt und das Letztere mit heissem Wasser gewaschen. Es wog 5.1 g, während die Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure aus 1 Mol. Tetrahydroharnsäure 4.6 g verlangt. Das Carbonat war fast farblos und änderte beim Glühen sein Gewicht nur ganz unwesentlich, es enthielt also keine organische Substanz. Der Ueberschuss desselben über die berechnete Menge ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Barytlösung während der Operation aus der Luft Kohlensäure angezogen hat. Das Filtrat vom Baryumcarbonat wurde zur Verjagung des Ammoniaks in einer Schale über freier Flamme ge-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2264 [1893] und Zeitschr. für physiolog. Chem. 19, 301 [1894].

kocht, dann wurde in die heisse Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet, filtrirt und der Rest des Baryts durch verdünnte Schwefelsäure entfernt. Beim Abdestilliren dieser Flüssigkeit im Vacuum blieb ein fast farbloser Syrup zurück, welcher keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Er besteht ohne Zweifel fast ausschliesslich aus Diaminopropionsäure. Seine concentrirte Lösung, welche stark alkalisch reagirte, gab mit Alkohol eine ölige Fällung, dagegen wurden krystallisirte Salze erhalten, wenn diese Lösung mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure angesäuert und dann Alkohol zugegeben wurde. Ich habe das Nitrat zur Analyse gebracht.

0.1228 g Sbst.: 0.0959 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 34.2ccm N (18°, 735 mm).

(C₃H₈O₂N₂).HNO₃. Ber. C 21.55, H 5.89, N 25.15.

Gef. » 21.29, » 5.53, » 25.54.

Das Nitrat krystallisirte übereinstimmend mit einem nach der Methode von Klebs aus α -Dibrompropionsäure gewonnenen Präparat bei Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol in dünnen, langen, schmalen Blättern. Beide Präparate verhielten sich im Schmelzpunktröhrchen, am gleichen Thermometer erhitzt, vollkommen übereinstimmend, indem sie sich gegen 190° gelblich färbten und je nach der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung bei 191—193° unter heftiger Gasentwicklung sich zersetzten, wobei eine braungelbe Flüssigkeit entstand. Klebs (l. c., S. 327) giebt als Schmelzpunkt des Nitrats 170° an.

Zur Identificirung der Diaminopropionsäure eignet sich ganz vorzüglich das Sulfat, welches direct krystallinisch ausfällt, wenn man die wässrige Lösung der Diaminosäure bis zur sauren Reaction auf Methylorange mit Schwefelsäure versetzt, und welches andererseits aus dem nach der Klebs'schen Methode zunächst entstehenden Hydrobromat durch Umsetzung mit Silbersulfat gewonnen wurde. Die beiden Präparate krystallisiren beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Alkohol in schlecht ausgebildeten, irisirenden Blättchen, aus heissem Wasser dagegen in dünnen, langen, sechseckigen Blättern mit unter dem Mikroskop bequem messbaren Winkeln von 120°. Sie zeigen starke Doppelbrechung, die Auslöschrichtung bildet mit den langen Seiten der Blätter einen Winkel von etwa 12°. Die Löslichkeit des Sulfats in Wasser von 20° fand ich zu etwa 1:31 (Klebs bei 18° 1:26.82). Den Zersetzungspunkt der beiden Sulfat-Präparate fand ich etwas höher als Klebs, bei 233—234° (Klebs 226—228°).

Endlich habe ich auch noch die Dibenzoyldiaminopropionsäure nach der von Klebs angegebenen Methode sowohl aus Tetrahydroharnsäure als aus Dibrompropionsäure dargestellt. Das durch Lösen in Alkali, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren der

Fällung aus Alkohol gereinigte Product krystallisirte in beiden Fällen in feinen, drusenförmig vereinigten Nadelchen, welche, an demselben Thermometer erhitzt, gleichzeitig bei 188—189° schmolzen, während Klebs den Schmelzpunkt 195—197° angiebt.

Bei dieser Untersuchung hatte ich mich der werthvollen Unterstützung Hrn. Dr. Kurt Boerner's zu erfreuen, wofür ich ihm besten Dank sage.

187. A. Ladenburg und B. Quasig: Quantitative Bestimmung des Ozons.

[Mitgetheilt von Hrn. A. Ladenburg.]

(Eingegangen am 22. April 1901.)

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung des Einen von uns¹⁾ ist darauf hingewiesen, dass die bisherigen Bestimmungen des Ozons an dem Mangel einer Controlle leiden und insofern durchaus unsicher seien. In jener Abhandlung wurde weiter gezeigt, dass durch die Wägung des Ozons, die in sehr einfacher Weise auch bei Ozon-Sauerstoff-Gemischen möglich ist, eine solche Controlle erreicht und dadurch eine zweifellos sichere Grundlage für Ozonbestimmungen gewonnen wird.

Streng genommen liegt in dem Nachweis, dass das Ozon direct, auch in Sauerstoffgemischen wägbare ist, bereits eine Methode zur quantitativen Bestimmung vor, die vielleicht als die beste und sicherste bezeichnet werden kann. Allein sie leidet an dem Mangel, dass sie nur unter bestimmten Cautelen, die bereits früher (l. c.) angegeben sind, anwendbar ist, und dass diese Bedingungen nicht immer und namentlich nicht in der Technik erfüllbar sind.

Andererseits giebt es bekanntlich eine ganze Reihe von Titrirmethoden für das Ozon, die auf ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit zu prüfen jetzt möglich wurde. Freilich ist dies auch schon früher geschehen²⁾; allein, da eben eine sichere Controlle fehlte, so sind aus diesen Versuchen ganz falsche Schlüsse gezogen worden.

Zweifellos nimmt unter den Titrirmethoden für Ozon die mittels Jodkalium, d. h. durch titrimetrische Bestimmung des aus jenem aus-

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 84, 631 [1901]. Dort ist übrigens ein Druckfehler stehen geblieben, den ich hier corrigiren will: S. 333 Z. 5 von unten muss es heissen: »Die Gewichts-differenz ist g«, statt: »Die Gewichts-differenz ist G«.

²⁾ Vergl. besonders Brunck, diese Berichte 33, 1835 [1900].

geschiedenen Jods mit Hülfe von thioschwefelsaurem Natrium, die erste Stelle ein.

In dieser vorläufigen Mittheilung werden wir uns auf diese Methode beschränken, indem wir uns vorbehalten, später auch andere Methoden in ähnlicher Weise zu prüfen.

Die Jodkalium-Methode wurde früher meist so angewandt, dass die wässrige Lösung dieses Salzes mit der äquivalenten Menge von Schwefelsäure oder Essigsäure angesäuert, und dann das Ozon hindurchgeleitet wurde. Nur in einigen Fällen wurde das Ozon in die neutrale Jodkaliumlösung geleitet und erst vor der Titrirung die Säure zugesetzt. Im ersteren Falle wirkte also das Ozon auf Jodwasserstoff, und man hatte geglaubt annehmen zu sollen, dass die Zersetzung nach der Gleichung verlaufe:



Als wir aber in dieser Weise verfahren, fanden wir durch die Titrirung stets mehr Ozon, als aus der Wägung berechnet war, sodass wir schliesslich das Ozon in die neutrale Jodkaliumlösung einleiteten und dann vor der Titration die berechnete Menge Schwefelsäure zusetzten. Diese Methode lieferte mit der Wägung genau übereinstimmende Werthe von Ozon. Sie hat überdies den Vortheil, dass die Titrirung sofort zum Endwerth führt und keine Nachbläuung stattfindet, während bei Anwendung saurer Lösungen von Jodkalium zur Absorption des Ozons stets Nachbläuung eintritt und die Endreaction, die erst nach vielen Stunden erfolgt (wir warteten stets 24 Stunden), verhältnissmässig viel Thiosulfat verbraucht.¹⁾

Daraus geht hervor, dass zur quantitativen Ozonbestimmung, im Gegensatz zu der bisherigen Ansicht und Praxis, es angezeigt ist, das Ozon in eine neutrale Jodkaliumlösung zu leiten, dann dieselbe mit der berechneten Menge Schwefelsäure zu versetzen und nun das Jod wie stets durch Thiosulfat zu titriren.

Um jeden Zweifel über die Art, wie wir unsere Versuche ausführten, zu beseitigen, lasse ich hier noch eine genaue Vorschrift folgen:

Glaskugeln von nahe $\frac{1}{2}$ L. Inhalt, die mit 2 absolut schliessenden Hähnen versehen waren, wurden mit trockenem Sauerstoff gefüllt, bis ihr Gewicht bei weiterem Durchleiten constant blieb und dann gewogen (vergl. die oben citirte Mittheil. diese Ber. 34, 631 [1901]). Alsdann wurde das in einer Berthelot'schen Röhre hergestellte Ozon etwa 20 Minuten hindurchgeleitet und die Kugel von Neuem gewogen. Die Gewichts-differenz, mit 3 multiplicirt, giebt die Menge des in der Kugel vorhandenen Ozons, vorausgesetzt, dass Temperatur

¹⁾ Durchaus unverständlich sind die Angaben von Brunck der gerade das Entgegengesetzte gefunden zu haben behauptet.

und Druck in der Zwischenzeit constant geblieben sind. Nun wird die Kugel mittels aufgekitteter Messingschrauben, die eine Lederdichtung enthalten, mit 2 ganz aus Glas bestehenden Waschflaschen, luftdicht verbunden, von denen die erste 1 g Jodkalium in wässriger Lösung, die zweite eine geringere Menge derselben Lösung enthält. in Verbindung gebracht, das freie Ende der Kugel in Wasser getaucht und durch eine Wasserluftpumpe das ganze Ozon durch Wasser verdrängt und in die erste Waschflasche gesaugt und zwar so langsam, dass die Absorption eine vollständige ist. Dabei verdient hervorgehoben zu werden, dass bei unseren vielfachen Versuchen in der zweiten Waschflasche erst beim Ansäuern eine spurenweise Jodausscheidung stattfand, falls eine neutrale Jodkaliumlösung benutzt wurde, während weit mehr Jod in der zweiten Waschflasche gefunden wurde bei Anwendung einer angesäuerten Jodkaliumlösung. Es hängt dies wohl mit der viel stärkeren Nebelbildung im letzteren Fall zusammen, welcher Nebel fortgesaugt wird und schliesslich eine geringe Jodausscheidung bewirkt.

Ist alles Ozon in die Absorptionsflasche gesaugt, so wird der Apparat auseinandergenommen, die erste Flasche mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und nun das Jod durch Thiosulfat titirt. Zweckmässig werden Jodkalium und Schwefelsäure in Lösungen von bekanntem Gehalt aufbewahrt, sodass genau äquivalente Mengen zur Verwendung kommen.

So sind die folgenden Resultate gewonnen worden, wobei alle ausgeführten Versuche mitgetheilt werden.

I.	Durch Wägung gefunden	0.0468 g = 9.19 pCt. Ozon,
	» Titration	» 0.0462 » = 9.05 » »
II.	» Wägung	» 0.0485 » = 7.58 » »
	» Titration	» 0.0436 » = 7.60 » » ¹⁾
III.	» Wägung	» 0.0378 » = 6.60 » »
	» Titration	» 0.0387 » = 6.77 » »
IV.	» Wägung	» 0.0348 » = 6.80 » »
	» Titration	» 0.04056 » = 7.93 » » ²⁾
V.	» Wägung	» 0.0231 » = 4.48 » »
	» Titration	» 0.0225 » = 4.36 » »
VI.	» Wägung	» 0.0168 » = 3.28 » »
	» Titration	» 0.01563 » = 3.05 » »
VII.	» Wägung	» 0.0282 » = 4.96 » »
	» Titration	» 0.0284 » = 5.00 » »
VIII.	» Wägung	» 0.0216 » = 4.24 » »
	» Titration	» 0.0225 » = 4.42 » »

¹⁾ Es wurden 2 Kugeln von verschiedenem Volumen benutzt.

²⁾ Bei diesem Versuch war zweifellos ein Wägungsfehler gemacht worden.

IX.	Durch Wägung	gefunden	0.0225 »	=	3.97 pCt. Ozon,
	» Titration	»	0.02215 »	=	3.90 » »
X.	» Wägung	»	0.0324 »	=	6.33 » »
	» Titration	»	0.0312 »	=	6.27 » »
XI.	» Wägung	»	0.0432 »	=	7.53 » »
	» Titration	»	0.0434 »	=	7.58 » »
XII.	» Wägung	»	0.0513 »	=	8.90 » »
	» Titration	»	0.0515 »	=	8.93 » »
XIII.	» Wägung	»	0.0488 »	=	7.64 » »
	» Titration	»	0.0482 »	=	7.54 » »
XIV.	» Wägung	»	0.0471 »	=	9.23 » »
	» Titration	»	0.0466 »	=	9.14 » »
XV.	» Wägung	»	0.0555 »	=	9.61 » »
	» Titration	»	0.0540 »	=	9.36 » »
XVI.	» Wägung	»	0.0495 »	=	9.70 » »
	» Titration	»	0.0485 »	=	9.52 » »
XVII.	» Wägung	»	0.0441 »	=	8.65 » »
	» Titration	»	0.0445 »	=	8.78 » »
XVIII.	» Wägung	»	0.0534 »	=	9.52 » »
	» Titration	»	0.0521 »	=	9.29 » »
XIX.	» Wägung	»	0.0462 »	=	8.05 » »
	» Titration	»	0.04785 »	=	8.33 » »
XX.	» Wägung	»	0.0522 »	=	9.92 » »
	» Titration	»	0.0519 »	=	9.86 » »
XXI.	» Wägung	»	0.0507 »	=	8.80 » »
	» Titration	»	0.0494 »	=	8.57 » »
XXII.	» Wägung	»	0.0390 »	=	6.81 » »
	» Titration	»	0.0398 »	=	6.94 » »
XXIII.	» Wägung	»	0.0345 »	=	6.76 » »
	» Titration	»	0.0350 »	=	6.87 » »

Beim Einleiten von Ozon in saure Jodkaliumlösung, wobei dieselben Mengen von Jodkalium und Schwefelsäure wie oben benutzt wurden, fanden wir folgende Resultate:

I.	Durch Wägung	gefunden	0.0324 g	=	6.36 pCt. Ozon,
	» Titration	»	0.0477 » (0.0398 + 0.0079) ¹⁾	=	9.36 pCt. Ozon.
II.	» Wägung	»	0.0501 »	=	9.82 pCt. Ozon,
	» Titration	»	0.0585 » + 0.0103 g	=	0.0688 g
				=	13.49 pCt. Ozon.
III.	» Wägung	»	0.0402 »	=	7.02 pCt. Ozon,
	» Titration	»	0.0554 » + 0.0101 g	=	0.0655 g
				=	11.69 pCt. Ozon.
IV.	» Wägung	»	0.0456 »	=	8.90 pCt. Ozon,
	» Titration	»	0.0590 » + 0.0106 g	=	0.0696 g
				=	13.61 pCt. Ozon,

¹⁾ Die zweite Zahl entspricht der Nachbläuung.

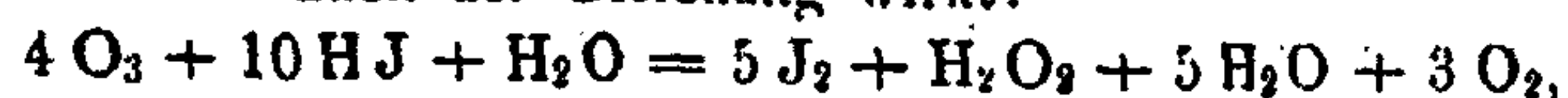
V.	Durch Wägung gefunden	0.0402 g = 7.88 pCt. Ozon,
	» Titration »	0.0523 » + 0.0083 g = 0.0606 g
		= 11.89 pCt. Ozon,
VI.	» Wägung »	0.0450 » = 8.03 pCt. Ozon,
	» Titration »	0.0585 » + 0.0102 g = 0.0687 g
		= 12.27 pCt. Ozon,
VII.	» Wägung »	0.0501 » = 9.82 pCt. Ozon,
	» Titration »	0.0576 » + 0.0105 g = 0.0681 g
		= 13.35 pCt. Ozon.

Aus diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass die Anwendung neutraler Jodkaliumlösungen zu richtigen und zwar sehr genauen Resultaten führt, während die früher meist benutzte Methode, bei welcher das Ozon in saure Jodkaliumlösung geleitet wurde, etwa 50 pCt. zu hohe Werthe liefert.

Hierdurch werden selbstverständlich die Angaben Brunck's (l. c.) über die Einwirkung des Ozons auf neutrale Jodkaliumlösungen, die dabei behauptete Bildung von K_2O_2 , der Verlust an Ozon u. s. w. hinfällig, während die unverhältnissmässig grossen Mengen von ausgeschiedenem Jod bei Anwendung saurer Jodkaliumlösungen zunächst räthselhaft erscheinen.

Ich bin weit entfernt, jetzt schon eine sichere Erklärung für diese Beobachtungen liefern zu können, glaube aber darauf hinweisen zu sollen, dass die nächstliegende Annahme die ist, dass man es hier mit einer Katalyse zu thun habe, indem das vorhandene Ozon die Geschwindigkeit, mit der Sauerstoff Jodwasserstoffsäure zerlegt, wesentlich erhöht. Während nämlich reiner Sauerstoff aus sauren Jodkaliumlösungen erst nach Stunden Spuren von Jod ausscheidet, müsste dies bei Anwesenheit von Ozon sofort geschehen. Diese Auffassung, die schon an und für sich etwas gewagt erscheint, wenn man auch manche Analogien kennt, ist nicht im Stande, alle Beobachtungen zu erklären. Namentlich gilt dies von der starken Nachbläuung, die wir, nach dem Verhalten gegen Eisenvitriollösung und gegen Chromsäure, als durch Wasserstoffsperoxyd veranlasst betrachten müssen.

Man kann aber auch annehmen, dass das Ozon auf die Jodwasserstoffsäure nach der Gleichung wirkt:



welche Ansicht nicht nur qualitativ, sondern nahezu quantitativ die beobachteten Vorgänge, d. h. die ausgeschiedene Menge Jod, die Bildung von Wasserstoffsperoxyd und sogar das Verhältniss beider erklärt. Doch ist auch diese Auffassung nicht einwandfrei.

Es liegen hier also noch mehrere Fragen vor, deren Beantwortung wir auf später verschieben müssen.

Auch mit einer Reihe anderer Fragen, deren Lösung jetzt vielleicht möglich ist, wollen wir uns beschäftigen, u. a. mit den genaueren Bedingungen der Bildung und der Zersetzung des Ozons.

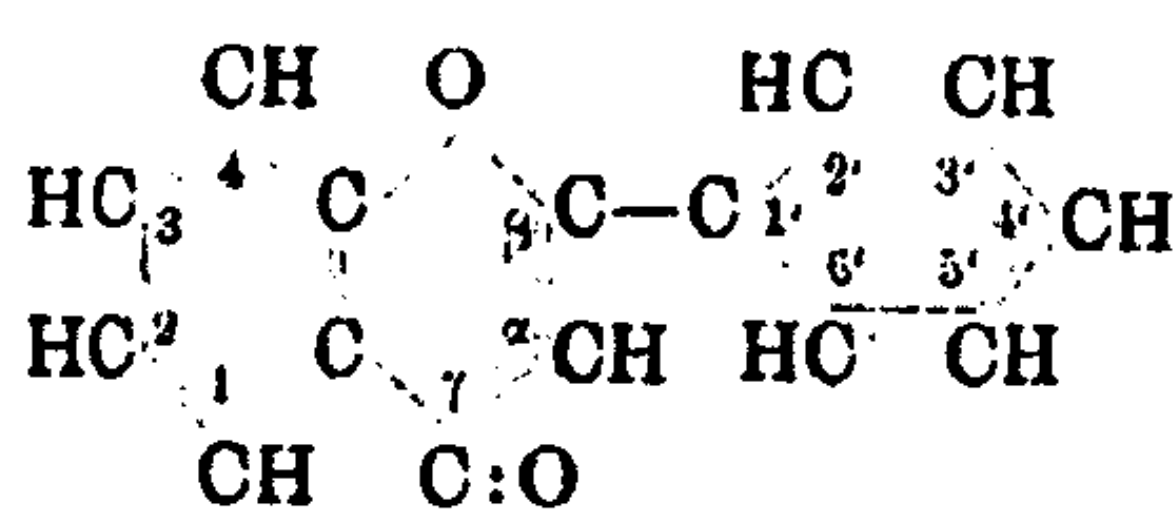
188. Carl Bülow und Hermann Wagner: Ueber Derivate des [1.4-Benzopyranols], der Muttersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 15. April 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Einleitung.

Als Grundkörper einer Reihe von gelben, dem Pflanzenreiche entstammenden Farbstoffen, wie Apigenin, Chrysin und Luteolin, ist das Flavon¹⁾ — β -phenylsubstituirtes Benzo- γ -pyron — erkannt worden. Seine Constitutionsformel



wurde von v. Kostanecki²⁾ zunächst rein hypothetisch construirt, späterhin indessen von ihm durch synthetischen Aufbau aus seinem 2'-Oxybenzalacetophenon: HO.(1)C₆H₄(2).CO.CH:CH.C₆H₅ vollständig bewiesen³⁾, indem er diesen Körper in Acetoxy-benzalacetophenondibromid, CH₃.CO.O.C₆H₄.CO.CHBr.CHBr.C₆H₅, überführte und aus ihm durch Abspaltung von zwei Molekeln Bromwasserstoffsäure mittels Alkali das Flavon gewann.

Ist in Letzterem das α -Wasserstoffatom des γ -Pyronringes durch Hydroxyl ersetzt, so bezeichnet v. Kostanecki dieses specielle Oxylavon, das β -Phenyl- α -oxybenzo- γ -pyron, von dem sich die Pflanzenfarben Fisetin, Kämpferid, Quercetin, Rhamnetin, Isorhamnetin, Rhamnazin, Morin und Myricetin ableiten, als Flavonol. Des weiteren schlägt er neuerdings⁴⁾ vor, das Benzo- γ -pyron oder [1.4-Benzopyron]⁵⁾ mit dem Trivialnamen »Chromon« zu benennen.

Reductionsproducte von Derivaten dieser Verbindung, in denen das Ketosauerstoffatom durch :(H.OH) oder :(H₂) ersetzt worden ist,

¹⁾ Hans Rupe, die Chemie der natürlichen Farbstoffe. Braunschweig 1900. S. 18 ff.

²⁾ v. Kostanecki, diese Berichte 26, 2901 [1893]; v. Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2802 [1895].

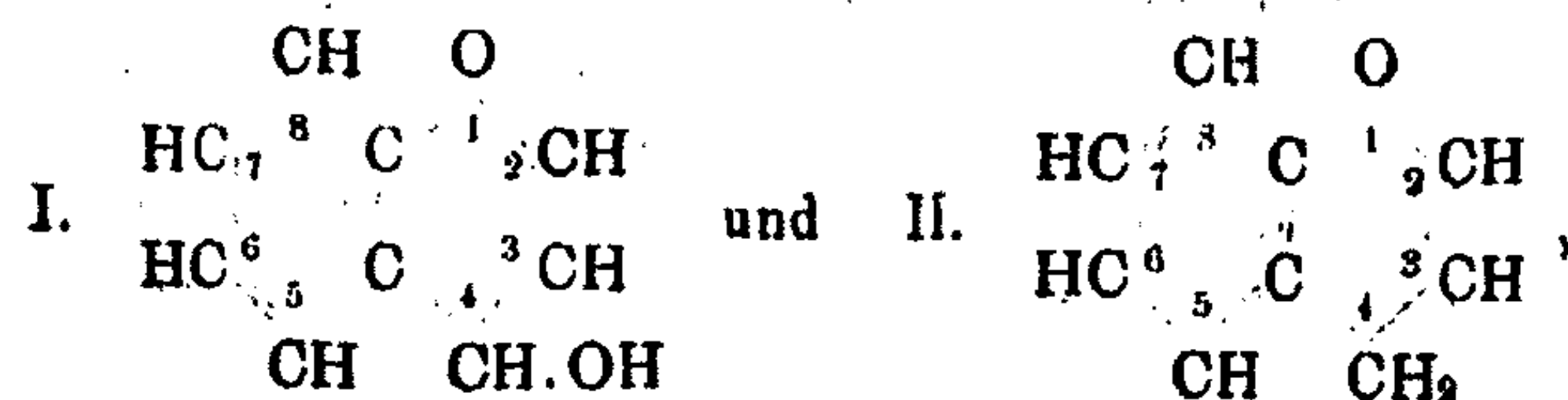
³⁾ Feuerstein und v. Kostanecki, diese Berichte 31, 710 und 1757 [1898].

⁴⁾ M. Block und St. v. Kostanecki, diese Berichte 33, 471 [1900].

⁵⁾ M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, S. 21 No. 168.

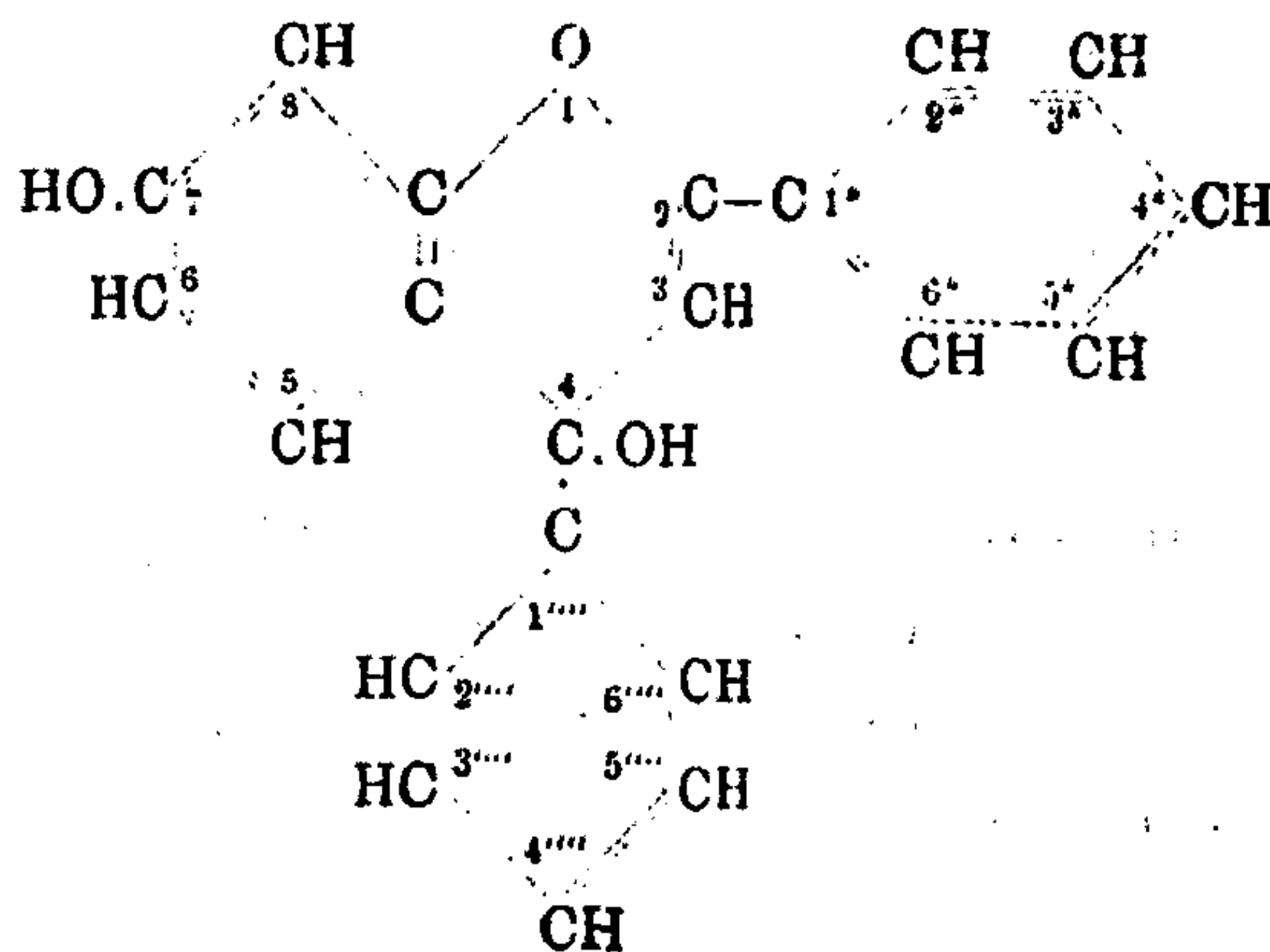
sind bis jetzt, nach den sonst gebräuchlichen Hydrirungsmethoden, aus Chromonabkömmlingen noch nicht erhalten worden.

Da es uns nun, unter Zugrundelegung von früheren Beobachtungen und Versuchen Bülow's, geglückt ist, auf synthetischem Wege zu einer ganzen Reihe derartiger Substanzen zu gelangen, so schlagen wir vor, in Anlehnung an die M. M. Richter'sche Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen, die Muttersubstanzen:



I als [1.4-Benzopyranol] oder »1.4-Chromanol« und II als [1.4-Benzopyran] oder »1.4-Chroman« zu benennen, die zwiespältige Bezeichnung der Kohlenstoffatome der α - und γ -Pyronringe mit α , β und γ überhaupt fallen zu lassen und an Stelle dessen, wie in den Formeln angedeutet worden ist, wo nöthig, die Zahlen 1–8 zu benutzen.

Demzufolge würde z. B. eine Verbindung, der die Constitutionsformel¹⁾:



zukommt, als 2.4-Diphenyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] bzw. 2.4-Diphenyl-7-oxy-[chromanol] zu bezeichnen sein, und das v. Kostanecki'sche »Flavon« oder » β -Phenyl-benzo- γ -pyron« (in welchem die β - und γ -Kohlenstoffatome das α -genannte Kohlenstoffatom (3) zwischen sich nehmen, während ebendasselbe Kohlenstoffatom (3) des α -Pyronringes den Index β erhalten hat) auch noch

¹⁾ Die Substanz ist auf meine Veranlassung von Hrn. Walter von Sicherer hergestellt worden. Wir beide werden über sie und ihre Abkömmlinge demnächst berichten. Carl. Bülow.

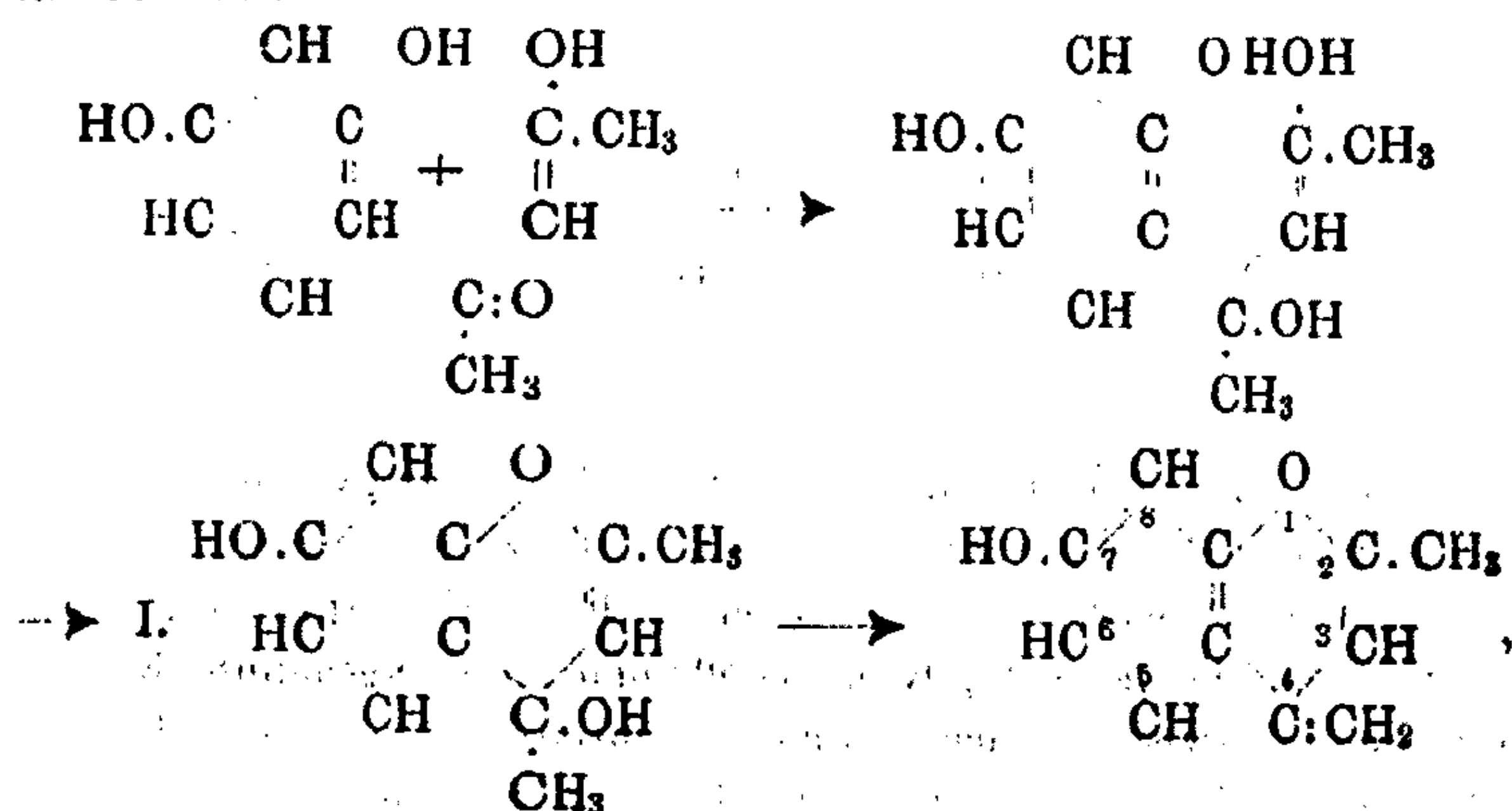
die modificirten Namen: 2-Phenyl-[1.4-benzopyron] oder 2-Phenyl-[chromon] bekommen.

Theoretischer Theil.

Condensirt man unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel Phenole mit 1.3-Diketonen oder 1.3-Aldehydketonen, so gelangt man, unter Austritt von Wasser, zu verschiedenartig substituirten 1.4-Benzopyranolderivaten. Am leichtesten reagiren einerseits, im Einklang mit Beobachtungen v. Pechmann's¹⁾ und seiner Schüler über die Bildung von Camarinen, mehrwerthige Phenole, wenn ihre Hydroxyle, wie im Resorcin, Orcin, Phloroglucin u. s. w., zu einander in Metastellung stehen, oder aber, wie im Pyrogallol, einander benachbart sind. Schon weniger leicht treten andere, dieser Bedingung nicht entsprechende Phenole in Reaction, während endlich solche, welche Substituenten negativer Natur enthalten, überhaupt nicht zu reagiren scheinen, selbst wenn das entsprechende unsubstituirte Phenol sich mit dem Keton vereinigt, und die saure Gruppe, wie in der Pyrogallussäure, in Bezug auf ihre Stellung zu dem activen Hydroxyl, der 1.4-Benzopyranolcondensation nicht im Wege ist.

Die angewandten 1.3-Diketone oder Aldehydketone verhalten sich als wären sie Keto-Enole.

Aus der ganzen Reihe der Ersteren haben wir, als einfachstes und leicht zugängliches Material, zunächst das symmetrisch gebaute Acetylaceton in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen. Lässt man es, unter bestimmten Bedingungen, z. B. auf Resorcin einwirken, so erfolgt die Vereinigung unter Anlagerung und Wasseraustritt nach dem Schema:

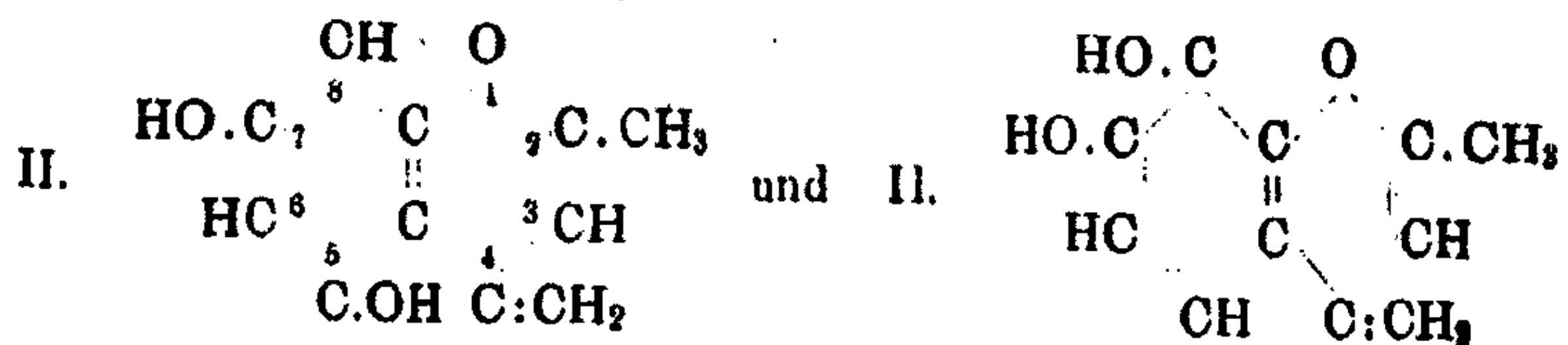


d. h. es entsteht aus dem hypothetischen Zwischenproduct I, dem 2.4-Dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] bzw. ...[chromanol], durch

¹⁾ H. v. Pechmann, diese Berichte 32, 3681 [1899].

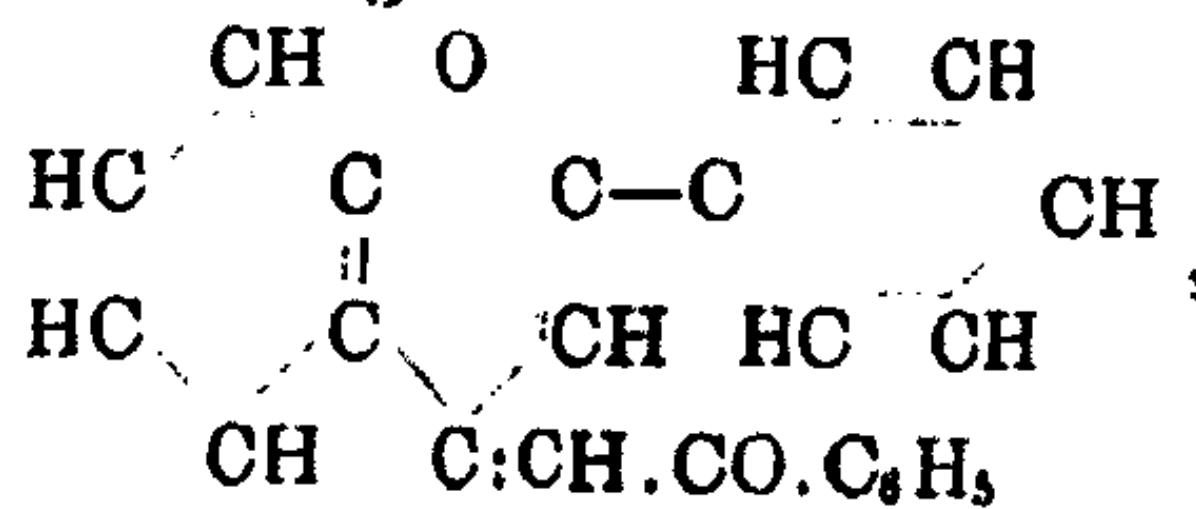
nochmaligen Wasseraustritt, als Endproduct das Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol], welches auch Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[chromanol] oder 2-Methyl-4-methylen-7-oxy-[1.4-benzopyran] oder 2-Methyl-4-methylen-7-oxy-[chroman] genannt werden kann.

Ganz ebenso bilden sich aus Phloroglucin bezw. aus Pyrogallol und Acetylaceton die Körper

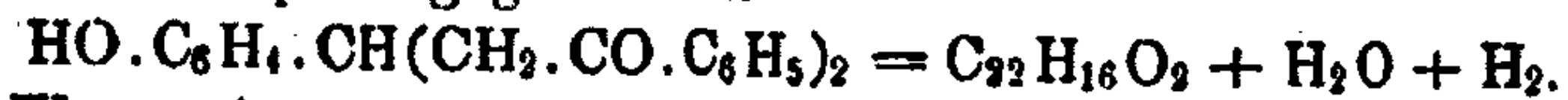


II ist: Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] oder 2-Methyl-4-methylen-5.7-dioxy-[1.4-chroman], und III Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol] oder 2-Methyl-4-methylen-7.8-dioxy-[1.4-chroman].

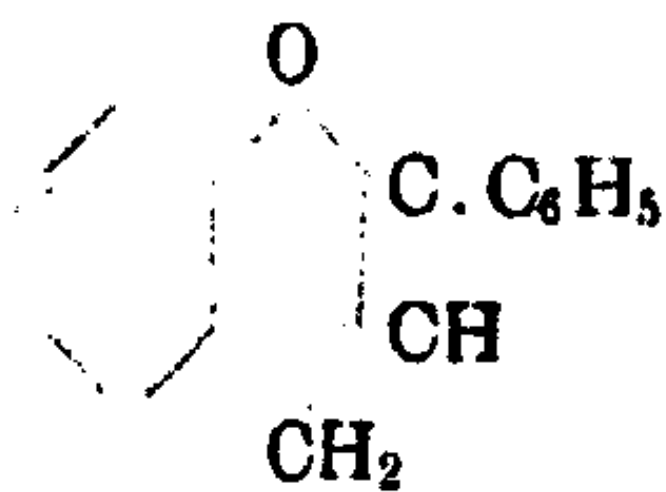
W. Feuerstein und St. von Kostanecki¹⁾ haben vor einiger Zeit einen [1.4-Benzopyran]-Abkömmling, die von ihnen »Phenacyliden-flaven« genannte Verbindung:



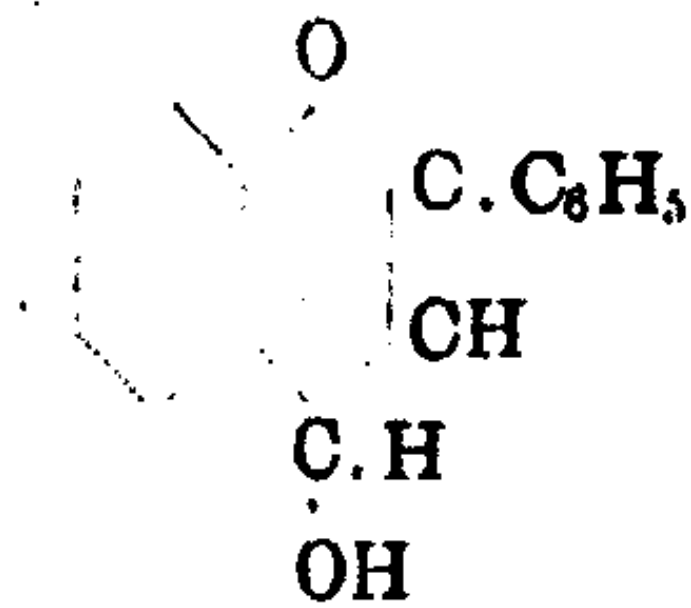
nach folgender Gleichung aus dem 2-Oxybenzal-diacetophenon unter Wasserstoffabspaltung gewonnen:



Wenn sie nun bei dieser Gelegenheit vorschlagen, die hypothetische Verbindung:



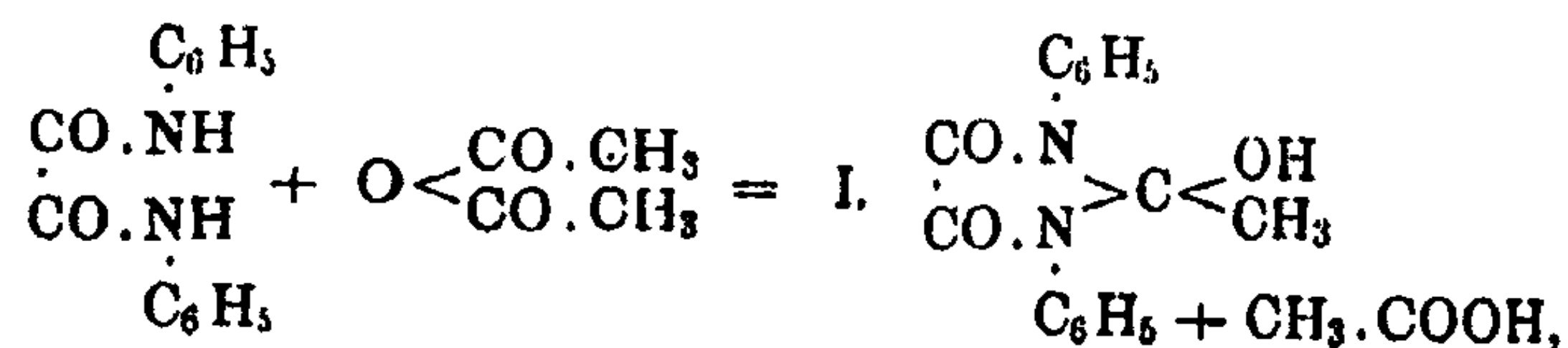
als »Flaven« zu bezeichnen, so erhebt sich dagegen das Bedenken, dass folgerichtig das Product



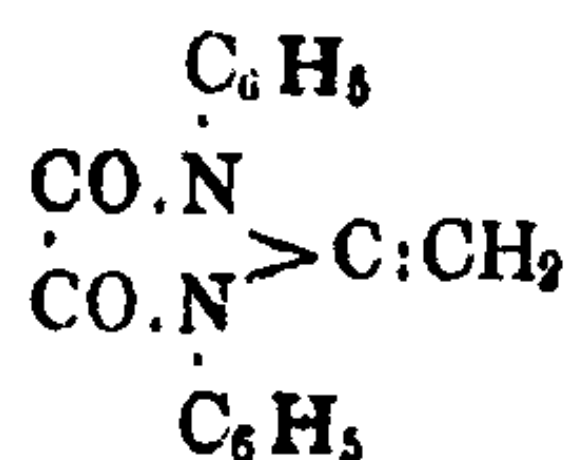
¹⁾ Diese Berichte 32, 710 1893].

den schon vergebenen Namen »Flavenol« erhalten müsste, ein Grund, der uns leider veranlassen wird, von dem v. Kostaneckischen Vorschlage abzusehen.

Die oben erwähnte, an sich ja immerhin auffällige Wasserabspaltung zwischen der Hydroxyl- und der Methyl-Gruppe des Pyranolringes findet ihr Analogon bei der Bildung von Vinylidenverbindungen aus Oxaniliden und Essigsäureanhydrid. Wie v. Pechmann¹⁾ und Ansel²⁾ zeigten, verläuft die Reaction zwischen den genannten Substanzen folgendermaassen:



wobei das nicht fassbare Zwischenproduct I sofort unter dem Einfluss des überschüssig angewandten Essigsäureanhydrids unter Wasserabspaltung in Vinylidenoxanilid



übergeht.

Die vorstehend genannten Anhydro-[1.4-benzopyranol]-derivate besitzen die sehr bemerkenswerthe Eigenschaft, sich gegen Halogenwasserstoffsäuren und andere starke Säuren als schwache Basen zu verhalten, da sie sich mit ihnen zu salzartigen Verbindungen vereinigen, die indessen, je nach der Natur der Componenten, durch Wasser mehr oder weniger leicht dissociirt werden.

In dieser Eigenschaft stimmen unsere 1.4-Benzopyranolabkömmlinge einestheils mit der überwiegenden Anzahl von Pflanzenfarbstoffen³⁾ und, wie wir in einer späteren Abhandlung über die Beziehungen unserer neuen Klasse von Verbindungen zum Haematoxylin und Brasilin erörtern werden, anderentheils auch mit dem Haematein und Brasilein überein; ihre Substitutionsproducte aber zeigen, wiederum im Einklang mit den genannten Pflanzenfarben, ein solches Verhalten gegen Säuren im allgemeinen nicht mehr.

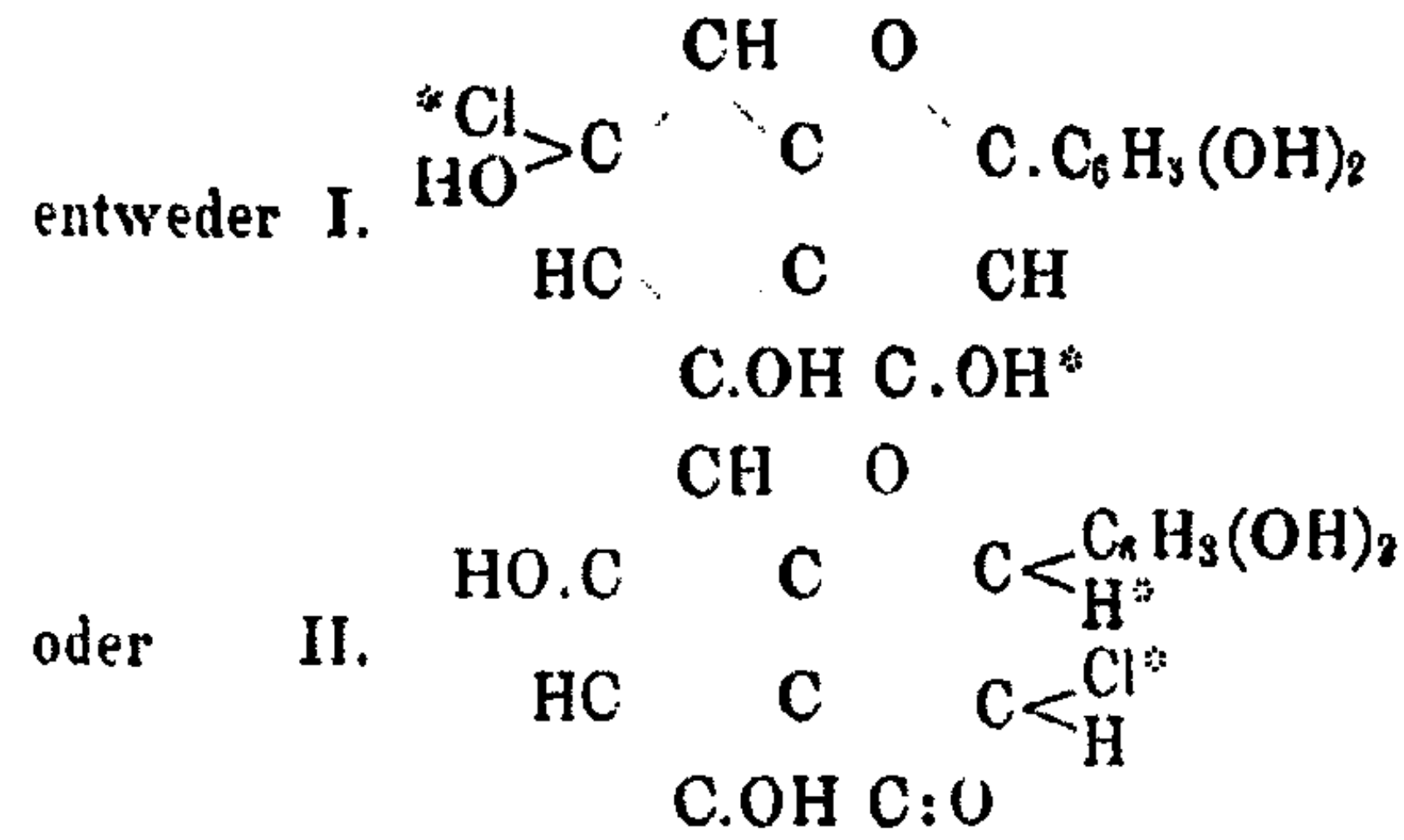
Was nun die Constitution der salzartigen Verbindungen anbetrifft, so hat A. G. Perkin für die Flavonderivate zwei Formeln, die

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 30, 2792 [1897].

²⁾ Ansel, über Vinylidenoxanilid. Inaugural-Dissertation Tübingen 1899.

³⁾ Nur Chrysin und Apigenin (Oxychrysin) geben keine Säurederivate.

chinoide (I) und die nicht chinoide (II) discutirt. Ihm zufolge wäre das Luteolinhydrochlorat



Ueberträgt man diese Anschauungen auf die Hydrochlorate unserer Anhydro-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole], so ist ohne Weiteres die chinoide (I) Formel, als weniger wahrscheinlich, auszuschliessen, während ihnen die nichtchinoide (II) Formel mutatis mutandis sehr wohl zukommen kann. Man hat nur anzunehmen, dass hier, wie das bei ungesättigten Verbindungen ja häufig beobachtet werden kann, die doppelte Bindung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom des Pyroringens, unter gleichzeitiger Anlagerung von Salzsäure, in die einfache übergeht.

Während einzelne der Chlorhydrate der Anhydro-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole] den Analyseergebnissen zufolge eine oder mehrere Molekeln Wasser enthalten, sodass man, wenn man sie allein von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, geneigt sein könnte, ihnen die Hydratformel zu ertheilen, konnten wir demgegenüber constatiren, dass die gesammten sonstigen Derivate, wie die pikrinsauren Salze, die Acetylverbindungen, die Methylester und auch die freien Basen nur in der Anhydroform erhältlich sind. Diese Beobachtungen zwingen uns zu der Annahme¹⁾, dass auch in den erwähnten salzartigen Verbindungen wirkliche Anhydrokörper im obigen Sinne vorliegen, und dass das in ihnen enthaltene Wasser als Krystallwasser aufzufassen ist.

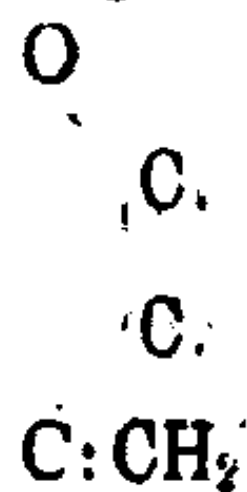
Nach den schönen Untersuchungen von St. v. Kostanecki ist zu folgern, dass die concentrirt schwefelsaure Lösung aller sich vom Resorcin ableitenden Flavone²⁾ mehr oder weniger intensive Fluorescenz zeigen. Diese Erscheinung wurde bei den meisten der natürlichen Pflanzenfarben, wie beim Chrysin, Apigenin, Kaempferid, Luteolin, Rhamnetin, Quercetin, Myricetin u. s. w., denen das

¹⁾ Andere Beweise für diese Thatsache werde ich, gemeinsam mit den Herren W. v. Sicherer und H. Grotowski durch weitere Arbeiten über 1.4-Benzopyranole demnächst erbringen. Bülow.

²⁾ Diese Berichte 32, 696, 710, 1757 [1898]: 33, 317, 321, 1032, 1034, 1037 [1899] u. a. m.

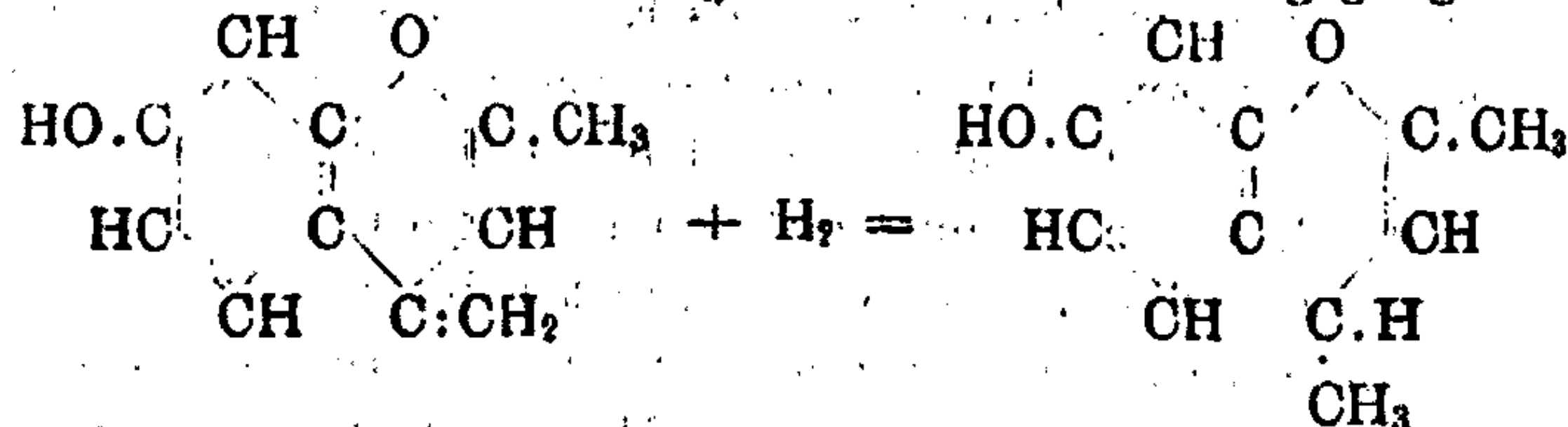
Phloroglucin zu Grunde liegt, nicht beobachtet. Genau den gleichen Unterschied zeigen unsere 1.4-Benzopyranole: Die Lösungen des Condensationsproductes von Resorcin mit Acetylaceton und einige seiner Abkömmlinge fluoresciren unter denselben Umständen stark, während diejenigen des Phloroglucins und des Pyrogallols mit dem genannten 1.3-Diketon diese Eigenschaft nicht oder nur ganz undeutlich erkennen lassen.

Die Hydrochlorate unserer neuen Verbindungen zeigen in ihrem Verhalten zur thierischen Faser ausgesprochenen Farbstoffcharakter, der am charakteristischsten beim Pyrogallolproduct zu Tage tritt, da in ihm die auxochromen Hydroxyle in der färbertechnisch wichtigen Orthostellung zu einander stehen. Als ihre chromophore Gruppe ist der Atomcomplex:



anzusehen, welcher sich von demjenigen der Flavone nur dadurch unterscheidet, dass an Stelle des Sauerstoffatoms hier der zweiwerthige Methylenrest steht.

Und noch eine andere Eigenschaft der überwiegenden Mehrzahl aller bis jetzt bekannten Farbstoffklassen finden wir auch bei den 1.4-Benzopyranolen bestens ausgeprägt: die Ueberführbarkeit in Leukoverbindungen, welche durch Oydationsmittel wieder in die eigentlichen Farbstoffbasen zurückverwandelt werden können. Diese Leukoverbindungen sind durchgängig weisse, amorphe Substanzen, die alle mehr oder weniger durch die oxydirende Wirkung des Luftsauerstoffes einen Farbstich haben. Sie zeigen nicht mehr die Fähigkeit, mit Säuren additionelle Verbindungen zu geben. Die Hydrirang erstreckt sich nicht auf den Pyrankern, da, wie in einer zweiten Arbeit an einer acetylierten Leukobase bewiesen werden konnte, Bromaddition nicht mehr stattfindet, sondern Bromsubstitution unter Entwicklung von Bromwasserstoff; die Reaction muss also in folgendem Sinne vor sich gegangen sein:

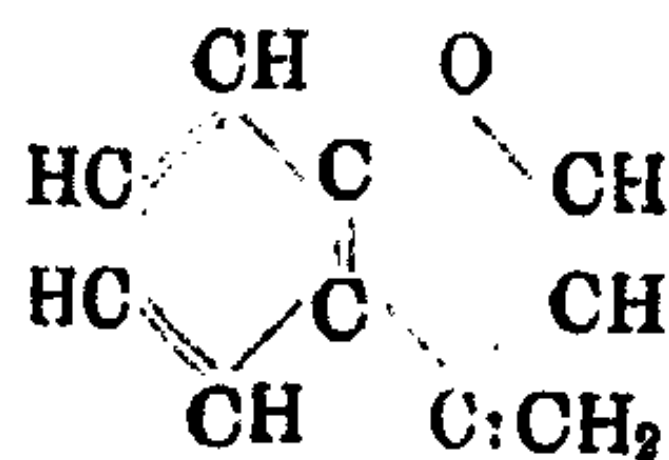


Die Pikrinsäureadditionsproducte der Anhydrooxy-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole].

In derselben Weise wie die Anhydrooxy-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole] mit starken Mineralsäuren, wie z. B. mit der Schwefelsäure und dem Chlorwasserstoff Additionsproducte zu bilden vermögen, so

verbinden sie sich auch mit Pikrinsäure zu additionellen, gut krystallisierenden Verbindungen. Sie sind, wie jene, stets in dem Verhältnisse zusammengesetzt, dass auf eine Molekel Farbstoffbase eine Molekel Pikrinsäure kommt und ähneln auch noch insofern den Mineralsäureadditionsproducten, als sie, wie diese, stets gelber gefärbt erscheinen als die entsprechenden freien »Farbstoffbasen«. So z. B. ist die Farbe des freien Resorcin-Acetylaceton-Condensationsproductes orangeroth, diejenige seiner Chlorwasserstoff- und Pikrinsäure-Verbindungen rein hellgelb.

Im Gegensatz zu den mineralischen Salzen der Anhydro-[1.4-benzopyranole], die in den meisten Fällen Krystallwasser enthalten, zeigen die pikrinsauren Salze diese Eigenschaft nicht, d. h. die ihnen zu Grunde liegende Muttersubstanz ist das »Anhydro-4-methyl-[1.4-benzopyranol]« von der Formel:



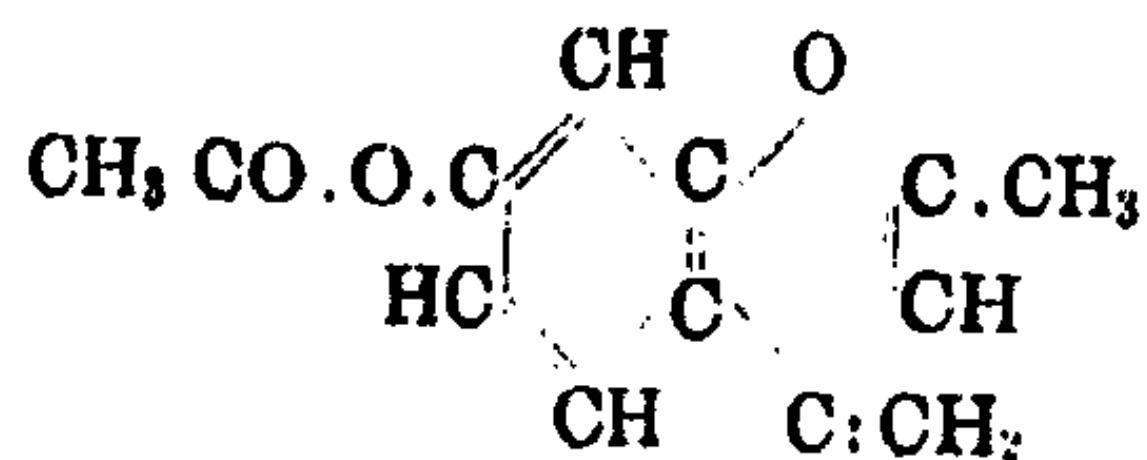
Sie unterscheiden sich von jenem weiterhin durch ihre grössere Schwerlöslichkeit. Es entspricht dieser Eigenschaft deshalb vollkommen, dass selbst aus einer stark angesäuerten Lösung des chlorwasserstoffsäuren Salzes sich durch Pikrinsäurelösung das Pikrat schnell in schön krystallinischer Form abscheidet. Zum Umkrystallisieren desselben sind schwache Pikrinsäurelösungen zu nehmen, da sonst Dissociation stattfindet, ebenso zum Nachwaschen der abgesaugten Niederschläge; denn verwendet man dazu reines, heisses Wasser, so nimmt das Präparat schnell die Farbe der Base an, während die Pikrinsäure in das Waschwasser geht.

Die Acetylierungsproducte der Anhydrooxy-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole].

Versucht man die Anhydrooxy-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole] durch längeres Kochen mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu acetylieren, so tritt Zersetzung der Verbindungen ein, denn man erhält als Reactionsproduct nur schmutzige Harzmassen. Dagegen gelingt die Acetylierung, wenn man die obigen Körper kurze Zeit, kaum eine Stunde, mit einer Mischung von Natriumacetat, Eisessig und der doppelten Gewichtsmenge des theoretisch nöthigen Essigsäureanhydrids zum Sieden erhitzt. Man beobachtet dabei, dass die gelbe Lösung, wenn sie die Temperatur von etwa 100° angenommen hat, nach schmutziggrün hin umzuschlagen beginnt. Sobald die Intensität der Farbe nicht mehr zunimmt, ist die Reaction beendet, und man fällt nun die Acetylierungsproducte mit Wasser aus. Sie sind, ähnlich den Farbstoffbasen, nicht krystallisationsfähig und

werden durch mehrmaliges Umlösen und vorsichtiges Wiederausfällen in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. als weisse Pulver erhalten, die einen Stich in das Gelbliche besitzen.

Dem 7-Acetoxyanhydro-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranol] kommt die Constitutionsformel

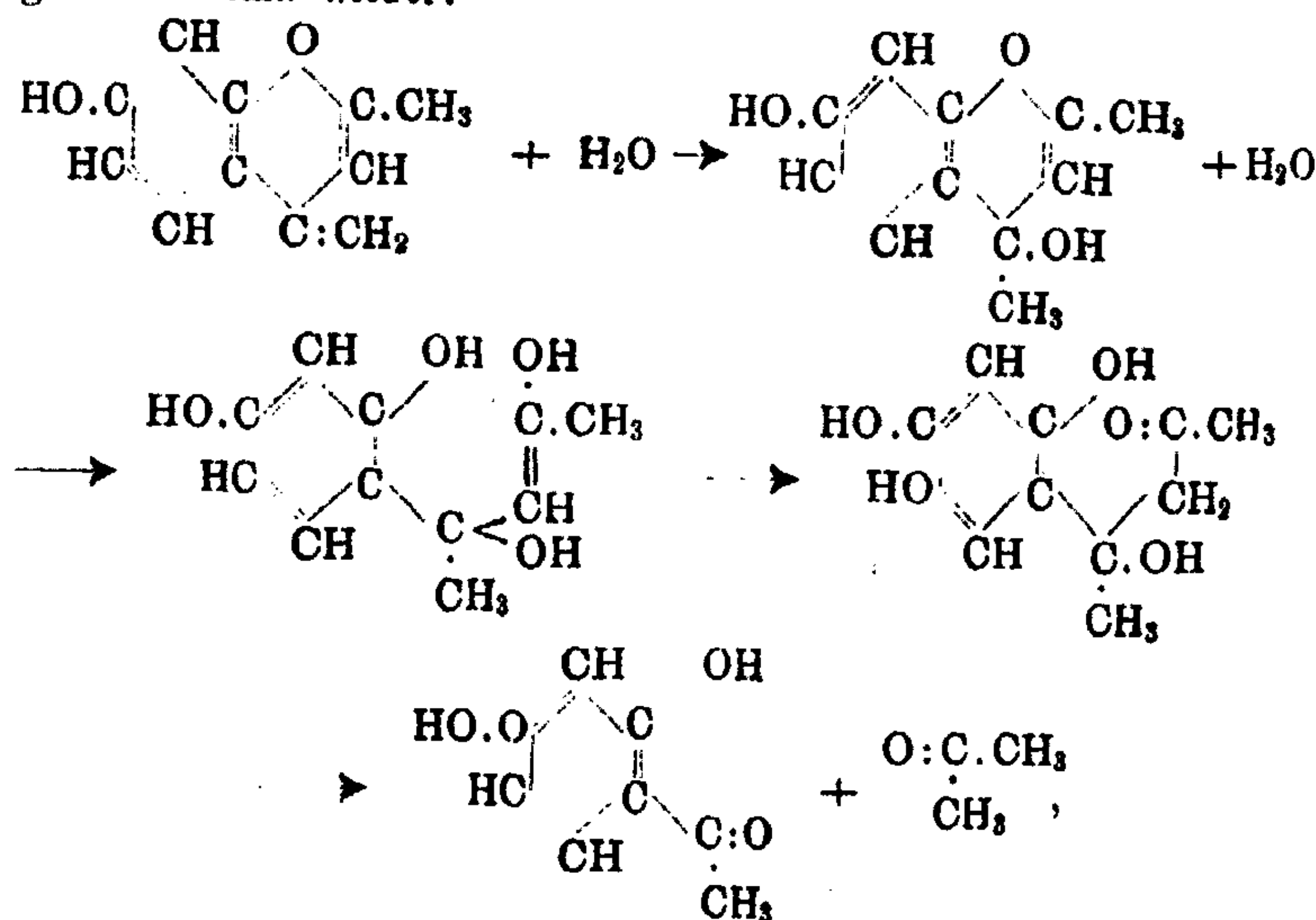


zu, d. h.: es tritt nur ein Acetyl in die charakterisirte Basenmolekel ein, während bei den entsprechenden Producten, gewonnen mit Hilfe von Phloroglucin und Pyrogallol unter den gleichen Acetylierungsbedingungen zwei Acetylreste aufgenommen werden.

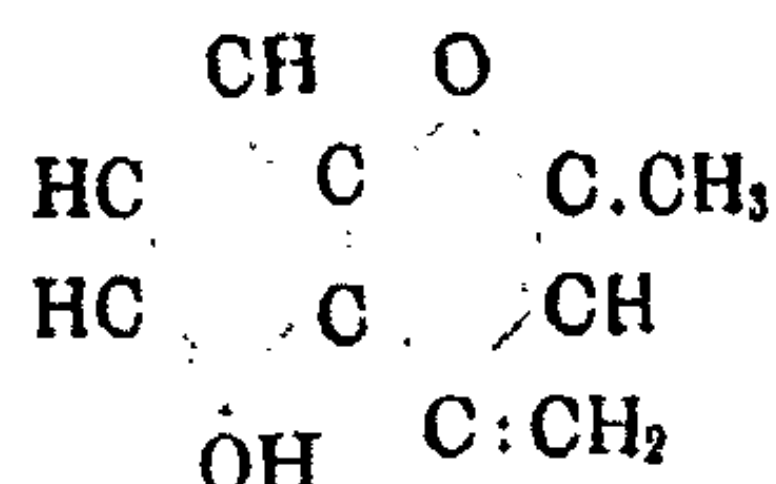
Die Spaltungsproducte der Oxyanhydro-2.4-dimethyl-[1.4-benzopyranole].

Ebenso wie bei den von Hlasiwetz, Piccard, A. G. Perkin, Herzig, von Kostanecki u. A. ausgeführten Untersuchungen über die Constitution der Flavonderivate, die Methode der Aufspaltung des Pyronringes mittels Alkalien die besten Anhaltspunkte für die genauere Kenntniss jener Verbindung lieferte, so konnten auch wir die neuen 1.4-Benzopyranole mit Hilfe dieser Spaltungsweise zum Theil sehr glatt in Körper zerlegen, die einen sicheren Rückschluss auf die Zusammensetzung jener zulassen.

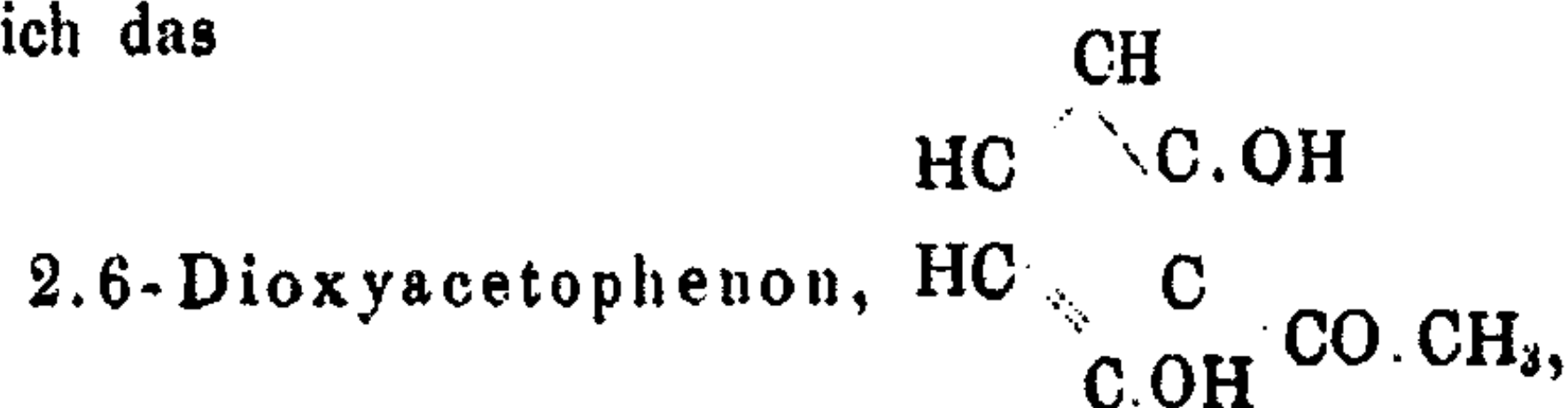
Als Prototyp dieses Vorganges geben wir den Spaltungsverlauf des Condensationsproductes von Resorcin mit Acetylaceton durch folgendes Schema wieder:



demzufolge als Endproducte Resacetophenon und Aceton auftreten müssen, und auch thatsächlich aufgefunden worden sind. Damit ist denn aber zu gleicher Zeit der Beweis geliefert, dass dem in Rede stehenden 1.4-Benzopyranol nur die obige und nicht die zweite theoretisch noch mögliche Formel



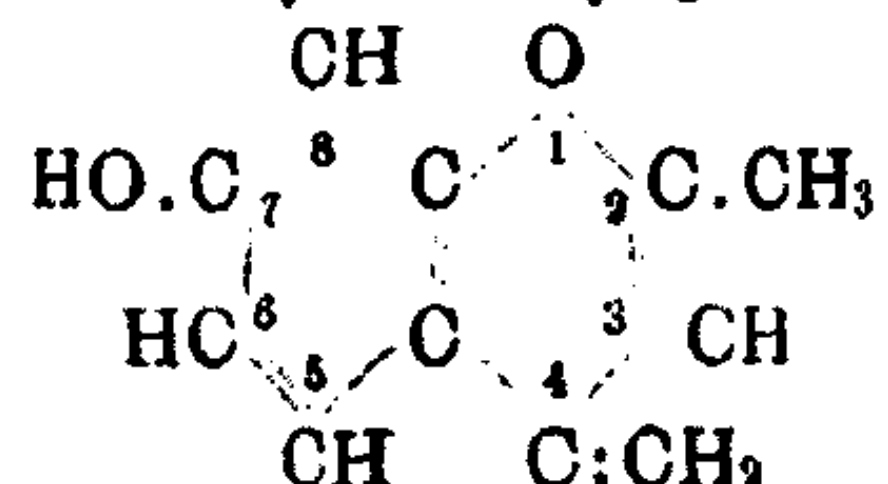
zukommen kann, da dann neben dem Aceton als zweites Spaltungsproduct sich das



hätte bilden müssen.

Experimentelles.

Condensationsproduct aus Resorcin und Acetylaceton:
Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol],



11.0 g Resorcin werden in einer Mischung von 5 ccm Eisessig (100 procentig) und 10 g Acetylaceton unter schwachem Erwärmen gelöst und in diese Solution etwa 45 Min. lang scharf getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, während man gleichzeitig von aussen das reagircylinderförmige Condensationsgefäss durch kaltes Wasser abkühlt. Stellt man es nun wohl verschlossen in Eis, so krystallisirt im Laufe von 12—24 Stdn. das Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat als hellgelbe Masse aus. Das Ganze wird unter Kühlung mit 25 ccm absolutem Alkohol verrührt, dann abgenutscht und der auf dem Filter zurückbleibende Krystallbrei mit Aether nachgewaschen. 10 g des rohen Chlorhydrats löst man zum Umkrystallisiren in 40 ccm einer Mischung von 70 ccm absolutem Alkohol, 20 ccm Wasser und 10 ccm concentrirter reiner Salzsäure heiss auf. Fügt man zu dieser Lösung, nach dem Erkaltenlassen, ein Krystallsplitterchen, so schießt das Chlorwasserstoffadditionsproduct des Pyranols in strohgelben Prismen an, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat ist unlöslich in Aether und anderen indifferenten, organischen Solventien, leicht löslich mit chromgelber Farbe in angesäuertem Alkohol und Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird es, indem sich Salzsäure abspaltet, fast farblos aufgenommen, dünne Lösungen zeichnen sich, besser als die concentrirten, durch äusserst intensive, schöne, grüne Fluorescenz aus. Versetzt man eine concentrirt-wässrige, mit einer Spur Salzsäure versetzte Solution des Chlorhydrates mit destillirtem Wasser, so findet theilweise Dissociation der salzartigen Verbindung statt, wobei die gelbe Farbe der Lösung in Rothorange übergeht. Die freie Farbstoffbase fällt man aus ihr durch Zusatz von genügend Natriumacetat in stumpf orangerothern, amorphen Flocken aus. Wird die schwach saure Lösung des Pyranolsalzes vorsichtig mit fixem Alkali versetzt, so fällt zunächst die Farbbase aus, welche sich indessen bereits in einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst. Das Verhalten gegen Ammoniak ist ähnlich, nur gebraucht man zur Lösung des Niederschlages einen ziemlich grossen Ueberschuss von Ammoniak. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sich das Chlorhydrat von 160° an dunkelgrün und wird bei etwa 200° schwarz.

0.2474 g Sbst.: 0.5252 g CO₂, 0.1316 g H₂O. — 0.2190 g Sbst.: 0.4643 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.3836 g Sbst.: 0.2409 g AgCl.

C₁₁H₁₀O₂ + HCl + H₂O. Ber. C 57.8, H 5.7, Cl 15.5.
Gef. » 57.9, 57.8, » 5.9, 5.9, » 15.5.

Darstellung der Farbstoffbase des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates.

Versetzt man eine filtrirte und erkaltete Lösung des Chlorhydrates in schwach angesäuertem, verdünntem Alkohol mit überschüssigem Natriumacetat, so fällt das Anhydro-2.7-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] in orangefarbenen, amorphen Flocken aus, die abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen werden. Die feuchte Base wird zunächst im Vacuum über Schwefelsäure und endlich für die Analyse im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet, bis Gewichtsconstanz eingetreten ist ¹⁾.

¹⁾ Wir haben beobachtet, dass durch einfaches Trocknen unserer amorphen Präparate im Vacuum über Schwefelsäure ihnen, selbst nach wochenlangem Stehen, nicht alle Feuchtigkeit entzogen werden konnte, da die Analyse stets einen um 1.5—3 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt ergab. Die völlige Entwässerung wurde deshalb bei Temperaturen zwischen 40—110° im vollkommenen trocknen, langsamen Wasserstoffstrom vorgenommen und ist im Laufe von 1—5 Stdn. beendet. Man bedient sich dazu mit Vortheil eines kleinen, im Sandbade stehenden Erlenmeyer-Kölbehens, dessen Boden mit der Substanz bedeckt ist. Es ist geschlossen mit doppelt durchbohrtem Kork, durch dessen

Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] ist mit braunrother Farbe leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Pyridin, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und Nitrobenzol und unlöslich in Aether und Ligroin. Gegen Alkali und concentrirte Schwefelsäure verhält es sich naturgemäss seinem Chlorhydrat entsprechend.

0.1286 g Sbst.: 0.3553 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃. Ber. C 68.7, H 6.2.

C₁₁H₁₀O₂. » » 75.8, » 5.7.

Gef. » 75.4, » 5.8.

Spaltung des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

Auf das Wesen des Spaltungsvorganges des Pyranol-Derivates brauchen wir an dieser Stelle nicht mehr einzugehen, da die Reaction im theoretischen Theil bereits genauestens erörtert worden ist.

In einem kurzhalsigen, 600 ccm fassenden Rundkolben werden 10 g des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates in einer Lösung von 25 g Aetzkali in 100 ccm Wasser suspendirt. nach Zusatz einiger Siedesteinchen und Vorlage eines langen Liebig'schen Kühlers erhitzt man die alkalische Lösung langsam zum Kochen, wodurch sofort die Spaltung des Pyranolderivates eingeleitet wird; denn mit den wieder condensirten Wasserdämpfen geht gleichzeitig schon am Geruch erkennbares Aceton über. Man unterbricht die Destillation nach Verlauf von etwa 20 Min., bezw. dann, wenn der Ueberlauf kein Aceton mehr enthält.

Zum Destillationsrückstand fügt man die doppelte Menge Wasser hinzu, stumpft den grösseren Theil des freien Alkalis mit verdünnter Schwefelsäure ab und leitet in die noch immerhin stark alkalisch reagirende Flüssigkeit bis zur Uebersättigung Kohlensäuregas ein. Das dadurch in Freiheit gesetzte, phenolische Spaltungsproduct wird durch viermaliges Ausschütteln mit Aether extrahirt. Verdampft man den getrockneten und filtrirten, ätherischen Auszug, so hinterbleibt eine beim Abkühlen auf Eis krystallinisch erstarrende, gelbliche Masse. Sie wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus mit Salzsäure versetztem Wasser und nach dem Kochen ihrer Lösung mit wenig gereinigter Thierkohle durch den bei 142 — 142.5° liegenden Schmelzpunkt charakterisirt und zeigte sich auch als das von Nencki

... eine Bohrung ein bis dicht über den zu trocknenden Körper mündendes Glasrohr geht, durch welches in ganz langsamem Strome von Feuchtigkeit befreiter Wasserstoff geleitet wird. Das andere Loch trägt ein rechtwinklig gebogenes, zur Capillare ausgezogenes Rohr zum Entweichen des nun mit Wasserdampf geschwängerten Gases. Für den Fall, dass sich im oberen Theil des Kölbchens Wassertröpfchen condensiren sollten, entfernt man sie durch vorsichtiges, langsames Erwärmen mit der Bunsen-Flamme.

und Sieber¹⁾ beschriebene Resacetophenon in ihren übrigen Eigenschaften, so namentlich in dem Verhalten ihrer wässrigen Lösung gegen Eisenchlorid, als mit ihm übereinstimmend. Eine zum Ueberfluss ausgeführte Elementaranalyse ergab die theoretisch geforderten Zahlen:

0.1371 g Sbst.: 0.8177 g CO₂, 0.0661 g H₂O.

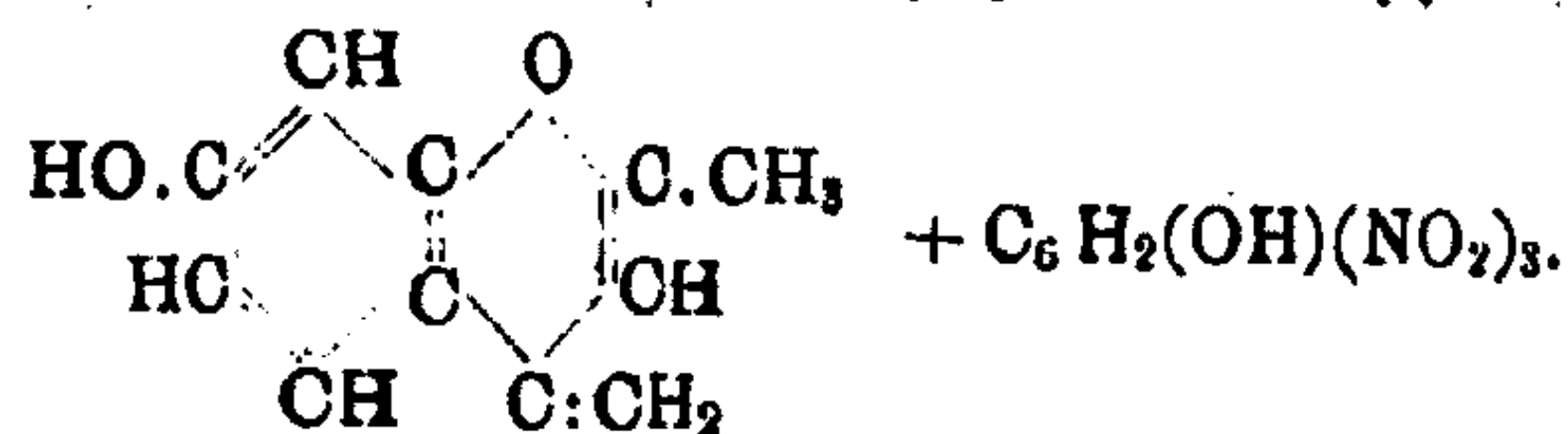
C₈H₈O₂. Ber. C 68.2, H 5.3.
Gef. » 68.2, » 5.4.

Aus dem wässrigen acetonhaltigem Destillat wurde das Aceton durch mehrmalige fractionirte Destillation unter Zusatz von Chlorcalcium gewonnen. Es wurden schliesslich 1.2 g Flüssigkeit vom Sdp. 56° erhalten. Um sie unzweifelhaft als Aceton zu charakterisieren, wurde aus ihr, mit Hilfe von *p*-Nitrophenylhydrazin, das von Bamberger und Sternitzki zuerst gewonnene und beschriebene Aceton-*p*-nitrophenylhydrazon, (CH₃)₂C:N.NH.C₆H₄.NO₂, dargestellt, indem man zum Aceton die theoretisch erforderliche Menge *p*-Nitrophenylhydrazin, in möglichst wenig kaltem Eisessig aufgelöst, hinzugeibt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, welcher von der Mutterlauge getrennt und mit gut abgekühltem Eisessig gewaschen wird. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol wird das Nitrophenylhydrazon des Acetons in langen, goldgelben Nadeln erhalten, die in allen ihren Eigenschaften mit dem Bamberger'schen Product übereinstimmen.

0.1489 g Sbst.: 40.1 ccm N (10°, 732 mm).

C₉H₁₁N₃O₂. Ber. N 30.2. Gef. N 30.4.

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].



1 g des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates wird in 75 ccm einer Mischung von 50 ccm 30-procentiger Essigsäure und 50 ccm Alkohol gelöst. Zur heissen Flüssigkeit fügt man 20 ccm einer siedenden Pikrinsäurelösung (1:15) und lässt nun langsam erkalten. Dabei scheidet sich das durch obige Formel charakterisirte Product in grünlich-gelben rhombischen Tafeln ab. Nach dem Absaugen wird die gewonnene Krystallmasse aus einer einprocentigen alkoholischen Pikrinsäurelösung umkrystallisirt, und

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 147.

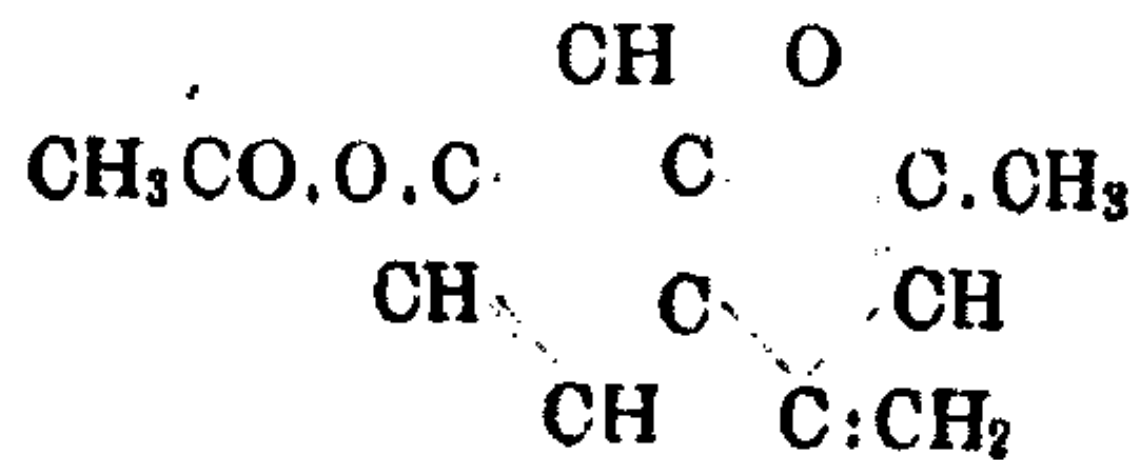
das abfiltrirte Präparat mit pikrinsäurehaltigem Aether ausgewaschen, da anderenfalls Dissociation der salzartigen Verbindung eintritt.

0.1363 g Sbst.: 0.2541 g CO₂, 0.0414 g H₂O.

C₁₇H₁₃O₉N₃. Ber. C 50.6, H 3.2.

Gef. » 50.8, » 3.4.

Das Acetylrungsproduct des Anhydro-2.4-Dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].



1 g des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy [1.4-benzopyranol]-chlorhydrates wird mit einer Mischung von 1.5 g entwässertem Natriumacetat, 2 g Essigsäureanhydrid und 5 g Eisessig in einem kleinen Kölbchen mit der Stichflamme zum gelinden Sieden erhitzt. Sobald sich die Flüssigkeit ihrem Kochpunkt nähert, schlägt ihre braunrothe Farbe rasch in ein schmutziges Grün um. Nach Beendigung des Farbenwechsels wird die Flamme entfernt und das erkaltete Reaktionsgemisch unter gutem Rühren in Wasser gegossen, wobei ein grünlich-weisser flockiger Niederschlag entsteht. Nach dem Absaugen und Trocknen auf einem Thonteller wird er wiederholt in Acetonalkohol gelöst und durch Wasser ausgefällt, das endliche Product zunächst im Exsiccator über Schwefelsäure und schliesslich im Wasserstoffstrom, wie oben, bei 60° getrocknet. Die Ausbeute an gereinigtem Anhydro-2.4-dimethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] beträgt etwa 50 pCt. der Theorie. Es stellt ein fast weisses, schwach gelbstichiges, amorphes Pulver dar, das sich bis jetzt nicht in krystallinische Form bringen liess, und zeichnet sich aus durch seine leichte Löslichkeit in kaltem Aceton, in Chloroform, Aether, Essigester und Eisessig, ferner in Benzol, Nitrobenzol und heissem Alkohol, während es sich in kaltem Alkohol nur wenig löst. Es kann deshalb auch aus seiner concentrirten Acetonlösung durch Spiritus ausgefällt werden. Unlöslich ist der Körper in Ligroïn. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Acetylrungsproduct mit schwach gelber Farbe aufgenommen. Seine Lösung zeigt, im Gegensatz zu derjenigen der entsprechenden Base, nur sehr schwache Fluorescenz. Mit Salzsäure bildet es kein isolirbares Additionsproduct; beim Erhitzen im Capillarrohre sintert es bei 150—155° zu einer harzigen Masse zusammen.

0.1256 g Sbst.: 0.3317 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

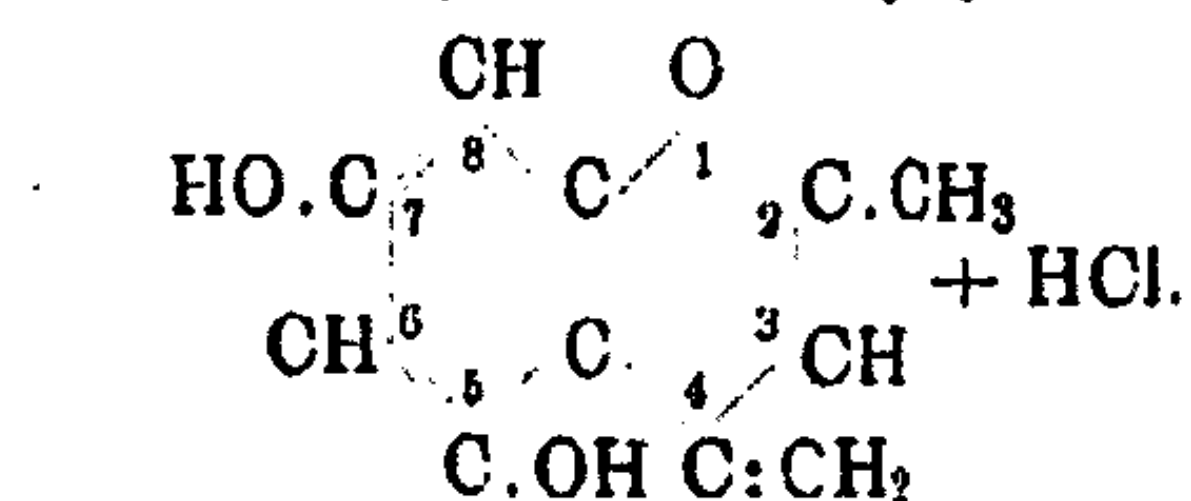
C₁₃H₁₂O₃. Ber. C 72.2, H 5.5.

Gef. » 72.0, » 5.8.

Ein Methylierungsproduct des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols]

konnte, trotz mannigfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen bis jetzt nicht erhalten werden, da bei Gegenwart von Alkali und Anwendung erhöhter Temperatur regelmässig Zerstörung des Pyranolkernes stattfand.

Condensationsproduct aus Phloroglucin und Acetylaceton:
Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol].



In einem Gemisch von 1 g Acetylaceton und 15 ccm Eisessig werden 1.62 g gereinigtes Phloroglucin in der Wärme gelöst. Dann kühlt man ab und leitet bei niedriger Temperatur sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas ein. Schon nach Verlauf von wenigen Minuten beginnt die Abscheidung eines citronengelben Krystallpulvers, dessen Menge schnell zunimmt. Nachdem die Einwirkung des Chlorwasserstoffes ungefähr 15–20 Min. angedauert hat, kann man das Hydrochlorat des obigen Benzopyranols sofort abfiltriren. Es wird zunächst mit wenig Eisessig, dann mit angesäuertem Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen.

Für die Analyse wurde 1 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes aus 300 ccm einer Mischung von 90 pCt. Alkohol und 10 pCt. concentrirter reiner Salzsäure umkrystallisirt. Der sich abscheidende Körper wird auf dem Filter mit Aether gewaschen, an der Luft getrocknet und dann sofort zur Analyse gebracht, da er bei längerem Liegen und namentlich im Vacuum über Schwefelsäure leicht einen Theil seiner Salzsäure verliert.

0.1652 g Sbst.: 0.3526 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.1654 g Sbst.: 0.3541 CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.3264 g Sbst. ergaben 0.2072 g AgCl.

C₁₁H₁₀O₃ + HCl. Ber. C 58.3, H 4.9, Cl 15.7.
Gef. » 58.2, 58.4, » 5.0, 5.1, » 15.7.

Die Substanz besitzt also, im Gegensatz zum Resorcincondensationsproduct, kein Krystallwasser, entspricht also von vornherein durchaus obigem Formelbild. Die citronengelben Krystalle bilden unregelmässige, büschelförmig vereinigte Blättchen. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat mit rein gelber Farbe aufgenommen; die Lösung zeigt — wiederum entgegen dem Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] — keine Fluorescenz. Beim Behandeln mit

reinem, destillirtem Wasser tritt Dissociation in Base und Säure ein. Es ist unlöslich in Aether und anderen indifferenten, organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in 4 pCt. Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol, etwas leichter löslich in verdünntem, mit etwas Salzsäure versetztem Spiritus. Von ätzenden schwachen Laugen, ebenso wie von Ammoniakflüssigkeit, wird die aus dem Salz abgeschiedene Base mit bräunlich-rother Farbe aufgenommen und aus dieser Lösung das freie Pyranol-derivat durch Einleiten von Kohlensäuregas oder durch Zusatz von Essigsäure in gelblichen amorphen Flocken wieder ausgefällt. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Substanz bei 250° sich zu schwärzen, ohne eigentlich zu schmelzen.

Darstellung der Farbstoffbase des Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrates.

Zur Darstellung der Farbstoffbase wird das Hydrochlorat mit einer entsprechenden Menge Kaliumacetat gemischt und das Gemenge bei gelinder Wärme in viel Eisessig gelöst. Nach Verdünnen mit dem mehrfachen Volumen Wasser neutralisirt man die Lösung mit Soda, wodurch die Farbstoffbase in gelben Flocken ausgefällt wird, die bei längerem Stehen unendlich mikro-krystallinisch werden und dieses Aussehen auch nach dem Trocknen im Exsiccator beibehalten. Die Substanz enthält dann noch eine Molekel Krystallwasser; ihre Elementaranalyse ergab die folgenden Werthe:

0.1616 g Sbst : 0.3737 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — 0.1288 g Sbst.: 0.2889 g CO₂, 0.0676 g H₂O.

$C_{11}H_{10}O_3 + H_2O$. Ber. C 63.5, H 5.8.
Gef. » 63.1, 63.8, » 5.9, 5.9.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die Farbstoffbase, wie vorstehend beschrieben, im bestens getrockneten Wasserstoffstrom bei 110—115° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt.

0.2984 g Sbst. verloren 0.0269 g Wasser.

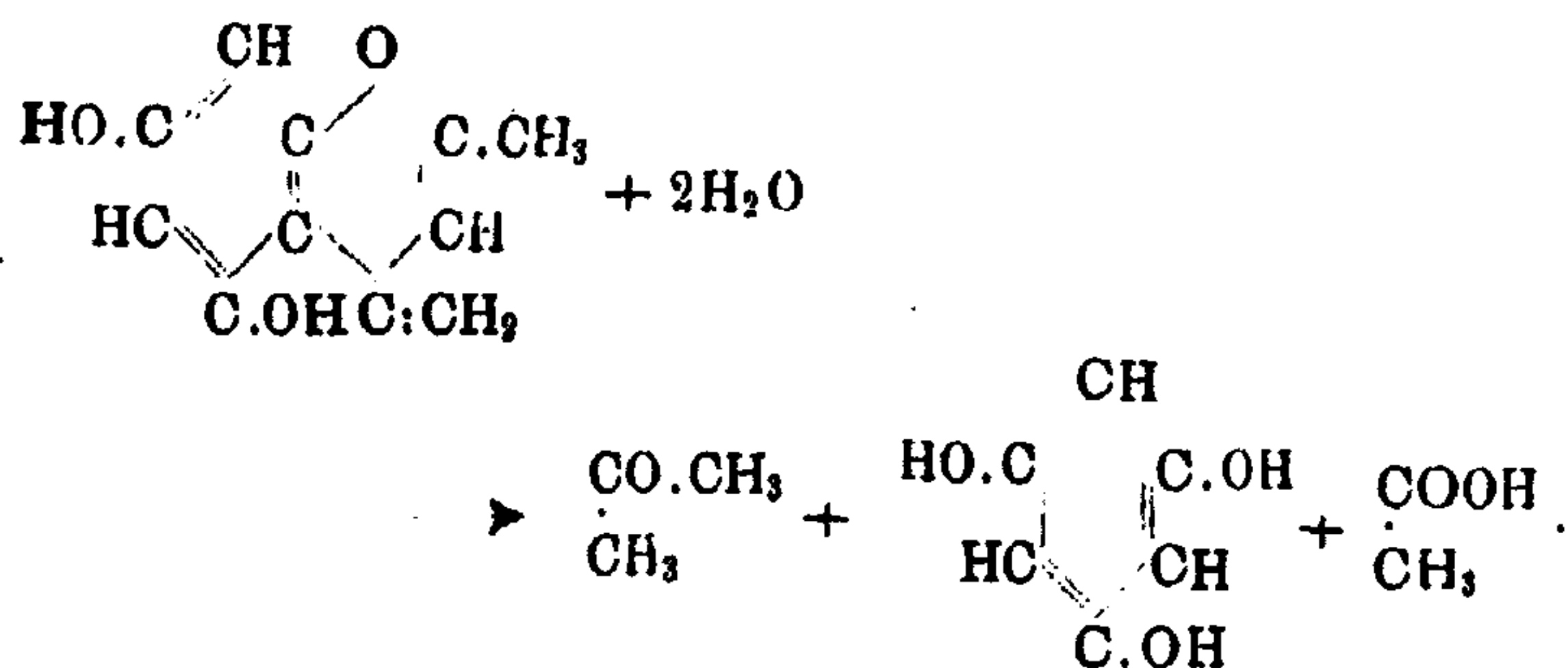
$C_{11}H_{10}O_3 + H_2O$. Ber. H₂O 8.7. Gef. H₂O 9.0.

In ihren sonstigen Eigenschaften stimmt die Farbstoffbase, das Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol], im Allgemeinen mit der entsprechenden, von uns genauer beschriebenen Monoxyverbindung überein.

Spaltung des Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

So wie bei der Spaltung des Anhydro-2.4-dimethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] durch Kalilauge glatt Aceton und Resacetophenon entstehen, so sollte man annehmen, dass sich unter den gleichen Bedingungen aus der Dioxyverbindung Aceton und 2.4.6-Trioxycetophenon bilden müssten. Da als Zerlegungsproducte indessen neben Aceton,

Phloroglucin und Essigsäure aufgefunden werden, so ist anzunehmen, dass das primär entstandene Trioxyketon unter der Einwirkung des ätzenden Alkalis weiterhin in die zwei genannten Körper gespalten wurde, sodass der ganze Vorgang im Sinne folgenden Schemas zu deuten ist:



Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei der Spaltung des Resorcincondensationsproductes. Mit den Wasserdämpfen destillierte Aceton über, welches nach der beschriebenen Weise isolirt und charakterisirt wurde. Den alkalischen Destillationsrückstand stumpften wir zum grössten Theil mit Salzsäure ab, übersättigten ihn mit Kohlensäure und extrahirten das Phloroglucin durch oftmaliges Schütteln mit neuen Aethermengen. Das endlich isolirte Phloroglucin stimmte in allen seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem ursprünglich angewandten überein: es krystallisirt aus Wasser in weissen Blättchen vom Schmp. 209°; seine Lösung schmeckt süss, sie giebt die Eisenchloridreaction u. s. w.

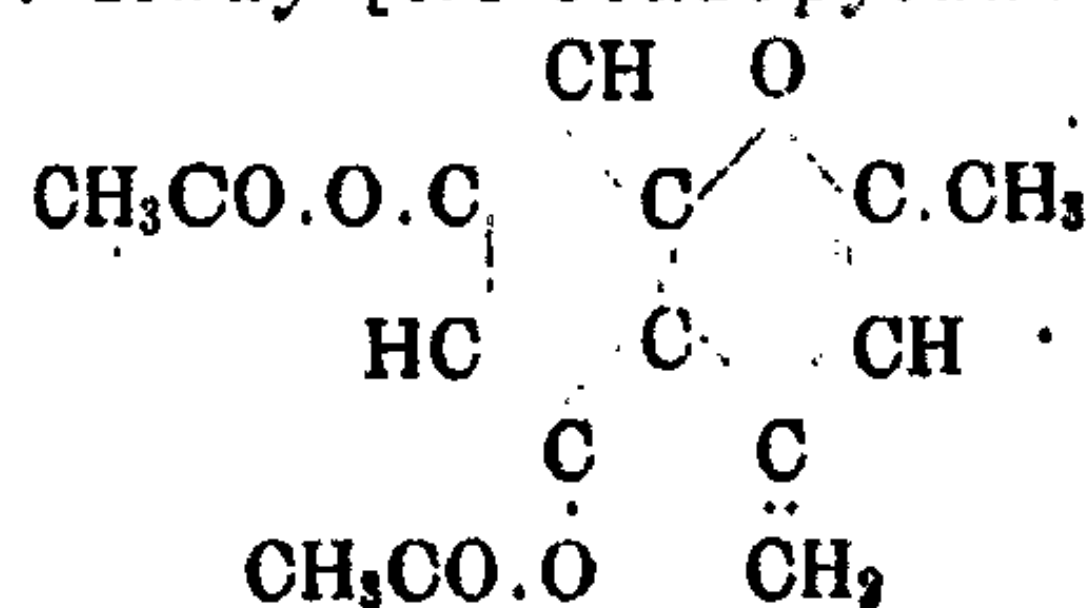
Neutralisirt man die phloroglucinfreie, doppeltkohlensaures Alkali enthaltende, wässrige Lösung genauestens mit Salzsäure, dampft ein, übersättigt mit Salzsäure und extrahirt den Brei mit Aether, so lässt sich schliesslich noch Essigsäure durch bekannte Reactionen nachweisen.

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols].

0.5 g des Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-dioxy-[1.4-benzopyranol] chlorhydrates werden in 25 ccm siedendem 50 procentigem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 10 ccm einer heissen, alkoholischen Pikrinsäurelösung (1:15) hinzugegossen. Die sich schnell abscheidende Krystallmasse wird aus Sprit, der $\frac{1}{2}$ pCt. Pikrinsäure enthält, umkrystallisirt; man gewinnt das Additionsproduct so in kleinen, gelben Prismen, die in ihren Eigenschaften, ebenso wie die ihr zu Grunde liegende Base, im Allgemeinen mit denjenigen der entsprechenden, sich vom Resorcin ableitenden Verbindung übereinstimmen.

0.1845 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.0547 g H₂O.
 C₁₁H₁₀O₃ + C₆H₇(OH)(NO₂)₃ = C₁₇H₁₃O₁₀N₃.
 Ber. C 48.7, H 3.1.
 Gef. » 48.9, » 3.3.

Das Acetylierungsproduct des Anhydro-2.4-dimethyl-
 5.7-dioxy-[1.4-benzopyranols].



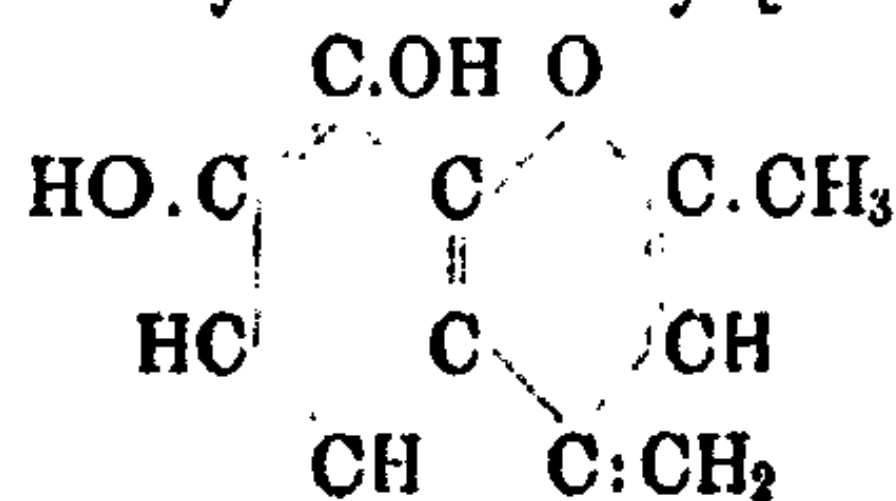
1 g des Pyranolchlorhydrates wird mit einer Mischung von 1.8 g entwässertem Natriumacetat, 2.5 g Essigsäureanhydrid und 5 g Eisessig langsam zum Kochen erhitzt und solange, d. h. etwa eine Stunde, im Sieden erhalten, bis eine Intensitätsvermehrung der schmutzig-grünen Farbe der Lösung nicht mehr zu bemerken ist. Dann giesst man in Wasser und arbeitet weiter wie bei dem beschriebenen Acetylierungsproduct der Resorcincondensation genau angegeben worden ist. Man erhält auf diese Weise ein gelblich-weisses, amorphes Pulver, das bis jetzt auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Es löst sich leicht in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester und Nitrobenzol, schwieriger in kaltem Alkohol und nicht in Ligroin.

Schwefelsäure nimmt das Anhydro-2.4-dimethyl-5.7-disacetoxy-[1.4-benzopyranol] mit gelber Farbe auf; auch diese Lösung fluorescirt nicht. Beim Erhitzen im Capillarrohr sintert es zwischen 145—155° zu einer rothbraunen, harzigen Masse zusammen.

Zur Analyse wurde das exsiccatorrockne Präparat, um die letzten Spuren von anhaftender Feuchtigkeit zu entfernen, bei 60° im Wasserstoffstrom getrocknet.

0.1801 g Sbst.: 0.3138 g CO₂, 0.0621 g H₂O.
 C₁₅H₁₄O₅. Ber. C 65.7, H 5.1.
 Gef. » 65.8, » 5.3.

Condensationsproduct aus Pyrogallol und Acetylaceton:
 Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol],



In einem Gemisch von 25 ccm Eisessig und 10 g Acetylaceton werden 12.6 g Pyrogallol gelöst und in diese Lösung sorgfältig ge-

trocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Bereits nach 10 Minuten hat die Flüssigkeit eine tief rothbraune Farbe angenommen, und es scheiden, wenn man noch weitere 30—40 Minuten Salzsäure einwirken lässt, dunkelorange-rothe Krystalle ab. Dann lässt man die Reaktionsflüssigkeit mehrere Stunden in der Kälte stehen, filtrirt nun erst den Krystallbrei ab und wäscht ihn mit Eisessig und Aether aus. Das Rohproduct wird umkrystallisirt, indem man einen Theil desselben in 25 Theilen einer Mischung von 90 ccm Alkohol und 10 ccm reiner concentrirter Salzsäure heiss auflöst. Die nach längerem Stehen angeschossenen Krystalle werden wie angegeben von der Mutterlauge befreit, an der Luft getrocknet und dann sofort zur Analyse gebracht, da sie beim Liegen und im Exsiccator über Schwefelsäure Salzsäure verlieren. Das Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]-chlorhydrat krystallisirt mit einer Molekel Wasser in orangerothern Nadeln.

0.1590 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.3273 g Sbst.: 0.1922 g AgCl.

C₁₁H₁₀O₃.HCl + H₂O. Ber. C 54.0, H 5.3, Cl 14.5.
Gef. » 53.9, » 5.6, » 14.5.

Das Chlorhydrat wird von Schwefelsäure mit citronengelber Farbe aufgenommen, die Lösung zeigt, wie diejenige des entsprechenden Phloroglucinderivates und im Gegensatz zum Resorcincondensationsproduct, keine Fluorescenz. Behandelt man sie mit reinem Wasser, so spaltet die Verbindung Säure ab. Sie ist unlöslich in Aether und anderen indifferenten, organischen Lösungsmitteln, leicht löslich aber in angesäuertem Wasser und angesäuertem, verdünntem Alkohol mit orangerother Farbe. Fügt man Alkali im Ueberschuss hinzu, so entsteht im ersten Augenblick eine tiefblaue Lösung, deren Färbung indessen schnell in gelbbraun umschlägt, versetzt man aber vorsichtig mit verdünntem Ammoniak, so wird zunächst die Farbstoffbase in violettrothen, amorphen Flocken abgeschieden. Sie lösen sich indessen in überschüssigem Fällungsmittel wieder mit violetter Farbe auf, die zwar etwas beständiger als die blaue ist, jedoch ebenfalls bald in gelbbraun übergeht. Beim Erhitzen im Capillarrohr zersetzt sich das Chlorhydrat oberhalb 200°, ohne zu schmelzen.

**Darstellung der Farbstoffbase des
Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol]-
chlorhydrates.**

Man löst das Chlorhydrat in möglichst wenig, schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser auf und versetzt mit überschüssigem Natriumacetat, wodurch die Farbbase in Form eines violettrothen, amorphen Niederschlages abgeschieden wird, der abgenutscht und so lange mit Wasser nachgewaschen wird, bis der Ablauf keine Chlor-

reaction mehr zeigt. Man trocknet die Base zunächst im Vacuum über Schwefelsäure, dann im Wasserstoffstrom bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Die Elementaranalyse ergibt, dass auch hier ein Anhydrokörper vorliegt.

0.1185 g Subst.: 0.2871 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 63.5, H 5.8.

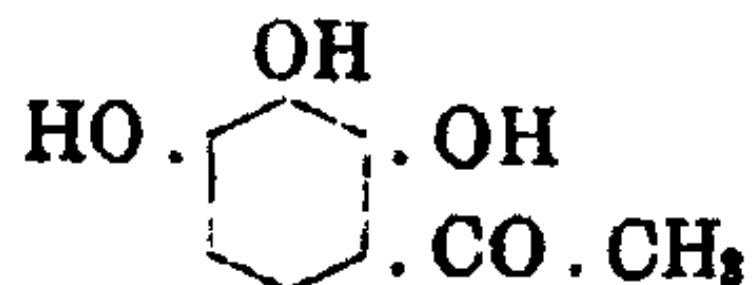
C₁₁H₁₀O₃. Ber. C 69.5, H 5.2.

Gef. » 69.0, » 5.4.

Die Farbstoffbase ist ein violettrothes, amorphes Pulver, welches sich, im Capillarrohr erhitzt, über 150° schwärzt, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen. Sie löst sich mit violettrother Farbe leicht auf in Alkohol, Aether und Pyridin, mit braunrother Farbe in Eisessig, ist schwerer löslich, und zwar wiederum violettroth, in Nitrobenzol, Chloroform und Essigester, sehr schwer löslich in Benzol und Aether und unlöslich in Ligroin. Letzteres fällt deshalb die Base — immer aber amorph — aus ihren geeigneten Lösungen aus.

Spaltung des Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols] durch 10-procentige Kalilauge.

Die Aufspaltung von 5 g des Chlorwasserstoffadditionsproductes wurde nach derselben Methode ausgeführt, die bei dem entsprechenden Resorcincondensationskörper genauer beschrieben worden ist. Nur muss man hier beim Destilliren sehr vorsichtig sein, da die Mischung, infolge starken Schäumens, die Neigung zeigt, leicht überzusteigen. Aus dem Destillat wurde nach bekanntem Verfahren Aceton isolirt, und durch Ueberführung in sein *p*-Nitrophenylhydrazon charakterisirt, der alkalische Destillationsrückstand wiederum zunächst mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge von Mineralsäure versetzt, und dann der Rest durch Einleiten überschüssiger Kohlensäure abgestumpft. Dieser Lösung lässt sich durch häufiges Ausschütteln mit Aether Gallacetophenon von der Constitutionsformel



entziehen, ein Körper, der bereits von Nencki und Sieber¹⁾ beschrieben und untersucht worden ist. Er wurde von uns in Form weisser, perlmutterglänzender Blättchen erhalten, die in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber nur wenig löslich sind und bei 168° schmelzen. Ihre Elementaranalyse lieferte die für die Formel des Gallacetophenons verlangten Zahlen:

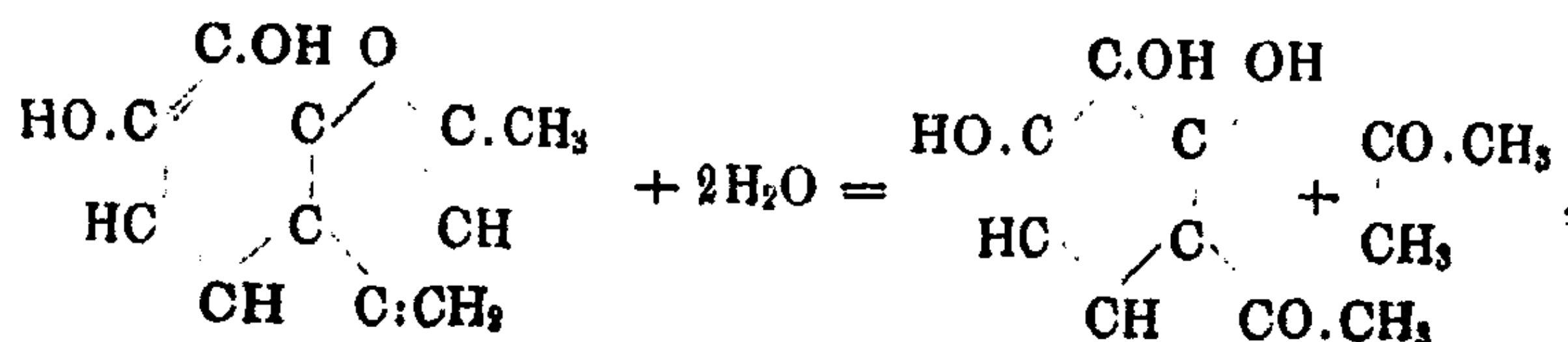
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 151.

0.1456 g Sbst.: 0.3046 g CO₂, 0.0630 g H₂O.

C₈H₈O₄. Ber. C 57.1, H 4.7.

Gef. » 57.1, » 4.8.

Die ganze Aufspaltung des vorliegenden Pyranolderivates verläuft demnach, da andere Zersetzungsproducte nicht aufzufinden waren, nach folgender Gleichung:



eine Reaction, durch welche gleichzeitig die Constitutionsformel des Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols] eindeutig bestimmt wird.

Darstellung des Pikrinsäureadditionsproductes des Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols].

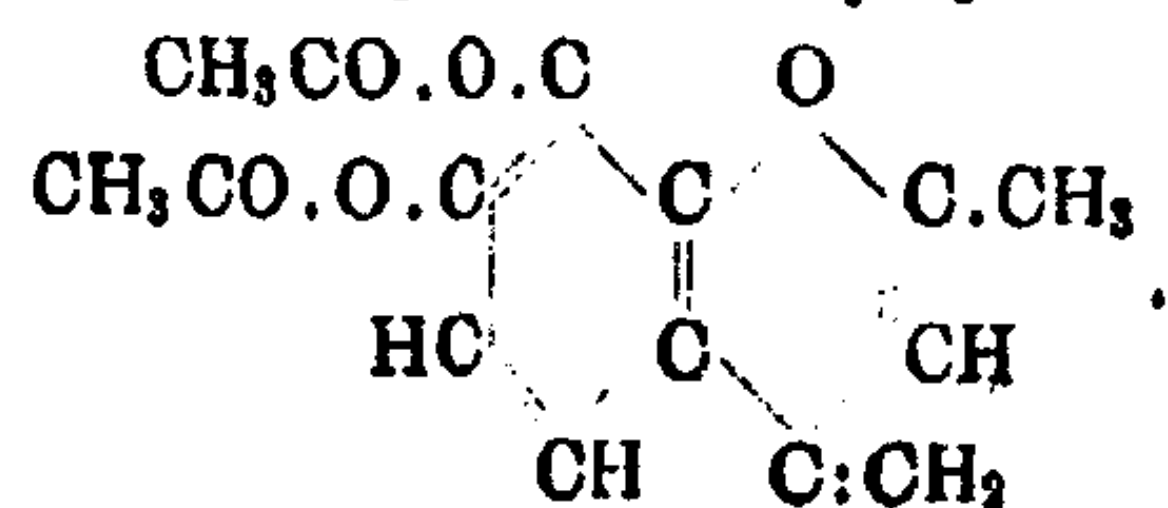
1 g des Chlorhydrates wird in einer Mischung von 10 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser gelöst, und diese Lösung mit 20 ccm einer Pikrinsäurelösung (1:15) versetzt. Das sich alsbald abscheidende Krystallpulver wird aus 60-procentigem Alkohol, der $\frac{1}{2}$ pCt. Pikrinsäure enthält, umkrystallisirt. Die gereinigte Pikrinsäureverbindung ist ein orangerotes, krystallinisches Präparat, bestehend aus zu Büscheln vereinigten feinen Nadelchen, die in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden, bereits beschriebenen Körpern übereinstimmen, vor allem, wie auch diese, nur in der Anhydroform erhalten werden können.

0.1467 g Sbst.: 0.2628 g CO₂, 0.0438 g H₂O.

C₁₇H₁₃O₁₀N₃. Ber. C 48.7, H 3.1.

Gef. » 48.9, » 3.8.

Das Acetylierungsproduct des Anhydro-2.4-dimethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranols],



1 g des Chlorhydrates werden mit 1.8 g geschmolzenem Natriumacetat, 2.5 g Essigsäureanhydrid und 8 g Eisessig in der schon beschriebenen Weise zum Sieden erhitzt und das Acetylierungsproduct durch Eingiessen in Wasser ausgefällt. Durch wiederholtes Umlösen

wird das Anhydro-2.4 dimethyl-7.8-disacetoxy-[1.4-benzopyranol], nach dem Trocknen im Vacuum und im Wasserstoffstrom, als gelblich-weisses, amorphes Pulver erhalten, dem dieselben Eigenschaften zukommen, wie den beiden anderen, bereits beschriebenen Acetylpyranolen.

0.1240 g Sbst.: 0.2965 g CO₂, 8.0576 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₅. Ber. C 65.7, H 5.1.

Gef. » 65.2, » 5.2.

189. F. Kehrmann und J. Eichler¹⁾: Ueber Nitro- und Amino-Flavinduline.

(Eingegangen am 12. April 1901.)

In dem Patent No. 97639 sind einige Farbstoffe kurz beschrieben, welche durch Einwirkung von verschiedenen Aminobasen auf Flavindulin und Naphtoflavindulin erhalten werden. Wie in einer der früheren Mittheilungen²⁾ gezeigt ist, tritt bei der Einwirkung der Amine auf Flavindulin der Aminrest in den Benzolkern in *p*-Stellung zum dreiwertigen Stickstoff des Azinringes. Dass das Naphtoflavindulin³⁾ im Naphtalinkern angegriffen wird, wobei dann Derivate des Phenanthrosindulins entstehen, dürfte aus Nachstehendem zur Genüge hervorgehen.

Wir haben ferner die Nitrirung des Flavindulins und Naphtoflavindulins studirt, die erhaltenen Nitrokörper reducirt und die so erhaltenen grünen Farbstoffe mit denjenigen verglichen, welche früher aus Mononitro- resp. Dinitro-Phenanthrenchinon erhalten und von Kehrmann und Kikine⁴⁾ beschrieben worden sind.

Aus dem Flavindulin entstehen bei nur kurze Zeit, 5–10 Minuten, andauernder Einwirkung rauchender Salpetersäure mindestens drei verschiedene Mononitroderivate, von denen eines in reinem Zustande isolirt werden konnte. Dasselbe ist mit keinem der bisher bekannten Mononitroflavinduline identisch und liefert durch Reduction ein schön grün gefärbtes, ebenfalls bisher nicht erhaltenes Amino-flavindulin. Da sich das in der Nitrirungs-Mutterlauge enthaltene Gemisch durch Krystallisation nicht trennen liess, wurde es ebenfalls reducirt. Aus dem Reductionsproduct gelang es, ohne besondere Schwierigkeit, zwei weitere Aminoflavinduline zu isoliren, von denen das eine, in relativ grosser Menge erhalten, mit dem von Kehrmann und Kikine⁴⁾ beschriebenen identificirt werden konnte. Das andere.

¹⁾ Vergl. Josef Eichler: Dissertation. Genf. W. Kündig & Sohn. Vieux Collège. ²⁾ Kehrmann und Hiby, S. 1035.

³⁾ Diese Berichte 20, 1183 [1887]. ⁴⁾ Diese Berichte 32, 2633 [1899].

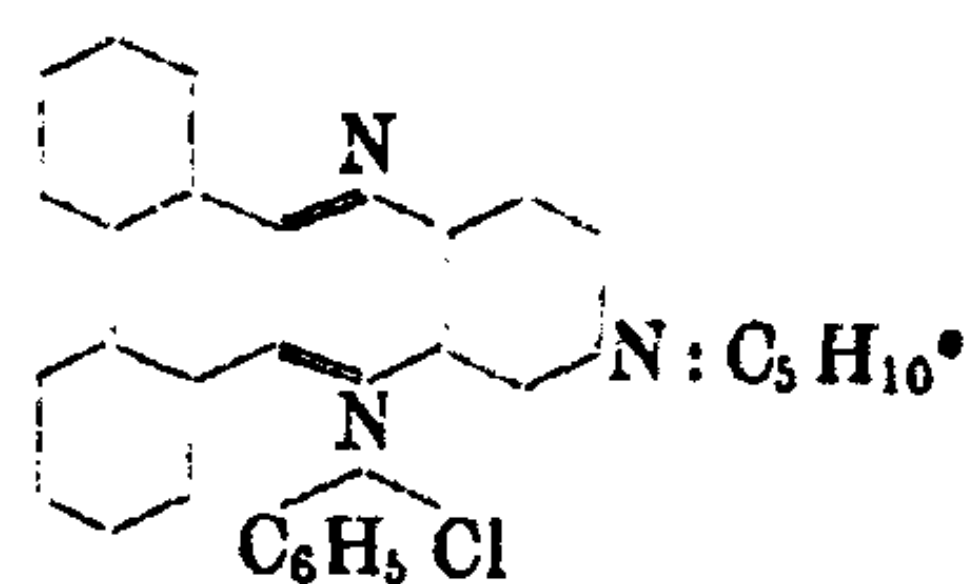
ein bisher unbekanntes Isomeres, wurde in so geringer Menge erhalten, dass seine Untersuchung noch nicht ausgeführt werden konnte.

Aus dem Naphtoflavindulin entsteht selbst bei gemässiger Einwirkung von Salpetersäure ein derartig complexes Gemisch verschiedener Nitroproducte, dass auch deren Trennung bisher nicht durchgeführt werden konnte.

Lässt man die Salpetersäure während 12 Stunden bei 0° auf Flavindulin einwirken, so entsteht ebenfalls ein kaum trennbares Gemisch, aus welchem nur ein Dinitroflavindulin isolirt werden konnte, welches von dem bisher beschriebenen¹⁾ verschieden ist.

Experimenteller Theil.

3-Piperidinoflavindulin,



5 g Flavindulinchlorid wurden in 10 ccm Wasser und 100 ccm Alkohol [heiss gelöst, abgekühlt, mit der doppelten theoretischen Menge Piperidin versetzt und 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die sich zunächst grün färbende Lösung wird rasch dunkelblau. Durch Einblasen von Dampf wird nun das überschüssige Piperidin und [der Alkohol entfernt, die blaue Lösung von einer harzigen Ausscheidung abfiltrirt und diese noch wiederholt mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure ausgezogen. Auf Zusatz von viel gesättigter Kochsalzlösung zu den vereinigten Filtraten erstarren diese zu einem Brei kupferglänzender Krystalle, welche abgesaugt, in siedendem Wasser gelöst, filtrirt und durch wenig Salzsäure nochmals ausgeschieden werden. Man erhielt so lebhaft kupferglänzende, dunkelblaue Nadelchen, welche in kaltem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Diese Lösungen sind indigoblau und zeigen anscheinend keine Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit fuchsinrother Farbe, welche auf Wasserzusatz zunächst orange-gelb wird und auf Zusatz von viel Wasser über grün in dunkelblau übergeht. Zur Analyse²⁾ wurde das Chlorid bei 110—120° getrocknet.

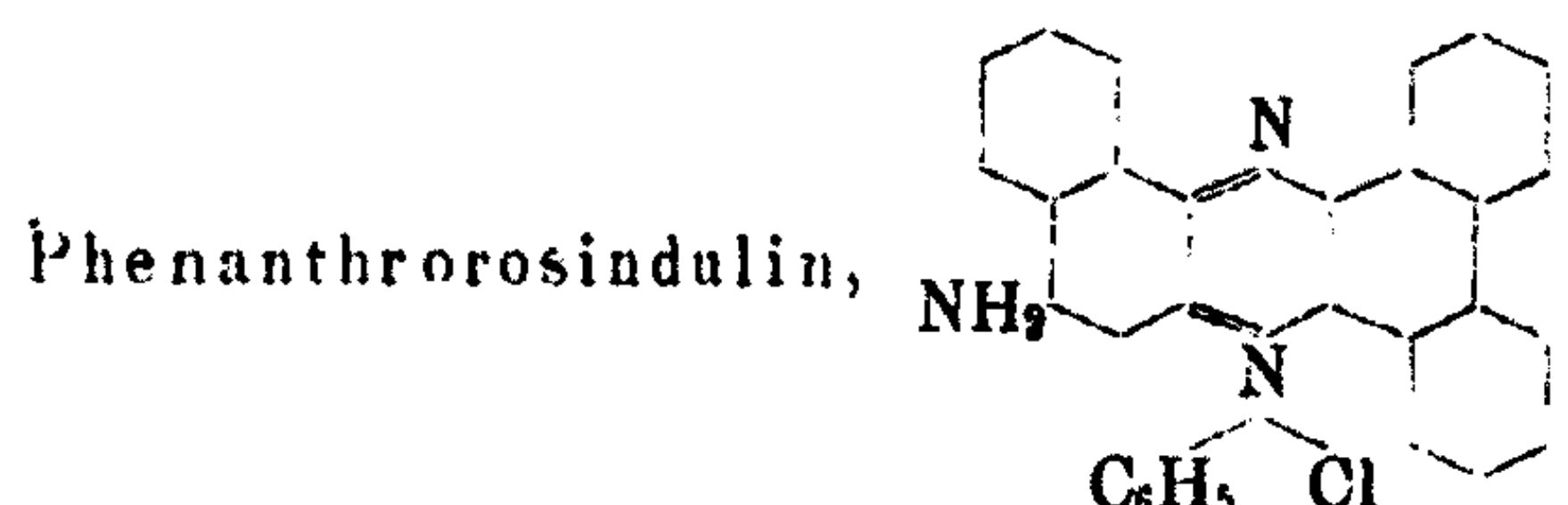
$C_{31}H_{26}N_3Cl + H_2O$. Ber. Cl 7.19, C 75.88, H 5.67.
Gef. » 6.55, » 75.31, 75.55, » 6.23, 6.09.

¹⁾ l. c. ²⁾ Die in dieser Arbeit mitgetheilten Analysen sind von Hrn Eichler ausgeführt.

Die Analyse des gelegentlich der Chlor-Bestimmung erhaltenen und bei 110° getrockneten Bichromats, eines blaugrünen, in Wasser unlöslichen, flockig krystallinischen Niederschlages, ergab:



Salpetersäure fällt aus der wässrigen Lösung des Chlorids ein schwer lösliches Nitrat in Gestalt kupferglänzender Nadelchen. Tannirte Baumwolle wird in Indigo-blauen, Säure- und Seifen-echten Tönen angefärbt, jedoch besitzt der Farbstoff wegen geringer Lichtechtheit kein technisches Interesse.



Dieser schön fuchsinrothe Farbstoff entsteht recht glatt durch gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und Luft auf eine alkoholische Lösung von Naphtoflavindulinchlorid. Letzteres wurde durch Condensation von Phenanthrenchinon mit Phenyl-*o*-naphtylendiaminchlorhydrat in Eisessig-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten und durch Auflösen des abgesaugten Condensationsproductes in Wasser, Filtriren und Fällen mit etwas Kochsalzlösung gereinigt.

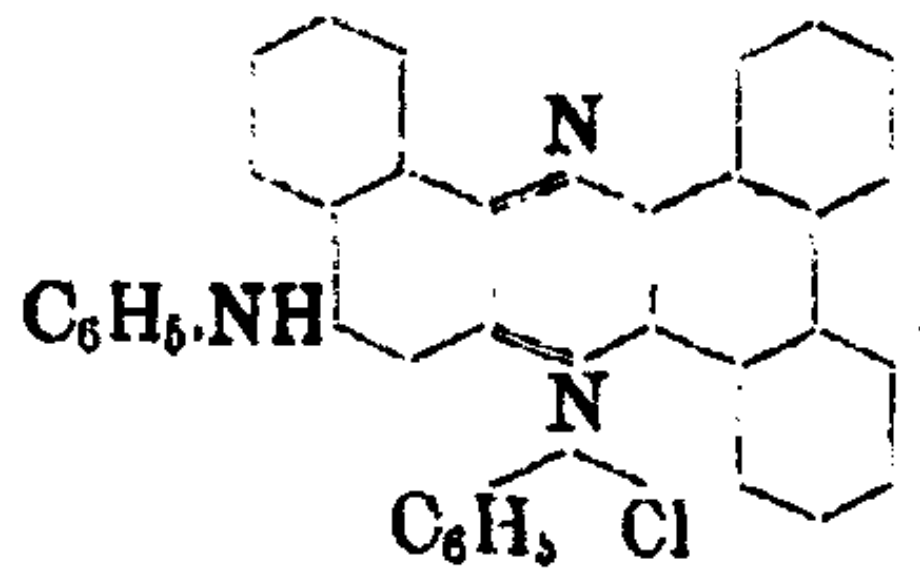
Zur Darstellung des Rosindulin-Derivates wurden 5 g in 80-procentigem Alkohol gelöst und in die Flüssigkeit gleichzeitig Ammoniak-Gas und Luft in langsamem Strome eingeleitet, wobei sich dieselbe bald dunkelroth färbt. Sobald keine Zunahme der Intensität der Farbe mehr stattfindet, wird das gelöste, überschüssige Ammoniak durch einen kräftigen Luftstrom entfernt, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, stark mit siedendem Wasser verdünnt und der Alkohol mit Dampf abdestillirt. Man filtrirt siedend ab, zieht den ungelösten Rückstand mehrmals mit angesäuertem Wasser aus und versetzt die sämtlichen vereinigten Filtrate mit 10—20 ccm starker Salzsäure. Das nach dem Erkalten in Gestalt eines halb gelatinösen, halb krystallinischen Niederschlages ausgeschiedene Chlorid saugt man ab und krystallisirt aus Alkohol um. Man erhält prächtige, zoll-lange, zu Drusen vereinigte, dunkelrothe Prismen von charakteristischem Bronceglanz, welche in kaltem Wasser kaum, etwas mehr in siedendem, leicht aber in Alkohol mit fuchsinrother Farbe löslich sind. Letztere Lösung zeigt schwache, dunkelrothe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit violettblauer Farbe, welche auf Wasserzusatz über braungelb in roth übergeht. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110—120° getrocknet.

$C_{30}H_{20}N_3Cl$. Ber. C 78.68, H 4.37, N 9.18, Cl 7.76.
Gef. » 78.55, » 5.20, » 9.08, » 7.95.

Das als dunkelrother, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhaltene Bichromat wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{30}H_{20}N_3)_2Cr_2O_7$. Ber. Cr 9.81. Gef. Cr 9.81.

Phenanthrophenylrosindulin,



5 g Naphtolavindulinchlorid wurden in Alkohol von 80 pCt. gelöst, 10 g Anilin hinzugefügt und das Gemisch nach 24-stündigem Stehen in einer Porzellanschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Den Rückstand zieht man wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Alkohols aus, concentrirt die vereinigten Extracte und versetzt mit etwas Salzsäure, worauf nach einigem Stehen das Chlorid des Farbstoffes auskrystallisirt. Dieses wird abgesaugt und aus siedender, alkoholischer Lösung durch Zusatz von etwas Salzsäure von Neuem ausgeschieden. Es bildet prächtig kupferglänzende, grosse, dunkelvioletten Krystalle, welche in Wasser so gut wie unlöslich sind, sich dagegen gut in Alkohol und Essigsäure mit violetter Farbe lösen. Englische Schwefelsäure löst schmutzig blau, wenig Wasser färbt grün, während durch viel Wasser das darin unlösliche Sulfat als violettblauer Niederschlag unter Entfärbung der Lösung ausfällt. Zur Analyse wurde das Chlorid bei 110° getrocknet.

$C_{26}H_{24}N_2Cl$. Ber. C 80.97, H 4.49, N 7.87.
Gef. » 80.99, » 4.83, » 8.25,

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Flavindulin.

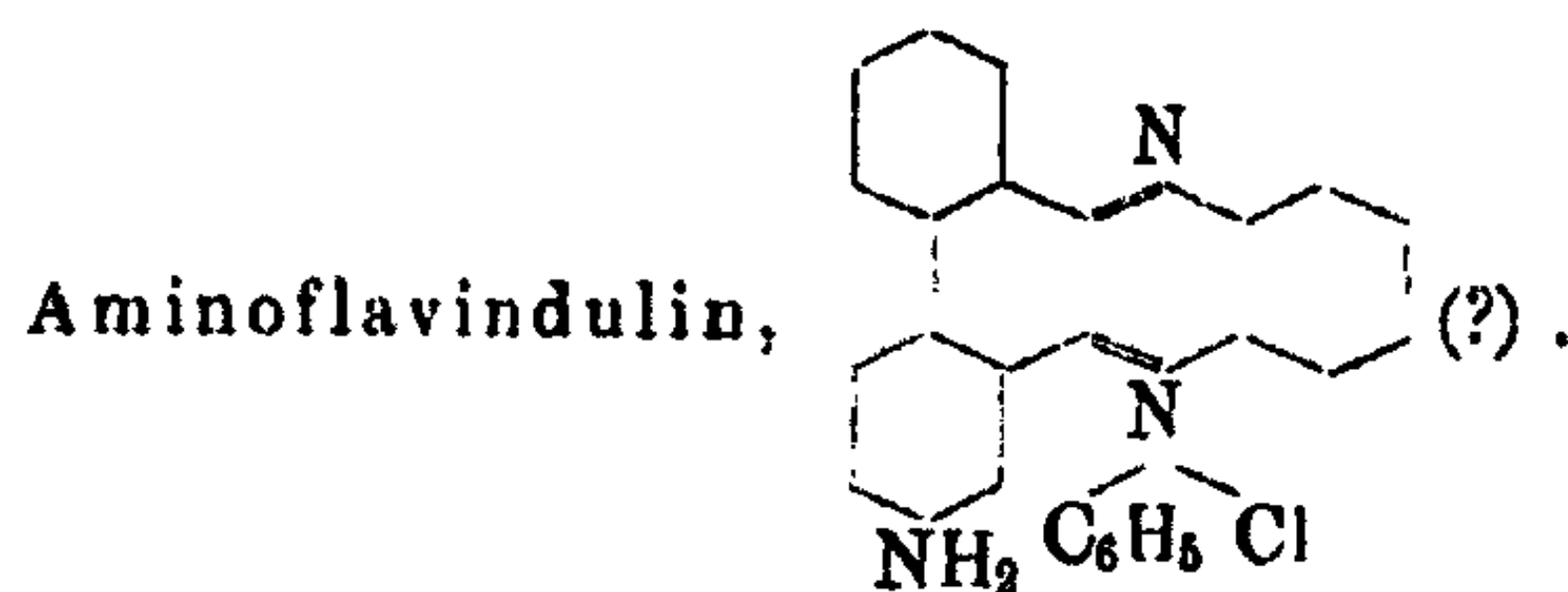
Behufs Vermeidung von Nebenreactionen wurde das Nitrat des Farbstoffes durch Ausfällen der klar filtrirten, wässrigen Lösung des Chlorids mittels verdünnter Salpetersäure, Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen des ziegelrothen, krystallinischen Niederschlages dargestellt.

Je 5 g desselben wurden unter Köhlen mit Eis in 20 ccm stärkster, abgeblasener Salpetersäure rasch portionsweise eingetragen und die anfangs blutroth, nach 5 Minuten orangeroth gewordene Lösung auf 50 g zerkleinertes Eis gegossen.

Das anfangs ölförmige, durch Reiben schnell krystallisirende Product wurde abgesaugt, mit Eiswasser etwas gewaschen und mit der gerade ausreichenden Menge kochenden Alkohols in Lösung ge-

bracht. Während des Erhaltens der gelben Lösung beginnt bereits eine Krystallisation strohgelber, glänzender Prismen, welche bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach einigen Stunden werden diese abgesaugt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und zur vollständigen Reinigung nochmals aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten andere Nitrokörper, von denen weiter unten die Rede sein wird. Die gereinigten Krystalle sind das Nitrat eines bisher unbekanntes Nitroflavindulins. Sie sind in Wasser und kaltem Alkohol wenig, etwas besser in siedendem Alkohol mit strohgelber Farbe löslich und werden durch Kochen mit reinem Wasser zersetzt. Englische Schwefelsäure löst schmutzig blutroth, auf Wasserzusatz citronengelb. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 110—120° getrocknet.

$C_{78}H_{16}N_3O_4$. Ber. N 12.06. Gef. N 12.20.



Entsteht durch Reduction des eben beschriebenen Körpers. Das Nitrat wird in wässrigem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und eine Auflösung der $1\frac{1}{2}$ -fachen theoretischen Menge Zinnchlorür in 20-procentiger Salzsäure hinzugefügt, welche unter der Voraussetzung berechnet ist, dass die Reduction bis zum Leukoamin-körper fortschreitet. Der anfangs entstehende, rothbraune, krystallinische Niederschlag des Leukonitro-körpers verschwindet bei fortschreitendem Kochen, und es entsteht eine klare, grünliche Lösung, welche bis zur beginnenden Krystallausscheidung eingedampft und dann mit viel Salzsäure verdünnt wird. Das als grünlich- oder gelblich-graues Krystallpulver ausgeschiedene Zinndoppelsalz des Leuko-körpers wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in der gerade hinreichenden Menge Alkohol siedend gelöst und mit einer concentrirten Eisenchloridlösung in geringem Ueberschuss versetzt. Während des Erhaltens krystallisirte aus der tief dunkelgrünen Lösung das Eisenchlorür-Doppelsalz des Farbstoffes in kurzen, glänzenden, grünschwarzen Prismen fast vollkommen aus. Diese wurden abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen, in Wasser unter Erwärmen gelöst, abgekühlt, mit so viel wässriger Natriumacetat-Lösung versetzt, dass dieses zur Bindung des Chlors ausreichte, und schliesslich mit festem Bromnatrium ausgesalzen. Das als grün-schwarzer, anfangs harziger, durch Reiben krystallisirender Nieder-schlag ausgeschiedene Bromid wird nochmals in heissem Wasser

gelöst, filtrirt und mit gesättigter Bromnatrium-Lösung versetzt. Das nunmehr fast reine Salz wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schöne, glänzende, dicke, dunkelgrüne Prismen, welche in Wasser und Alkohol ziemlich leicht mit gelblich grüner Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit kirschrother Farbe, welche auf Wasserzusatz citronengelb und nach dem Neutralisiren gelbgrün wird.

Das Chlorid wurde genau wie das Bromid aus dem Eisendoppelsalz unter Verwendung von Chlornatrium erhalten, gleicht demselben in allen Stücken und unterscheidet sich davon nur durch bedeutendere Löslichkeit. Es wurde zur Analyse bei 110–120° getrocknet.

$C_{26}H_{18}N_3Cl$. Ber. Cl 8.71. Gef. Cl 8.70.

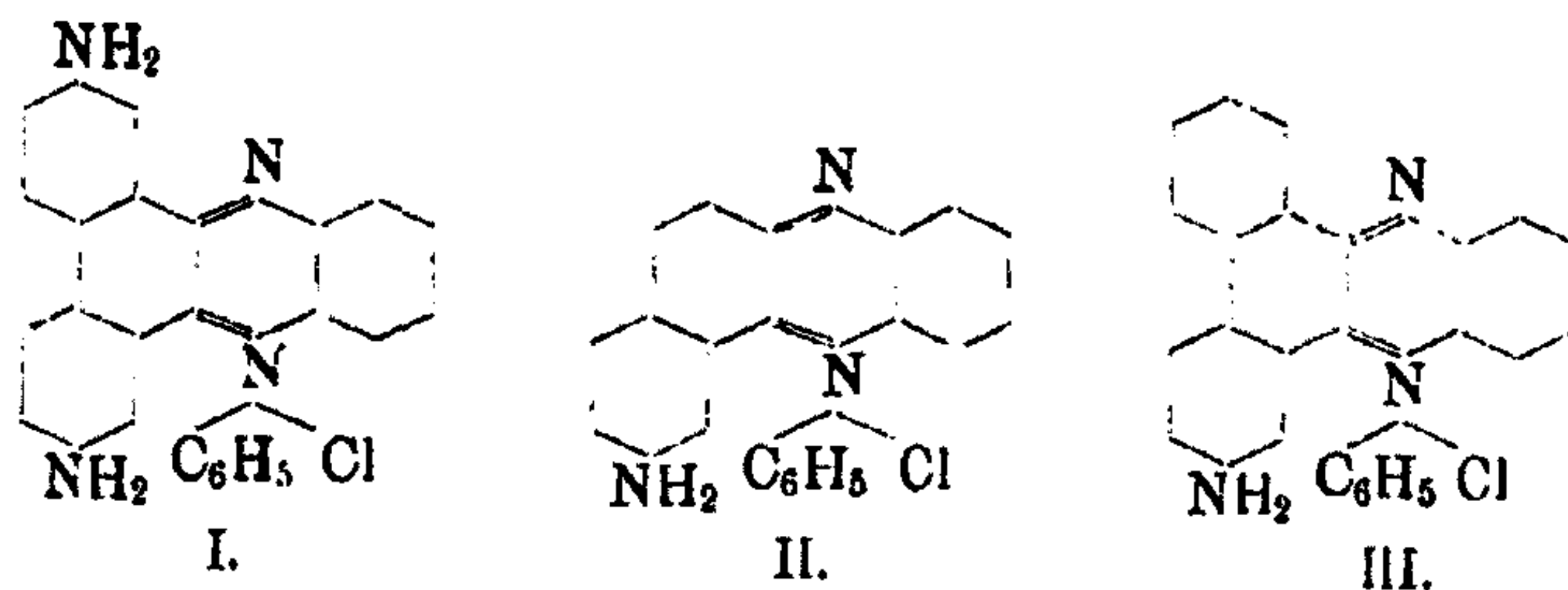
Das Bichromat, gelegentlich der Chlor-Bestimmung erhalten, ist ein krystallinischer, dunkelolivengrüner, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher bei 120° getrocknet und analysirt wurde.

$(C_{26}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$. Ber. C 65.00, H 3.75, N 8.75, Cr 10.83.
Gef. » 64.95, » (verunglückt) » 8.80, » 11.35.

Das Platin-Doppelsalz gleicht ganz dem Bichromat und wurde wie dieses analysirt.

$(C_{26}H_{18}N_3)_2PtCl_6$. Ber. Pt 16.92. Gef. Pt 16.42.

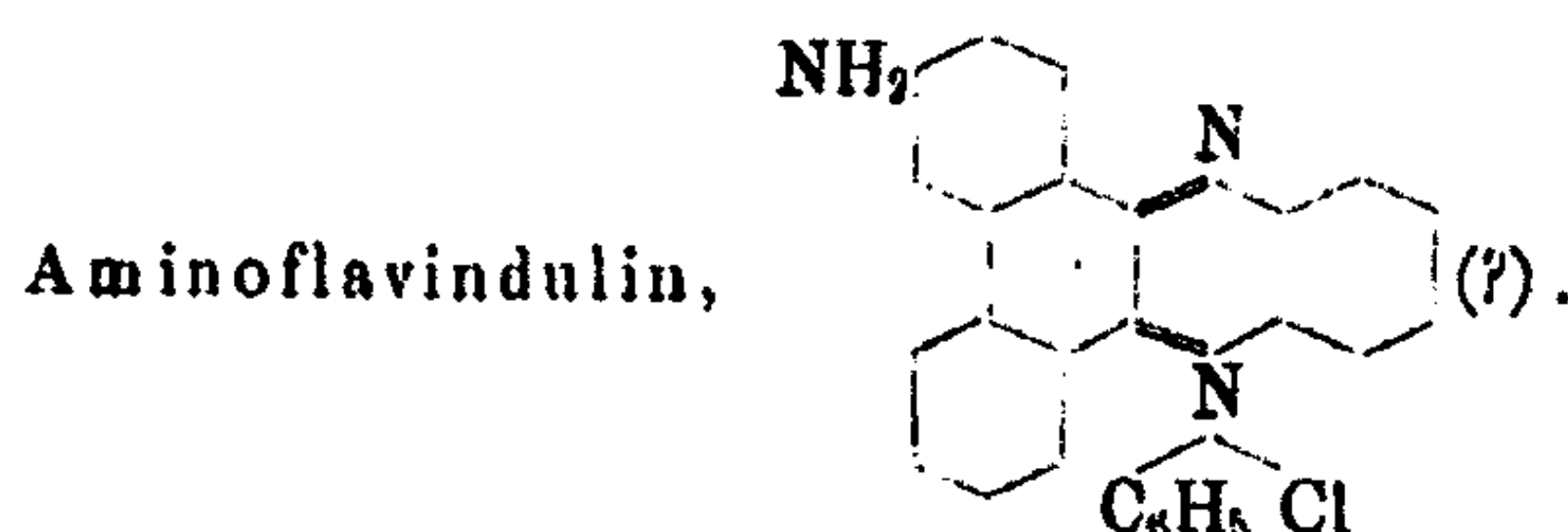
Das vorstehend beschriebene Aminoflavindulin besitzt grosse Aehnlichkeit einerseits mit dem von Kehrman und Kikine¹⁾ beschriebenen Diaminoflavindulin der folgenden Formel I, andererseits mit dem durch Nitriren und Reduction des Phenylisonaphtophenazoniums als Hauptproduct erhaltenen Isorosindulin, für welches die Constitutionsformel II kürzlich bewiesen worden ist²⁾, während es mit den übrigen bisher bekannten, im Naphtalin-Kern amidirten Isorosindulinen keine Verwandtschaft erkennen lässt.



Man kann demselben daher die zum mindestens sehr wahrscheinliche Constitutionsformel III zuweisen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2636 [1899].

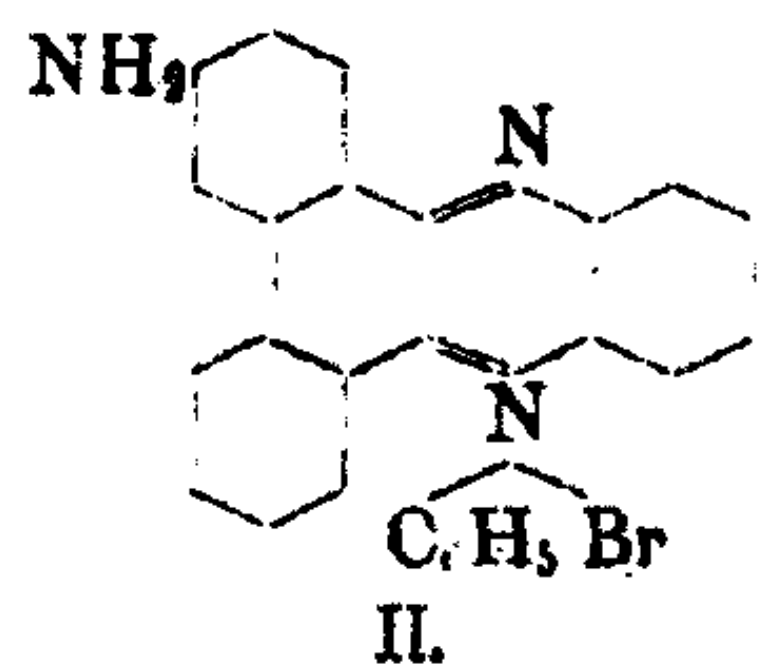
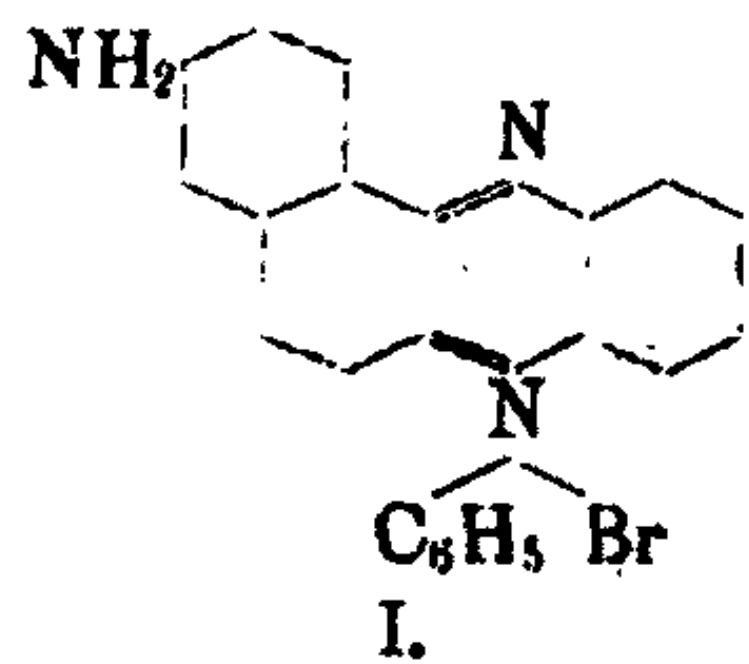
²⁾ Diese Berichte 33, 1546 u. 3277 [1900].



Da die in der Mutterlauge von der Alkohol-Krystallisation des rohen Nitroflavindulins enthaltenen Nitate sich durch fractionirte Krystallisation nicht trennen liessen, so wurde diese Mutterlauge eingedampft und die genügend concentrirte Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure in der beschriebenen Art mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt. Nachdem das braunrothe Zwischenproduct in Lösung gegangen war, schied sich bereits in der Hitze ein Leuko-Zinndoppelsalz in sehr schwer löslichen, glänzenden, hellgrauen Blättchen aus. Man liess erkalten, saugte ab und concentrirte das Filtrat stark. Von dem schwer löslichen Zinndoppelsalz ist weiter unten die Rede. Das genügend concentrirte Filtrat erstarrte zum Krystallbrei, welcher ebenfalls abgesaugt wurde. Schliesslich wurde die davon erhaltene Mutterlauge mit viel verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch von Neuem eine beträchtliche Ausscheidung erhalten wurde.

Die so erhaltenen, beiden leichter löslichen Fractionen des Leuko-Körpers erwiesen sich durch die Resultate der Oxydation als identisch und nahezu einheitlich. Die heiss bereiteten, alkoholischen Lösungen derselben lieferten auf Zusatz von Eisenchlorid in genügendem Ueberschuss zolllange, haarfeine, dunkelgrüne Nadeln eines Eisenchlorürdoppelsalzes, welches in der beschriebenen Art in das Bromid übergeführt wurde. Dieses zeigte sich durchaus identisch mit dem früher beschriebenen Monaminoflavindulin aus Nitrophenanthrenchinon und Orthoaminodiphenylamin¹⁾.

Was nun die Constitution dieses Farbstoffes betrifft, so spricht der Umstand, dass derselbe eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Isorosindulin der folgenden Formel I²⁾ zeigt, mit Entschiedenheit für die Formel II.



während die beiden früher³⁾ bevorzugten Formeln stark an Wahrscheinlichkeit verlieren.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2635 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 33, 3307 [1900].

³⁾ l. c.

Was endlich das nur in sehr geringer Menge erhaltene, schwer lösliche Leuko-Zinndoppelsalz betrifft, so konnte dasselbe leicht in ein Bromid übergeführt werden, dessen Lösungen eine blaugrüne Farbe besitzen. Leider reichte die davon bisher erhaltene Menge nicht zur weiteren Untersuchung.

Genf, den 27. März 1901.

Universitäts-Laboratorium.

190. F. Kehrmann und B. Guggenheim: Zur Kenntniss der Fluorindine.

(Eingegangen am 12. April 1901.)

Die bisher bekannten Vertreter dieser Körperklasse zeichnen sich zwar durch prächtige Färbungen und hervorragende Krystallisationsfähigkeit bei grosser Beständigkeit gegen hohe Temperaturen aus; indessen hat einerseits ihre zu geringe Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, andererseits ihre Säure- und Seifen-Unechtheit ihrer Anwendung als Farbstoffe bisher hindernd im Wege gestanden. Vom chemischen Standpunkte aus müssen diese Eigenschaften mit der Abwesenheit ausgeprägt basischer oder auch saurer Atomgruppen in den bisher bekannten Fluorindinen zusammenhängen, und man konnte voraussehen, dass werthvollere Farbstoffe resultiren würden, sobald die Einführung derartiger Gruppen gelungen war.

Von der mitgetheilten Ueberlegung ausgehend, haben wir die nachstehend beschriebenen Versuche ausgeführt, welche, wenn auch das gewünschte Ziel noch nicht ganz erreicht werden konnte, wenigstens einen ersten Schritt nach vorwärts auf dem bisher wenig durchforschten Gebiete bedeuten.

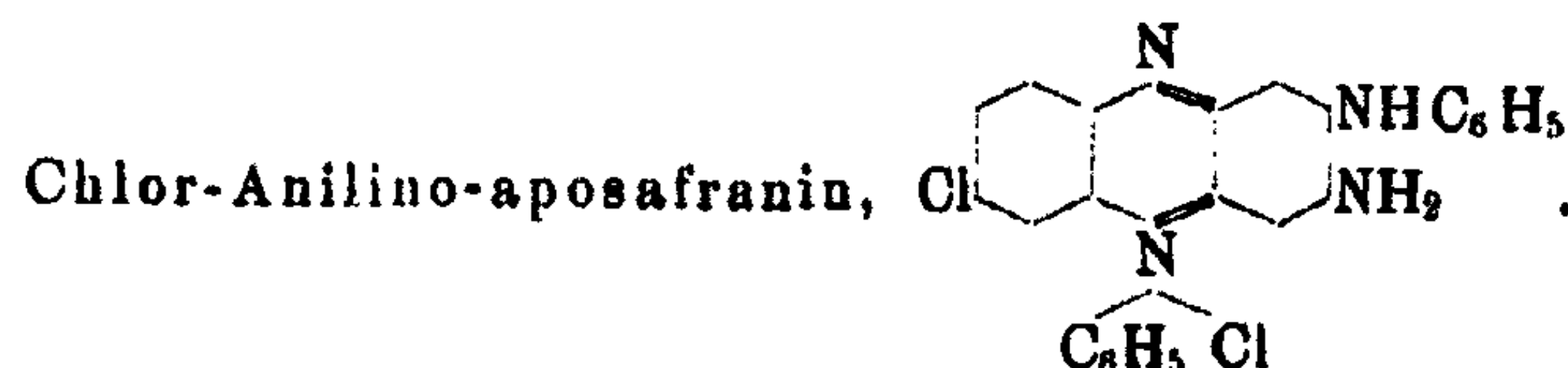
Nachdem sich gezeigt hatte¹⁾, dass in den aus Laubenheimer'schem Chloraminodiphenylamin dargestellten Azoniumverbindungen das Halogen verhältnissmässig leicht durch Reste aromatischer und fetter Amine ersetzt werden kann, konnte man hoffen, auf ähnliche Weise Amin-Reste auch in diejenigen Fluorindine einzuführen, welche mittels desselben Chlor-*o*-phenylendiamins nach Art der bisher beschriebenen Fluorindin-Synthesen aus Orthodiaminen erhalten werden sollten.

Die Durchführung dieser Idee ist in einigen Fällen ohne besondere Schwierigkeiten gelungen, und die erhaltenen Anilino-Fluorindine gehören zu den schönsten Substanzen, die wir kennen, zeigen jedoch leider nicht diejenigen Eigenschaften in ausreichendem Maasse,

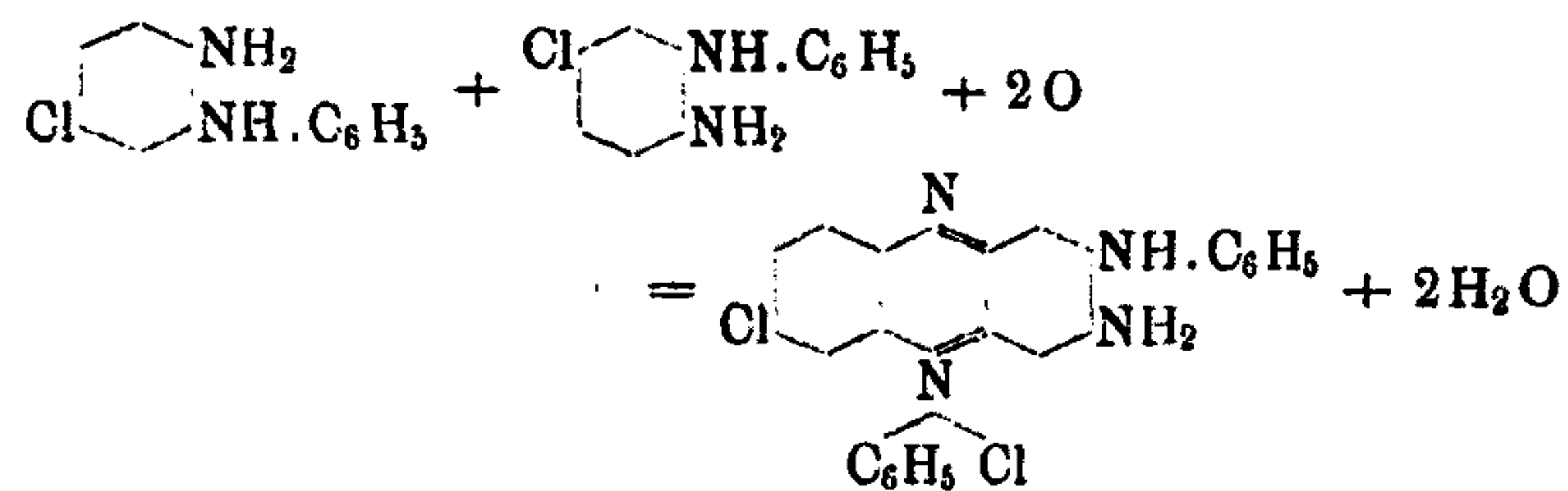
¹⁾ Kehrmann und Hiby, S. 1085.

die zur Verwendung der Producte als Farbstoffe unerlässlich sind, wenn auch im Vergleich mit den übrigen ein Fortschritt unverkennbar ist.

Ein anderer, von uns eingeschlagener Weg geht über die Nitro-Fluorindine, welche zu Amino-Fluorindinen reducirt werden sollten. Wir sind indessen in der Verfolgung dieses Gegenstandes bisher nur zur Darstellung einiger Nitro-Fluorindine gelangt, während deren Reduction noch nicht oder doch kaum studirt worden ist.



Dieser Farbstoff entsteht durch Oxydation von Chloraminodiphenylamin mit Eisenchlorid in gleicher Weise wie aus *o*-Aminodiphenylamin das Anilino-aposafranin entsteht. Er ist bereits vor mehr als 10 Jahren von O. Ernst¹⁾ erhalten, indessen seiner Natur nach nicht erkannt worden. Nachdem das Oxydationsproduct des *o*-Aminodiphenylamins, dank seiner Synthese aus Aposafranin und Anilin, als Anilino-aposafranin erkannt war, konnte es kaum mehr zweifelhaft sein, dass hier ein Chlorderivat des Letzteren vorlag. Da der Entdecker des Farbstoffs denselben nicht analysirt hat, so haben wir zunächst diese Lücke ausgefüllt, und hierdurch festgestellt, dass die Bildung desselben in analoger Weise, wie diejenige des Anilino-aposafranins erfolgt, entsprechend der Gleichung:



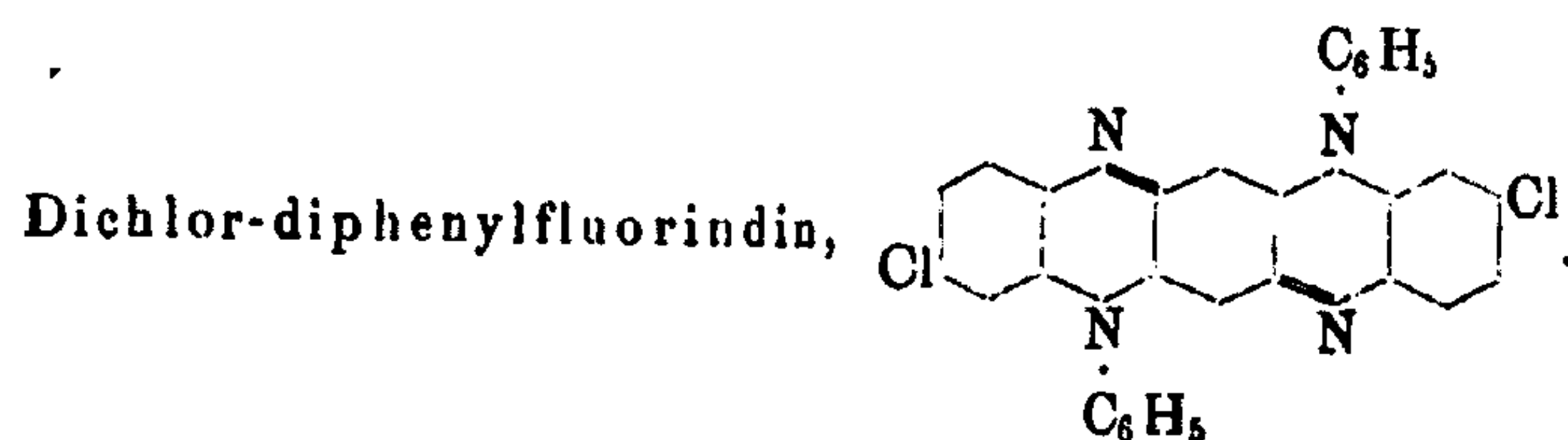
Zur Darstellung wurde die kalt gesättigte, alkoholische Lösung des Chlorhydrats des Diamins so lange unter Rühren tropfenweise mit concentrirter wässriger Eisenchloridlösung versetzt, bis dieselbe zu einem dicken Krystallbrei erstarrt war und erneuter Zusatz des Oxydationsmittels keine Vermehrung der Ausscheidung bewirkte. Nun wurde abgesaugt und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Da sich zeigte, dass die Krystalle ein Eisendoppelsalz darstellten, wurden dieselben in siedendem Alkohol gelöst, mit Ammoniak bis zur schwach

¹⁾ Diese Berichte 23, 3426 [1890].

alkalischen Reaction versetzt und siedend filtrirt. Während des Abkühlens krystallisirte die reine Base in compacten, pechschwarzen, stark glänzenden, tafelformigen Formen. Zur Verwandlung in das reine Chlorür braucht man nur deren siedende, braunrote, alkoholische Lösung mit Salzsäure bis zur dunkelrothen Färbung zu versetzen und zur Krystallisation einzudampfen. Das Salz krystallisirt dann während des Abkühlens in grünlich metallglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, ziemlich gut in siedendem und in Alkohol mit blutrother Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst bräunlich-roth; auf Zusatz von wenig Wasser schlägt die Farbe in rothviolett um und bleibt so auch bei starkem Verdünnen. Ammoniak und Carbonate fällen die Base als in Wasser unlöslichen, braunrothen, krystallinischen Niederschlag. Base und Chlorid wurden zur Analyse bei 110—120° getrocknet¹⁾.

$C_{24}H_{18}N_4Cl_2$. Ber. 1 Cl 8.18. Gef. 1 Cl 8.21.

$C_{24}H_{17}N_4Cl$. Ber. C 71.45, H 4.53, N 14.09, Cl 8.93.
Gef. » 72.65, » 4.67, » 13.94, » 9.24.



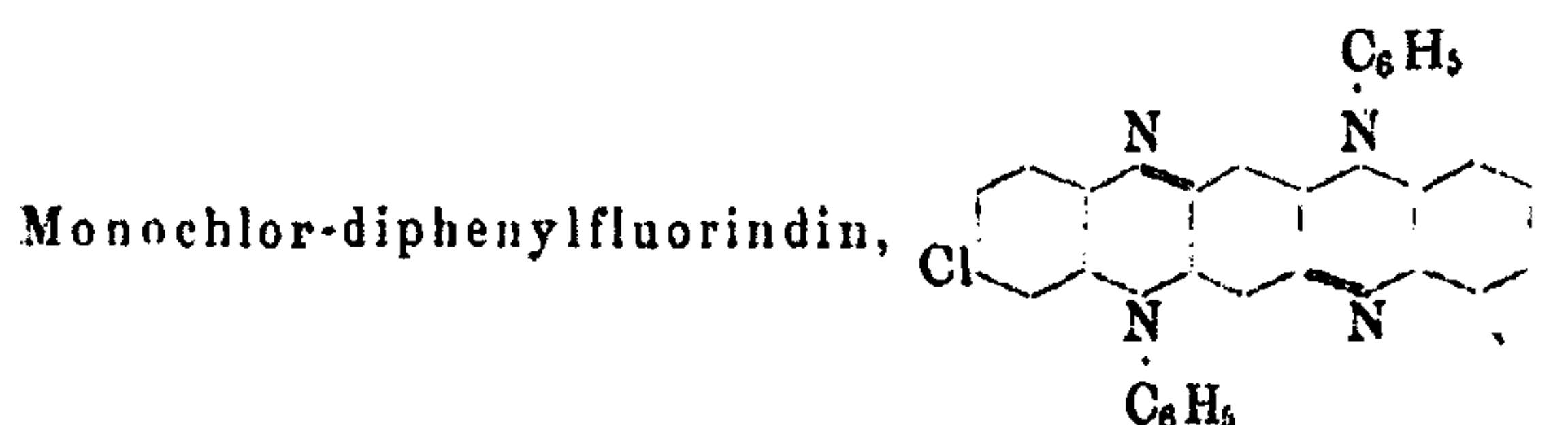
1 g Chloranilino-aposafrafinchlorid, 0.5 g Laubenheimer'sches Diamin und 10 g Benzoëssäure wurden innig gemischt und in einem kleinen Kolben im Paraffinbade rasch bis zum Sieden der Benzoëssäure erhitzt. Die nach einigen Minuten rein blau gewordene Schmelze wurde noch heiss in eine durch kaltes Wasser gekühlte Porzellanschale gegossen, nach dem Erstarren gepulvert, mit etwa 100 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, mit etwas Ammoniak versetzt, um die Salzsäure zu neutralisiren und der Niederschlag der Fluorindin-Base abgesaugt. Zur Reinigung löst man denselben in Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure und versetzt die siedende blaue Lösung vorsichtig mit Ammoniak, wobei das schwach basische Dichlorfluorindin zuerst ausfällt, während einige Nebenproducte zunächst in Lösung bleiben und durch mehr Ammoniak ebenfalls niedergeschlagen werden können. Der abgesaugte Niederschlag wird nochmals in Alkohol und Salzsäure heiss gelöst und die blaue Lösung zur Krystallisation eingedampft. Man erhält prächtig kupferfarbene Schuppen des Dichlorhydrats oder, bei Gegenwart von wenig Salzsäure, messing-

¹⁾ Die in dieser Arbeit mitgetheilten Analysen sind von Hrn. Guggenheim ausgeführt.

glänzende Nadeln des Monochlorhydrats, welche sich in Wasser fast nicht, leicht dagegen in Alkohol mit rein blauer Farbe und rother Fluorescenz auflösen. Englische Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer Farbe. Versetzt man die siedend heisse, alkoholische Lösung mit Ammoniak, so entfärbt sich die zunächst roth gewordene Flüssigkeit sehr rasch vollständig, indem die Base in violettgrauen Nadelchen unlöslich ausfällt. Dieselbe wurde zur Analyse bei 120° getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 360°.

$C_{30}H_{18}N_4Cl_2$. Ber. C 71.29, H 3.56, N 11.09, Cl 14.06.
Gef. » 71.12, » 3.87, » 11.49, » 13.90.

Die Base des Dichlordiphenylfluorindins ist in den bekannten Lösungsmitteln nur spurenweise auflöslich, konnte daher nur in Gestalt ihrer gut krystallisirenden Salze gereinigt werden.



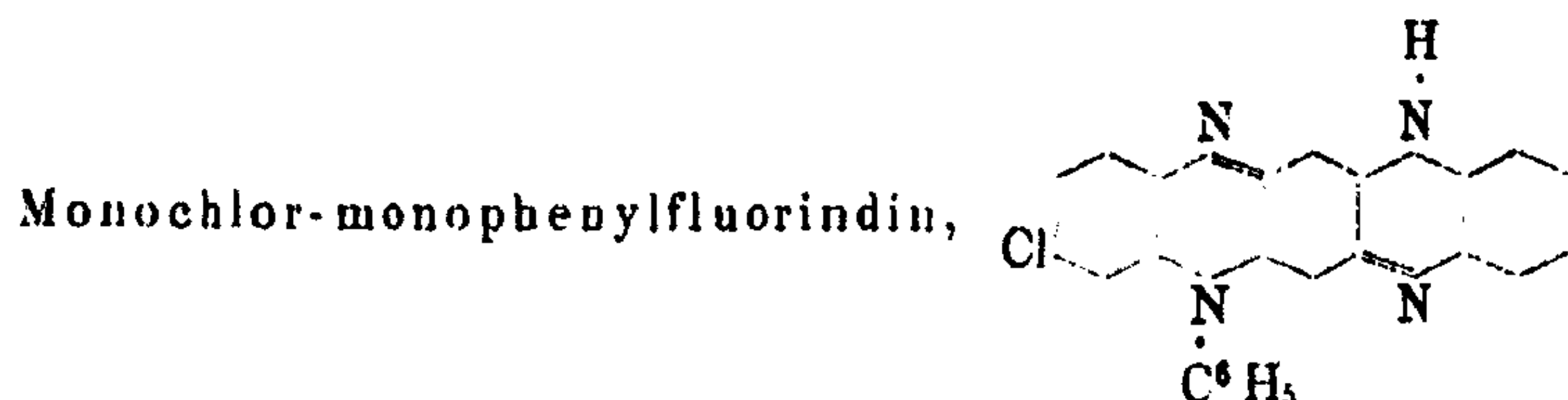
Wurde nach demselben Verfahren erhalten, wie das Dichlorderivat, unter Ersatz des Laubenheimer'schen Diamins durch Orthoaminodiphenylamin. Die blaue alkoholische Lösung der Schmelze wurde mit wässrigem Ammoniak schwach alkalisch gemacht, die Fluorindin-Base abgesaugt, in Alkohol und etwas Salzsäure siedend gelöst und zur Krystallisation eingedampft. Auch hier erhält man je nach der zugesetzten Säuremenge ein kupferrothes Dichlorhydrat oder ein messingfarbenes Monochlorhydrat, während ein zur Reihe der Iso-Fluorindine¹⁾ gehörender Farbstoff, dessen Base grün gefärbt ist, in den Mutterlaugen bleibt. Falls das Chlorhydrat desselben mitauskrystallisirt, muss man dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol entfernen.

Das Dichlorhydrat des Monochlordiphenylfluorindins ist in Wasser spurenweise, leicht in siedendem Alkohol mit rein blauer Farbe löslich. Ammoniak färbt die verdünnt-alkoholische Lösung prächtig fuchsinroth, indem eine sehr intensive, zinnoberrothe Fluorescenz auftritt. Da die Base weit löslicher ist als diejenige des Dichlorderivates, so entsteht nur bei einer gewissen Concentration ein Niederschlag derselben. Aus Nitrobenzol und Benzoësäureester kann man die Base gut umkrystallisiren; dieselbe bildet rothviolette, metallisch glänzende Nadelchen. Der Schmelzpunkt liegt über 360°.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2442 [1898].

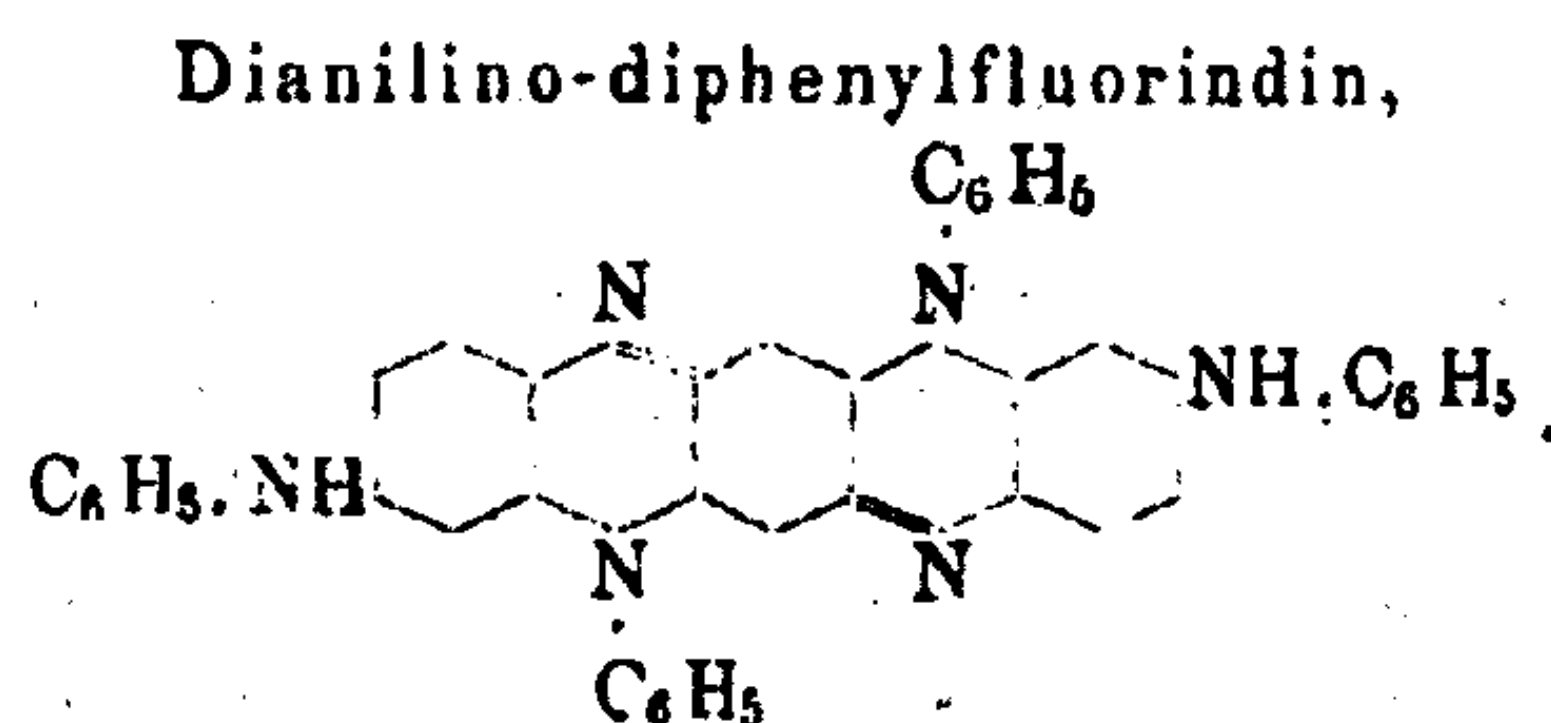
Dichlorhydrat und Base wurden zur Analyse bei 110–120° getrocknet.

$C_{30}H_{21}N_4Cl_2$. Ber. 2Cl 13.06. Gef. 2Cl 13.48.
 $C_{30}H_{19}N_4Cl$. Ber. C 76.51, H 4.04, N 11.90, Cl 7.54.
 Gef. » 76.52, » 3.99, » 12.44, » 7.36.



Wurde aus Chloranilino-apsafraninchlorid und Orthophenylen-diamindichlorhydrat nach dem beschriebenen Verfahren dargestellt. Beim Behandeln der gepulverten Schmelze mit heissem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure bleibt das Chlorhydrat des Fluorindins in Gestalt grüner Kryställchen ungelöst, wird abgesaugt, mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel siedend umkrystallisirt. Man erhält so metallgrüne verfilzte Nadelchen, welche in Wasser fast unlöslich, in salzsäurehaltigem Alkohol kaum, ziemlich gut dagegen in reinem Alkohol mit grünlichblauer Farbe löslich sind. Auf Zusatz von Ammoniak zur concentrirten alkoholischen Lösung fällt die Base als dunkelrothes krystallinisches Pulver aus, während ein Theil in Lösung bleibt und derselben eine schön rothe Farbe und sehr starke ziegelrothe Fluorescenz ertheilt. Ein Dichlorhydrat scheint nicht zu existiren. Zur Analyse wurden Monochlorhydrat und Base bei 110–120° getrocknet.

$C_{24}H_{15}N_4Cl_2$. Ber. 1Cl 8.23. Gef. 1Cl 8.56.
 $C_{24}H_{15}N_4Cl$. Ber. C 73.00, H 3.80, N 14.19, Cl 9.00.
 Gef. » 72.82, » 3.83, » 13.71, » 9.19.



Das Chlorhydrat dieser schönen Substanz wurde erhalten, als 1 g Dichlordiphenylfluorindinchlorhydrat, 1 g Anilinchlorhydrat und 10 g Anilin-Base während 4–5 Stunden im Paraffinbade zu gelindem Sieden erhitzt wurden.

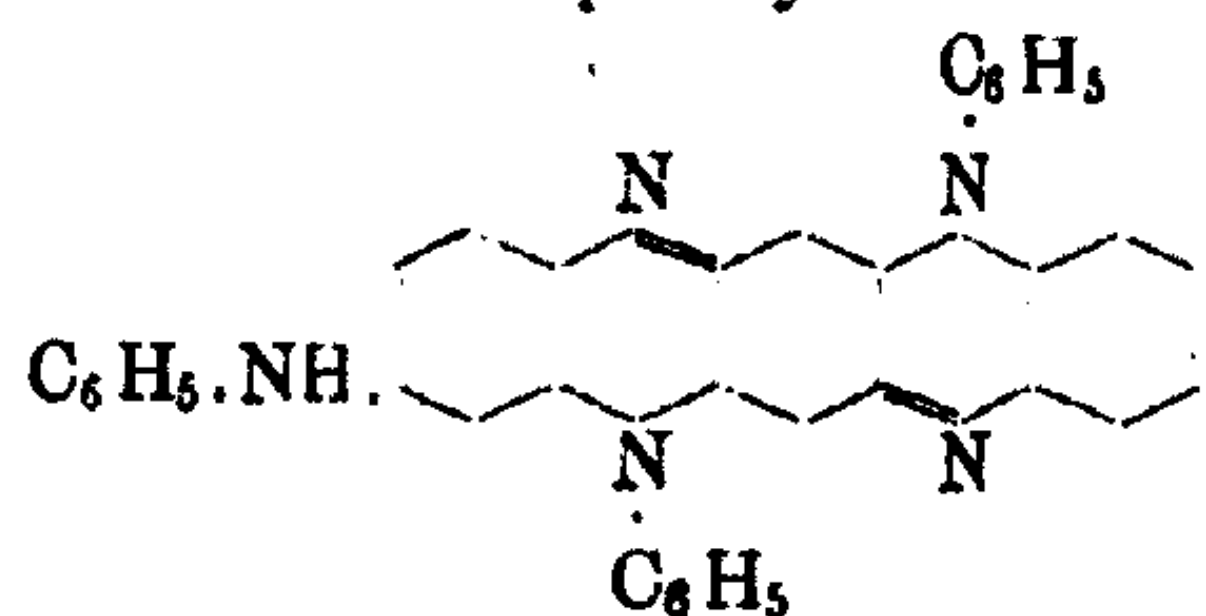
Die anfangs rein blaue Lösung färbte sich langsam dunkelgrün. Nachdem durch stärkeres Erhitzen die Hauptmenge des Anilins ab-

destillirt war, hinterblieb eine goldglänzende Krystallmasse, welche durch Verreiben mit wenig Alkohol, Absaugen und Waschen mit dem gleichen Lösungsmittel von dem überschüssigen Anilin getrennt wurde. Aus siedendem Alkohol lässt sich das Salz umkrystallisiren und erscheint dann in Gestalt bronceglänzender Blättchen, welche in Wasser unlöslich, wenig in kaltem Alkohol, ziemlich gut in siedendem Alkohol mit malachitgrüner Farbe löslich sind. Die saure Lösung zeigt keine merkliche Fluorescenz. Versetzt man dieselbe aber mit Ammoniak, so wird sie prachtvoll blau und zeigt eine äusserst intensive, zinnoberrothe Fluorescenz, indem bei genügender Concentration die Base in dunkelblauen Kryställchen theilweise ausfällt. In Aether löst sich dieselbe mit violettblauer Farbe und derartiger Fluorescenz, dass die bis zur Farblosigkeit bei durchfallendem Licht verdünnte ätherische Lösung leuchtend roth fluorescirt. Zur Analyse wurde die Base aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt. Englische Schwefelsäure löst ultramarinblau mit rother Fluorescenz.

$C_{42}H_{30}N_6 + HCl$. Ber. Cl 5.79. Gef. Cl 5.96.

$C_{42}H_{30}N_6$. Ber. C 81.55, H 4.85, N 13.59.
Gef. » 81.42, » 4.88, » 13.47.

Monanilino-diphenylfluorindin,



Das in prächtig broncefarbenen Blättern krystallisirende Chlorhydrat wurde nach dem gleichen Verfahren aus dem Monchloridiphenylfluorindin erhalten, wie das Dianilid aus dem Dichlorderivat. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle lösen sich nicht in Wasser, ziemlich schwierig in heissem Alkohol mit rein grüner Farbe. Bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure zeigt die Lösung keine Fluorescenz. Ammoniak setzt die Base in Freiheit, indem sich die alkoholische Lösung violettstichig blau färbt und eine äusserst intensive, feurig purpurrothe Fluorescenz annimmt. Noch stärker feuerroth fluorescirt die bis zur Farblosigkeit verdünnte Benzol- oder Aether-Lösung der Base. Letztere krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in dunkelblauen, grün glänzenden Blättchen. Englische Schwefelsäure löst mit blauer Farbe und sehr starker purpurrother Fluorescenz. Zur Analyse wurden Chlorhydrat und Base bei 120° getrocknet.

$C_{26}H_{25}N_5.HCl$. Ber. Cl 6.30. Gef. Cl 6.52.

$C_{26}H_{25}N_5$. Ber. C 81.97, H 4.74, N 13.28.
Gef. » 81.62, » 4.71, » 13.77.

Von dem Dianilidderivat unterscheidet sich das Monanilid durch geringere Löslichkeit des Chlorhydrats in Alkohol und den stark violetten Ton der blauen Lösungen der Base in Alkohol, Aether und Benzol.

Schwach rauchende Schwefelsäure verwandelt beide Anilino-fluorindine rasch schon in der Kälte in krystallinische, in Wasser mit blaugrüner, in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe lösliche Sulfosäuren. Die alkalischen Lösungen fluoresciren sehr stark feuerroth. Die Ausfärbungen auf Wolle sind jedoch wegen Seifen- und Säure- Unechtheit praktisch ohne Werth.

Nitro-diphenylfluorindin, $C_{30}H_{19}N_4.NO_2$
und Nitro-monophenylfluorindin, $C_{24}H_{15}N_4.NO_2$

entstehen recht glatt durch Eintragen von einem Mol.-Gew. gepulvertem Salpeter in die kalten Lösungen von Diphenylfluorindin¹⁾ resp. Monophenylfluorindin²⁾ in englischer Schwefelsäure und 12-stündiges Stehen des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur. Die blauen Lösungen giesst man auf Eis, saugt die ausgefallenen Sulfate ab, verreibt diese zur Verwandlung in die Basen mit verdünntem Ammoniak, saugt neuerdings ab, wäscht gut mit siedendem Wasser, trocknet und krystallisirt zweimal aus siedendem Nitrobenzol. Die nach dem Erkalten des Lösungsmittels ausgeschiedenen Krystalle kocht man zur Entfernung des Nitrobenzols wiederholt mit Alkohol aus, welcher kaum Spuren davon löst und trocknet zur Analyse bei 120°.

Das so dargestellte Mononitrodiphenylfluorindin ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol spurenweise, in siedendem Nitrobenzol ziemlich gut lösliches, aus grünlichgrauen, mikroskopischen Kryställchen bestehendes Pulver, dessen Schmelzpunkt nicht bestimmbar ist. Die Lösung in Nitrobenzol ist dunkelblau und zeigt deutliche rothe Fluorescenz. Englische Schwefelsäure löst mit schön grünblauer Farbe, welche sich durch Verdünnen nicht ändert.

$C_{30}H_{19}N_4.NO_2$. Ber. C 74.84, H 3.95, N 14.34.
Gef. » 74.60, » 4.35, » 14.48.

Das Mononitromonophenylfluorindin ist ein in Wasser unlösliches, in Alkohol merklich, in siedendem Nitrobenzol ziemlich gut lösliches, braunrothes, goldglänzende Schüppchen bildendes Krystallpulver, dessen Schmelzpunkt ebenfalls nicht bestimmbar ist. Die Lösung in Nitrobenzol ist fuchsinroth, diejenige in englischer Schwefelsäure dunkelblau.

$C_{24}H_{15}N_4.NO_2$. Ber. C 71.11, H 3.70, N 17.28.
Gef. » 71.22, » 3.85, » 17.39.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1251 [1896]. ²⁾ Diese Berichte 29, 1248 [1896].

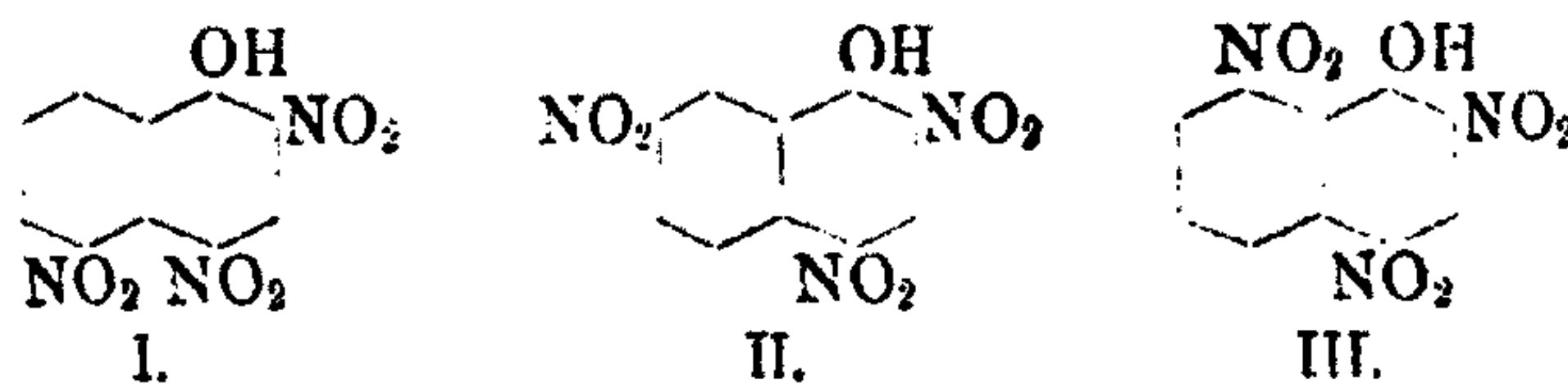
Beide Nitrofluorindine geben in alkoholischer Suspension auf Zusatz von Säuren blaue Saize, welche bereits durch wenig Wasser in Säure und Base zerlegt werden. Ueber den Ort des Eintritts lässt sich nur soviel sagen, dass derselbe wahrscheinlich im Fluorindin-Kern und nicht in der Phenyl-Gruppe stattfindet. Hierfür spricht, dass sowohl das einfachste Fluorindin, wie das Triphenyldioxazin ähnliche Nitroderivate geben, von welchen später die Rede sein wird, und ferner der grosse Einfluss der Nitro-Gruppe auf die Farbe der Fluorindine, d. h. Uebergang von violetroth in grünlichblau, resp. von feuerroth in fuchsinroth.

Genf, 29. März 1901. Universitätslaboratorium.

191. F. Kehrmann und E. Misslin¹⁾: Ueber die Constitution des Isorosindulins No. 8 und einige Derivate des Trinitro- α -naphthols, OH:NO₂:NO₂:NO₂ = 1:2:4:8.

(Eingegangen am 12. April 1901.)

Nachdem es gelungen war, die Ekstrand'sche Naphtopikrinsäure (Formel I) und die isomere Verbindung vom Schmp. 145° (Formel II) in Aminorosindone von bekannter Stellung der Amino-Gruppe überzuführen und deren Beziehungen zu zwei Isomeren des Rosindulins festzustellen²⁾, haben wir es unternommen, auch das dritte isomere Trinitro- α -naphthol (Formel III), welches kürzlich von Graebe³⁾ und fast gleichzeitig von Friedländer⁴⁾ erhalten worden ist, zu Constitutions-Bestimmungen auf dem Gebiete der Isorosinduline heranzuziehen.

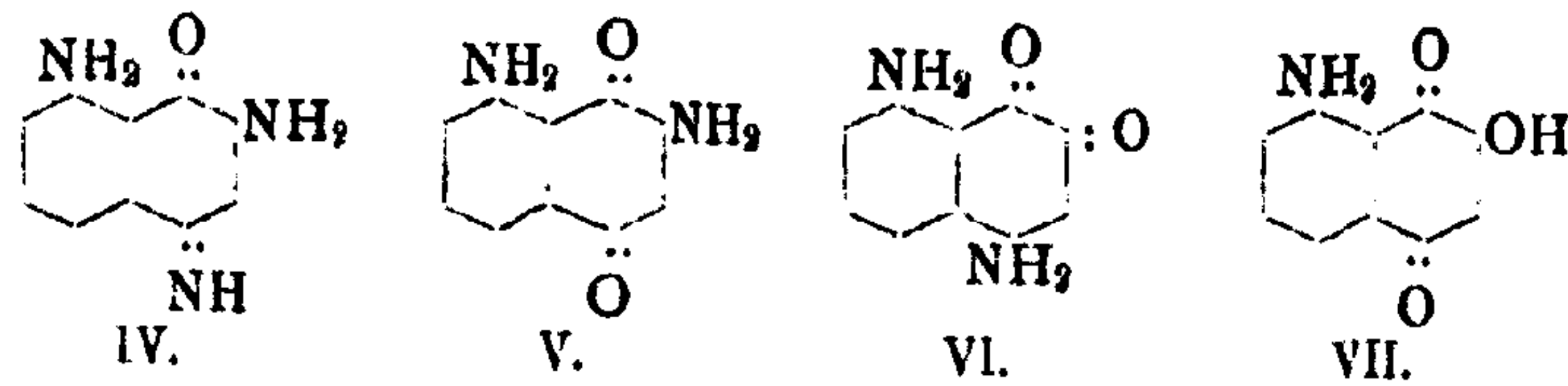


Durch Reduction und darauf folgende Oxydation wurde zunächst ein neues, bisher unbekanntes Diaminonaphtochinonimid (IV) dargestellt, welches durch Kochen mit Ammoniak in ein Gemisch von Diamino- α -naphtochinon und Diamino- β -naphtochinon (V und VI),

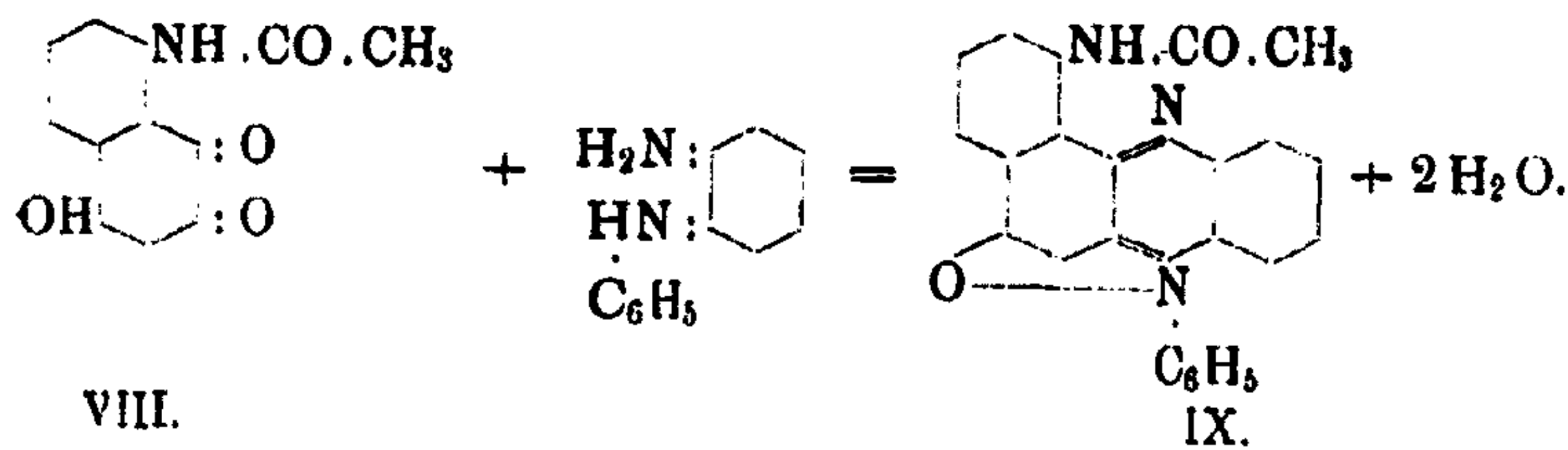
¹⁾ Vergl. Emile Misslin. Dissertation. Genf 1901. Librairie H. Kündig. Rue de la Corraterie No. 11. ²⁾ Diese Berichte 33, 3280 u. 3285 [1900].

³⁾ Diese Berichte 32, 2879 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 32, 8580 [1899].

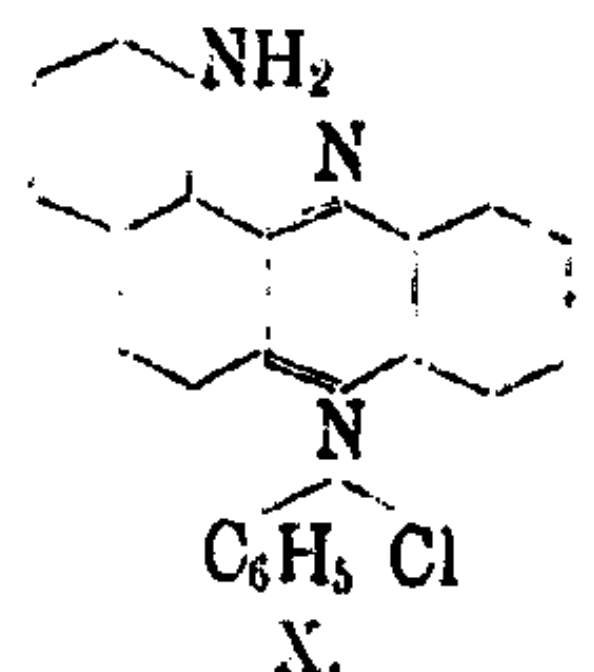
durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Amino-oxy-naphtochinon (VII) verwandelt wurde.



Letzteres condensirt sich in Gestalt seines Monacetyl-Derivates (VIII) entsprechend nachfolgender Gleichung mit *o*-Aminodiphenylamin zu 10-Acetaminorosindon (IX):



Dasselbe Acetaminorosindon wurde ferner aus dem vorläufig mit No. 8 bezeichneten, durch Nitriren und Reduciren des Phenyl-naphtphenazoniums von Kehrman und Filatoff¹⁾ erhaltenen Isorosindulin mit bisher unbekannter Stellung der Amino-Gruppe durch Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf dessen Acetyl-Derivat erhalten. Aus der Identität beider Rosindon-Körper folgt für das Isorosindulin No. 8 nunmehr die Constitutionsformel des 10-Aminophenyl-naphtphenazoniums (X).

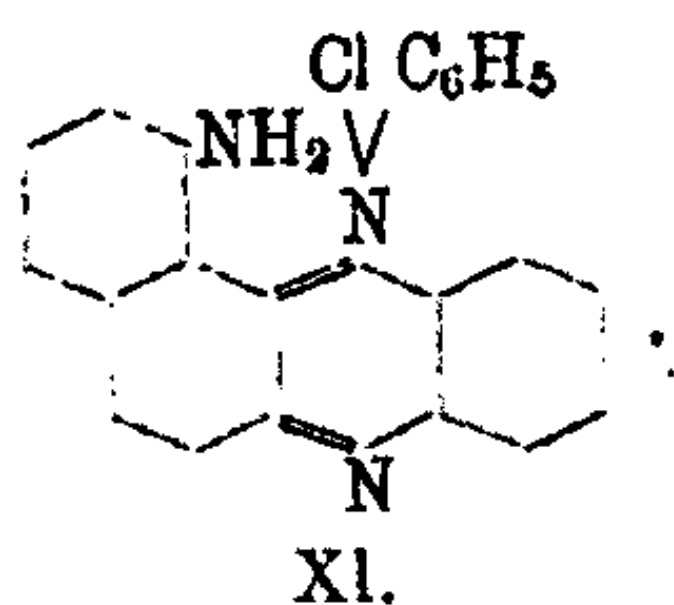


Da für das ebenfalls durch Nitriren und Reduction des Phenyl-naphtphenazoniums von den genannten Chemikern²⁾ erhaltene Isorosindulin No. 9 die Constitution eines 7-Amino-Derivates des Phenyl-naphtphenazoniums kürzlich auf zwei von einander unabhängigen Wegen²⁾ bewiesen worden ist, so sind nunmehr mit einer Ausnahme diejenigen Isorosinduline bekannt, welche sich von den beiden Stamm-

¹⁾ Diese Berichte 32, 2630 [1899].

²⁾ Diese Berichte 33, 3280 u. 3296 [1900].

körpern durch Einführung einer Amino-Gruppe in den zweiten, nicht direct mit dem Azin-Ring verbundenen Benzolkern des Naphthalins ableiten lassen. Es fehlt hier nur noch das Isorosindulin der folgenden Formel XI:



Experimenteller Theil.

2.8-Diamino-1.4-naphtochinonimid.

Das zu den Versuchen nöthige Trinitronaphtol, OH:NO₂:NO₂:NO₂ = 1:2:4:8, war nach dem Verfahren des D. R. P. 91391 und den Mittheilungen von Graebe und von Friedländer aus 1.5-Dinitronaphtalin dargestellt und vermittelst des in langen, citronengelben Prismen krystallisirenden Kalium-Salzes gereinigt worden. Die Reduction zu dem Chlorhydrat des Triaminonaphtols geschah genau nach dem bereits früher¹⁾ zur Reduction der beiden isomeren Naphtopikrinsäuren benutzten und genau beschriebenen Verfahren. Der Amino-Körper wurde nicht isolirt, sondern durch seine mit Zinkstreifen entzinnte, schwach saure, kalt gehaltene, wässrige Lösung ein lebhafter Luftstrom so lange hindurch gesaugt, bis sich die Menge der ausgeschiedenen, chokoladebraunen Nadeln des Zinkdoppelsalzes vom gebildeten Diaminonaphtochinonimid nicht weiter vergrößerte, was nach etwa 24 Stunden der Fall war. Der Krystallbrei wurde abgesaugt, mit gesättigter Kochsalzlösung und zuletzt mit kleinen Mengen eiskalten Wassers gewaschen, in der eben ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, filtrirt, abgekühlt und mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure versetzt. Aus der gelblich blutrothen Lösung krystallisirte dann beim Stehen das Chlorhydrat in zur Verarbeitung genügend reinem Zustande in Gestalt rothbrauner, schwach metallisch glänzender, verfilzter Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht mit gelblich blutrother Farbe auflösen.

Zur Darstellung eines ganz reinen Präparats löst man von Neuem in wenig heissem Wasser, filtrirt, kühlt ab, versetzt mit etwas verdünnter Salzsäure und lässt krystallisiren. Ein so gereinigtes, bei 110–120° getrocknetes Präparat wurde analysirt²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 3281 u. 3287 [1900].

²⁾ Die in der Arbeit mitgetheilten Analysen sind von Hrn. Misslin ausgeführt.

$C_{10}H_{10}N_2OCl$. Ber. C 53.70, H 4.47, N 18.79, Cl 15.88.
Gef. » 53.87, » 4.41, » 18.72, » 15.64.

Die Ausbeute war sehr befriedigend, da sich das neue Diamino-naphtochinonimidchlorhydrat weit glatter bildet als seine beiden, bisher bekannten Isomeren. Von diesen unterscheidet es sich durch seine stark gelbstichige, blutrothe Farbe, während das Isomere aus der Ekstrand-Merz'schen Naphtopikrinsäure kirschroth und endlich dasjenige aus der Naphtopikrinsäure vom Schmp. 145° schmutzig violett gefärbt sind.

Längeres Kochen verträgt die Verbindung ebenso wenig ohne theilweise Zersetzung wie ihre Isomeren. Alkalien und Ammoniak fällen aus der kalten, genügend concentrirten, wässrigen Lösung des Chlorhydrats die freie Base in orangegelben Nadeln. Dieselbe zerfällt beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und ein Gemisch der beiden Diaminonaphtochinone, in welchem das β -Chinon überwiegt. Aus dem Diehl- und Merz'schen Diaminochinonimid entsteht unter denselben Versuchsbedingungen ausschliesslich das α -Chinon.

Diamino- α -naphtochinon und Diamino- β -naphtochinon erhält man leicht mit einander gemischt als braunrothes, krystallinisches Pulver oder braunschwarze Krystalle, wenn man die mit einem Aequivalent Ammoniak versetzte wässrige Lösung des Chinonimids während 5 Minuten zum Sieden erhitzt und hierauf erkalten lässt. Da eine directe Trennung beider Isomere mittels verdünnter Natronlauge nicht durchführbar war, so haben wir zunächst die Zusammensetzung des bei $105-110^{\circ}$ getrockneten Gemisches ermittelt.

$C_{10}H_8N_2O_2$. Ber. C 63.83, H 4.25, N 14.89.
Gef. » 63.70, » 4.49, » 14.92.

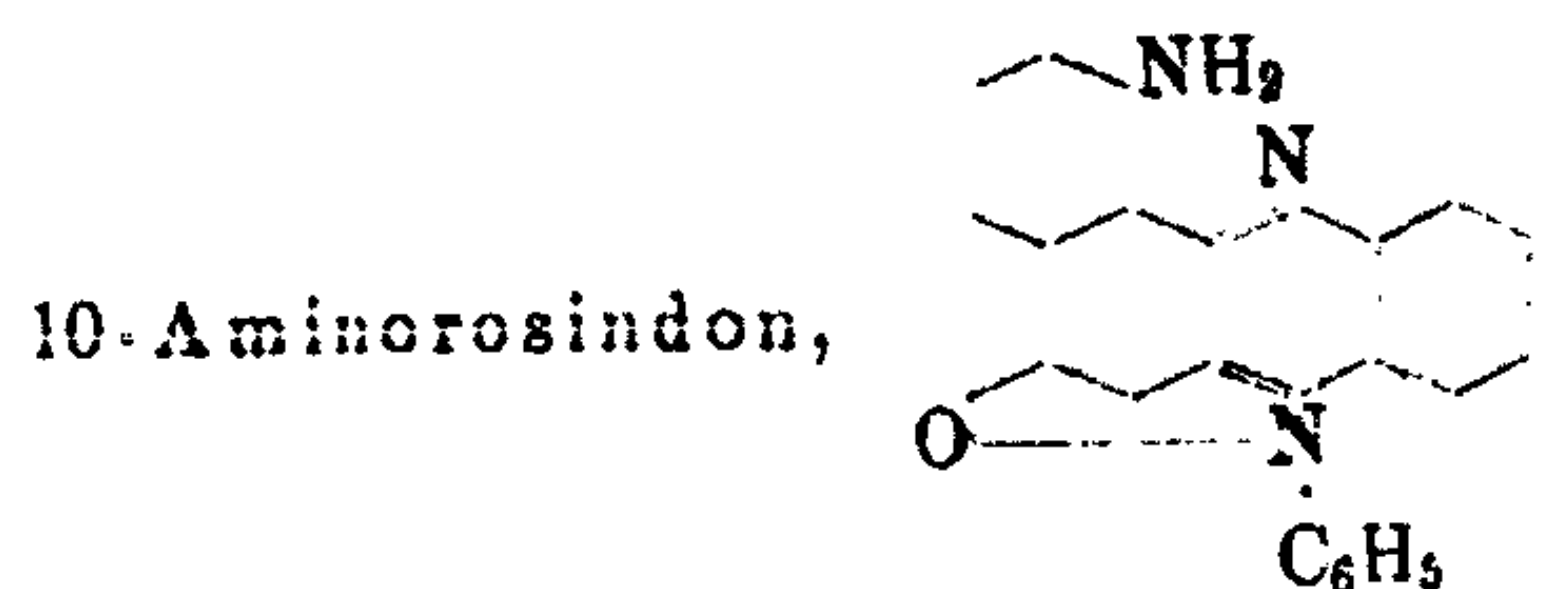
In verdünnter Salzsäure löst sich das Gemisch mit violetter Farbe unter Salzbildung, in siedendem Wasser mit ziegelrother Farbe. In welcher Weise die Trennung gelungen ist, mag weiter unten nachgesehen werden.

8-Amino-2-oxy-1.4-naphtochinon

entsteht recht glatt durch Kochen einer mit schwach überschüssiger Natronlauge versetzten, wässrigen Lösung von Diaminochinonimid oder auch des vorstehend beschriebenen Gemisches der beiden Diaminochinone bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung. Die braungelbe Lösung des Natrium-Salzes scheidet auf Zusatz überschüssiger verdünnter Salzsäure das zunächst nicht ganz reine Chinon als dunkelziegelrothes, krystallinisches Pulver grösstentheils aus. Man saugt ab, löst unter Erwärmen in einer verdünnten, wässrigen Soda-

lösung, filtrirt die Lösung von einigen Flocken ab und säuert das Filtrat mit verdünnter Essigsäure eben an. Das nach einigem Stehen ausgefallene Chinon wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so lange, metallisch grün glänzende, dunkelbraune Nadeln, welche etwas in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure mit ponceaurother Farbe löslich sind. Englische Schwefelsäure löst mit goldgelber, durch Verdünnen heller werdender Farbe, verdünnte Laugen lösen mit rothgelber Farbe unter Salzbildung. Die Substanz besitzt kaum basische, jedoch ausgeprägt saure Eigenschaften. Von ihren bisher bekannten Isomeren unterscheidet sie sich hauptsächlich durch die Farbe ihrer Alkalisalze. Bei 225° beginnt das 8-Amino-2-oxy-1.4-naphtochinon unter theilweiser Zersetzung zu sublimiren. Zur Analyse wurde es bei 105–110° getrocknet:

$C_{10}H_7NO_3$. Ber. C 68.49, H 3.70, N 7.40.
Gef. » 68.85, » 3.87, » 7.59.



Nachdem wir vergeblich versucht hatten, das beschriebene Amino-oxynaphtochinon mit Phenyl-*o*-phenylendiamin zu condensiren, sind wir mit besserem Erfolge vom Monacetyl-Derivat des Chinons ausgegangen. Letzteres wurde durch 12-stündiges Stehenlassen des feingepulverten Chinons bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid, Absaugen des Reactionsproductes, Auflösen in verdünnter, kalter Natronlauge, Filtriren, Fällen mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren des abgesaugten und mit Wasser gewaschenen Niederschlags aus siedendem Wasser in Gestalt dunkelbrauner, glänzender, langer Nadeln erhalten, welche in siedendem Wasser und Alkohol gut mit kirschrother Farbe löslich sind. Verdünnte Laugen lösen mit orangerother Farbe. Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° getrocknet.

$C_{12}H_9NO_4$. Ber. C 62.84, H 3.63, N 6.07.
Gef. » 62.29, » 3.76, » 6.34.

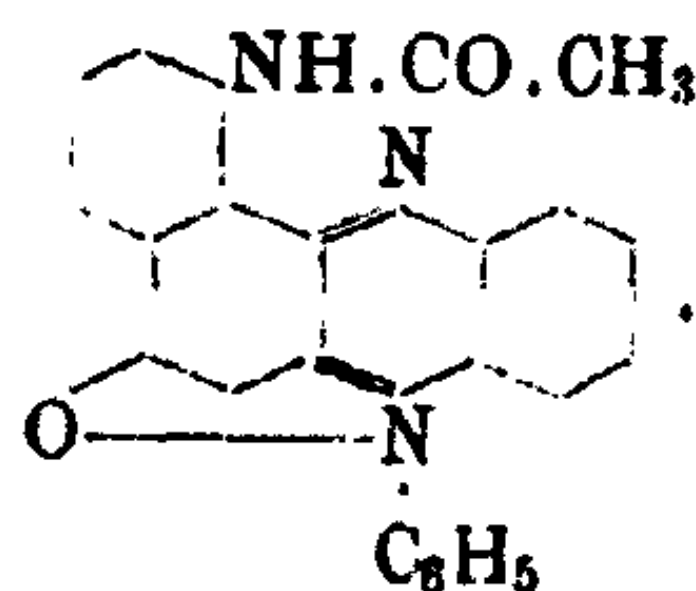
Sublimirt unter theilweiser Zersetzung gegen 200°.

Zur Darstellung des Rosindon-Derivates wurde ein Gemisch von 1.5 g Chinon, 2 g Phenylorthophenylendiaminchlorhydrat, 1.4 g wasserfreiem, gepulvertem Natriumacetat und 30 ccm 80-procentiger Essigsäure während 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Die anfangs gelblichrothe Farbe des Gemisches schlägt bald in fuchsinroth um. Sobald die Nuance sich nicht weiter verändert, setzt man

40 ccm rauchender Salzsäure hinzu und setzt das Erwärmen fort, bis die zunächst olivengrüne Lösung in Folge Verseifung des Acetyl-Derivates des Aminorosindons gelbbraun geworden ist. Man giesst die Lösung von dem harzigen, am Kolben haftenden Niederschlage ab und kocht diesen wiederholt mit 20-procentiger Salzsäure aus. Abgossene Lösung und Extract werden vereinigt, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak die Hauptmenge der Salzsäure abgestumpft, sodass das Aminorosindon vollständig in Gestalt dunkelrother Flocken ausfällt, während überschüssig angewandtes Diamin als Chlorhydrat gelöst bleibt. Das abgesaugte und mit Wasser gewaschene Product ist noch unrein. Es wird daher von Neuem wiederholt mit 20-procentiger Salzsäure siedend extrahirt und die filtrirten vereinigten Auszüge mit Ammoniak gefällt. Die ausgeschiedenen, nunmehr rein rothen Flocken des Farbstoffs verwandeln sich schnell in Krystalle, werden abgesaugt, getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dunkelrothe, messingglänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, ziemlich gut mit gelblich fuchsinrother Farbe in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich sind. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach gelblich roth. Englische Schwefelsäure löst mit goldgelber Farbe, welche durch starkes Verdünnen roth wird. Zur Analyse wurde der Körper bei 105—110° getrocknet.

$C_{22}H_{15}N_3O$. Ber. C 78.31, H 4.45, N 12.46.
Gef. » 78.48, » 4.65, » 12.54.

10-Acetaminorosindon,



Entsteht sehr leicht durch Aufkochen des beschriebenen Aminorosindons mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt während des Erkaltes in messingglänzenden, rothbraunen Blättchen, welche durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol ganz rein erhalten werden. Sublimirt gegen 300°, ohne zu schmelzen, und ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und Aether, ziemlich gut in einem Gemisch von Alkohol und Benzol mit gelblichrother Farbe und deutlicher, gelber Fluorescenz auflöslich. Die in dicker Schicht purpurfarbene, in dünner grünlichbraune Lösung in englischer Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz zuerst hellroth und scheidet dann einen krystallinischen, granatrothen Niederschlag des Sulfats aus, welches durch viel Wasser in Säure und Base zerlegt wird. Zur Analyse wurde der Körper bei 110° getrocknet.

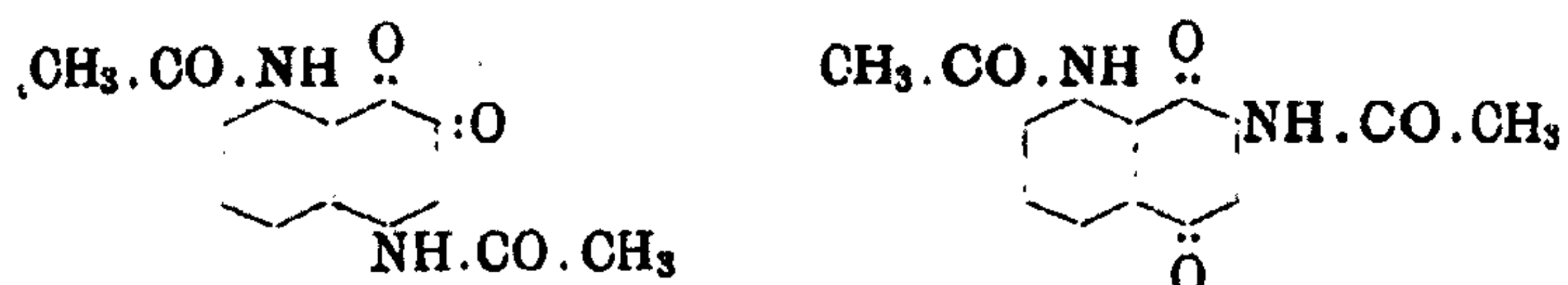
$C_{24}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 75.99, H 4.49, N 11.08.
Gef. » 76.03, » 4.63, » 11.12.

Dasselbe Acetaminorosindon haben wir nun, ausgehend von dem Isorosindulin No. 8¹⁾, in folgender Art erhalten.

$\frac{1}{2}$ g des grünlichblauen Chlorids wurde fein gepulvert, mit 0.1 g gepulvertem entwässertem Natriumacetat vermischt, mit soviel Essigsäureanhydrid übergossen, dass ein dünner Brei resultirt, und vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Die zuerst grünblaue Lösung färbt sich langsam violett. Tritt keine Aenderung der Nuance mehr ein, so verdünnt man mit dem doppelten Volumen Wasser, erwärmt zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids, neutralisirt mit festem Natriumcarbonat und vermischt mit dem gleichen Volumen Alkohol. Die violette Lösung des acetylierten Isorosindulins wird nun bis zur deutlichen alkalischen Reaction mit Aetznatron versetzt und während einer Stunde Luft durch die sich schnell roth färbende Flüssigkeit gesaugt. Das entstandene Rosindon scheidet sich langsam als braunrothes, krystallinisches Pulver aus und wird zur Reinigung nach dem Absaugen und Trocknen aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt. Ein so dargestelltes Präparat zeigte sämtliche Eigenschaften des 10-Acetaminorosindons, unterschied sich dagegen scharf von sämtlichen übrigen bekannten und damit verglichenen Isomeren. Damit ist die Stellung der Amino-Gruppe in dem Isorosindulin No. 8 endgültig festgestellt.

Ausser den beschriebenen Körpern, deren Darstellung zur Feststellung der Constitution des Isorosindulins No. 8 erforderlich war, haben wir noch einige andere Producte erhalten. So ist die Trennung der weiter vorn erwähnten beiden Diaminochinone durch Darstellung ihrer Diacetyl-Derivate geglückt. Von diesen zeigt das eine den ausgeprägten Charakter eines Orthochinons und liefert mit Orthodiaminen Azine resp. Azonium-Verbindungen, während das Isomere als Parachinon gegen diese Basen ganz indifferent ist.

4.8-Diacetamino-1.2-Naphtochinon und 2.8-Diacetamino-1.4-Naphtochinon,



5 g des Gemisches der beiden Chinone wurden mit 20-procentiger Salzsäure zu einem Brei verrieben und zu einer kalten Lösung der doppelten theoretischen Menge krystallisirten Zinnchlorürs in verdünnter Salzsäure hinzugegeben. Unter spontaner Erwärmung tritt Entfärbung und theilweise Auflösung des Reductionsproductes ein. Durch Abkühlung und Zusatz von concentrirter Salzsäure krystallisirt das Gemisch der Chlorhydrate der beiden Hydrochinone fast vollständig in

¹⁾ Diese Berichte 32, 2630 [1899].

Gestalt hellgrauer Nadelchen, welche abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und über Aetzkalk getrocknet werden. Man mischt das trockne Pulver mit seinem $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewicht gepulverten entwässerten Natriumacetats und übergiesst unter heftigem Umschwenken mit Essigsäureanhydrid. Die Masse erwärmt sich plötzlich und erstarrt plötzlich; man setzt nun von neuem Essigsäureanhydrid zu und erwärmt auf dem Wasserbade. Zunächst geht Alles in Lösung, um gleich darauf von neuem zu erstarren. Man erhitzt schliesslich nach Zusatz einer neuen Quantität Säureanhydrid bis zum Sieden, kühlt ab und vermischt mit dem mehrfachen Volumen Wasser, wodurch das überschüssige Anhydrid zerstört wird, während das Gemisch der beiden Tetracetyl-Derivate der Hydrochinone ausfällt.

Zur Umwandlung in Chinone suspendirt man die abgesaugten farblosen Nadeln in 100—200 ccm Wasser, erhitzt in einem offenen, mit Glattrichter bedeckten Kochkolben zum Sieden und giesst nach Entfernung der Flamme, die zur Verseifung der Oxacetylgruppen gerade nöthige Menge verdünnter Natronlauge hinzu, wodurch schnell eine klare, etwas dunkel gefärbte, sich aber in Berührung mit Luft rapid oxydirende Lösung der beiden Diacetaminohydrochinone erhalten wird. Man säuert nun sofort durch verdünnte Essigsäure an und oxydirt, unter gleichzeitiger Abkühlung von aussen, mit verdünnter schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung. Die beiden Diacetaminochinone fallen als Gemisch von ziegelrothen Blättchen mit goldgelben Nadeln aus, welches nach dem Abkühlen abgesaugt und getrocknet wird. Zur Trennung benutzt man den Umstand, dass das α -Chinon in heissem Alkohol mit goldgelber Farbe gut löslich ist, während das β -Chinon fast vollkommen zurückbleibt. Um das β -Chinon zu reinigen, kocht man zwei bis drei Mal mit kleinen Mengen des genannten Lösungsmittels aus und krystallisirt den ziegelrothen Rückstand aus siedendem Eisessig einmal um. Man erhält so prächtig glänzende, rothe Krystallblätter, welche nach vorheriger Dunkelfärbung zwischen 240° und 245° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurden dieselben bei 110° getrocknet.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 61.76, H 4.67, N 10.29.
Gef. » 61.83, » 4.77, » 9.97.

Das in den alkoholischen Extracten enthaltene α -Chinon zersetzt sich grösstentheils beim Eindampfen derselben. Man benutzt zu seiner Reindarstellung seine Nichtangreifbarkeit durch *o*-Aminodiphenylamin. Lässt man das Chlorhydrat des Letzteren auf ein Gemisch der beiden Chinone, suspendirt in wenig kaltem Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur während 10—12 Stdn. einwirken, so geht das β -Chinon vollkommen als Azoniumverbindung in die alkoholische Lösung über, während das α -Chinon in Gestalt eines goldgelben

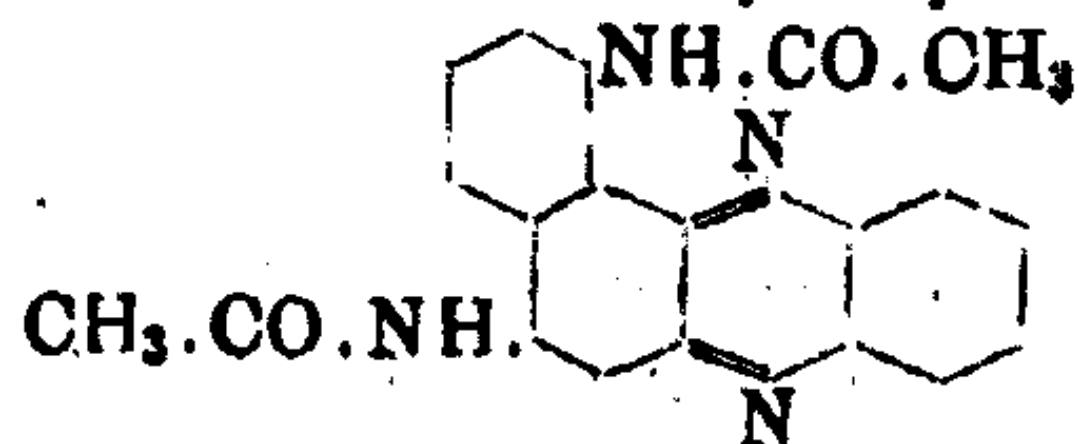
Krystallpulvers zurückbleibt und durch Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Alkohol von der Mutterlauge befreit wird. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig erhält man es ganz rein in Gestalt glänzender, braungelber Blätter, welche bei 225° schmelzen und zur Analyse bei 110° getrocknet wurden.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$. Ber. N 10.29. Gef. N 10.41.

Das α -Diacetamino-Chinon löst sich in kalter englischer Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Nach Zusatz des gleichen Volumens Wasser wird die Lösung bei kurzem Erwärmen auf 100° blutroth. Bei genügender Concentration fällt darauf mehr Wasser ein chocoladebraunes Sulfat des acetylfreien Diaminochinons, während sich die Lösung fast entfärbt. Durch Ammoniak verwandelt sich dieses Sulfat in rothbraune Kryställchen des freien Diaminochinons.

Das β -Diacetamino-Chinon löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure orangeroth. Nach Zusatz des gleichen Wasservolumens und Erwärmen auf 100° wird die Lösung hellgelb. Verdünnt man jetzt stärker und neutralisirt einen Theil der Schwefelsäure durch Ammoniak, so färbt sich die Lösung rothviolett, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Nach Zusatz überschüssigen Ammoniaks krystallisirt aus der gelbroth gewordenen Lösung das freie Diamino- β -Chinon in glitzernden, dunkelrothen Nadelchen.

6.10-Diacetamino-Naphtophenazin...



1 Mol.-Gew. Diacetamino- β -Chinon wird in wenig kaltem Alkohol suspendirt, $1\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. *o*-Phenylendiaminchlorhydrat in concentrirter wässriger Lösung hinzugefügt und das Ganze während 2 Tagen unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit sind die Chinonpartikelchen verschwunden, an deren Stelle befindet sich ein dicker Brei hellgelber Nadelchen des Azins. Dieses wird abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen, getrocknet und aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt. Man erhält goldgelbe feine Nadelchen, welche abgesaugt und vor dem Trocknen zur Analyse durch Auskochen mit Alkohol von Nitrobenzol befreit werden.

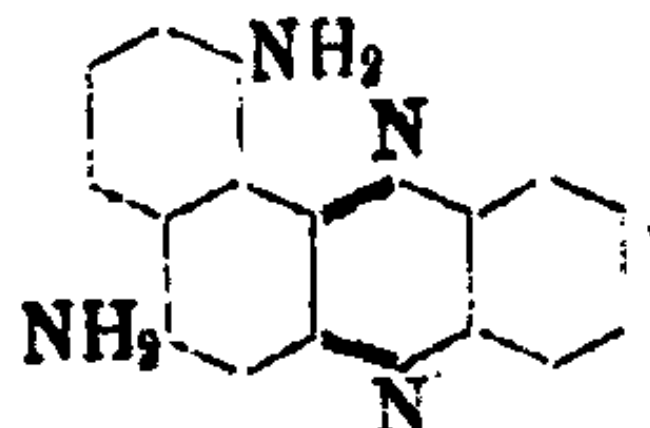
Zur Analyse wurden dieselben bei 110° getrocknet.

$C_{20}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 69.77, H 4.65, N 16.28.
Gef. » 69.74, » 4.55, » 15.88.

In Wasser ist der Körper unlöslich, in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol sehr wenig, gut in kochendem Nitrobenzol löslich.

Die Lösungen sind citronengelb und fluoresciren nicht merklich. Die orangegelbe Färbung in concentrirter Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz ziegelroth.

6.10-Diamino-Naphtphenazin,



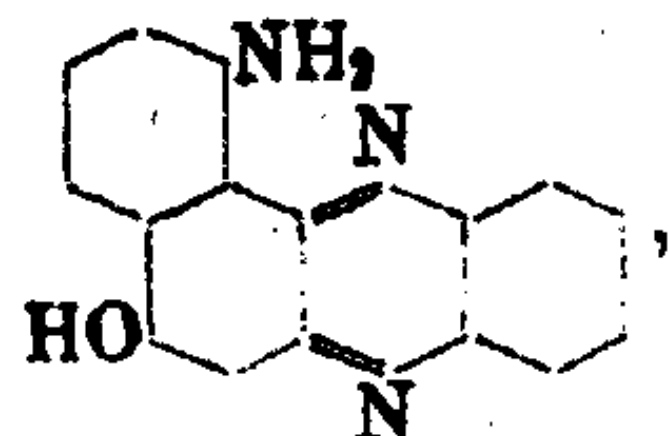
Entsteht aus dem Acetylderivat durch Verseifen mit 50-procentiger Schwefelsäure. Hierbei bildet sich als Zwischenproduct das in Wasser fast unlösliche Sulfat des Monacetyl-Derivates, welches bei fortgesetztem Erwärmen mit der 50-procentigen Schwefelsäure wieder in Lösung geht. Man verdünnt schliesslich die dunkelrothe Lösung mit Wasser und fällt durch Ammoniak die Base in Gestalt gelblich-rother gelatinöser Flocken, welche durch Erhitzen mit der Mutterlauge bald in orangerothe, goldglänzende Nadelchen übergehen. Zur Analyse wurde die abgeseugte, getrocknete und aus Nitrobenzol umkrystallisirte Substanz mit Alkohol ausgekocht und bei 110° getrocknet.

$C_{16}H_{12}N_4$. Ber. N 21.53. Gef. N 21.40.

Gelbrothe, messingglänzende Nadelchen aus Nitrobenzol, welche in Wasser unlöslich, etwas mehr in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol mit orangegelber Farbe und sehr schwacher, kaum merklicher Fluorescenz löslich sind. Die grünlich-gelbe Lösung in englischer Schwefelsäure geht auf Wasserzusatz in zinnoberroth und durch Neutralisiren in schmutzig-violetroth über.

Mit Ortho-Aminodiphenylamin condensirt sich das Diacetamino- β -naphtochinon unter Bildung zweier Azoniumverbindungen¹⁾. Dieselben sind indessen noch nicht genügend untersucht und sollen bei anderer Gelegenheit besprochen werden.

Das in vorstehender Mittheilung beschriebene Aminooxynaphtochinon condensirt sich mit Orthophenylendiamin. Die gebildete Substanz hat indessen unerwartete Eigenschaften und scheint nicht das Oxyaminonaphtphenazin der folgenden Formel zu sein,



dessen Entstehung einem normalen Reactionsverlauf entsprochen haben würde.

Genf, 4. April 1901.

Universitätslaboratorium.

¹⁾ Siehe Dissertation von Emil Misslin. Genf, Librairie H. Kündig, Rue de la Corraterie 11.

192. S. Gabriel und J. Colman: Synthesen in der Purinreihe.

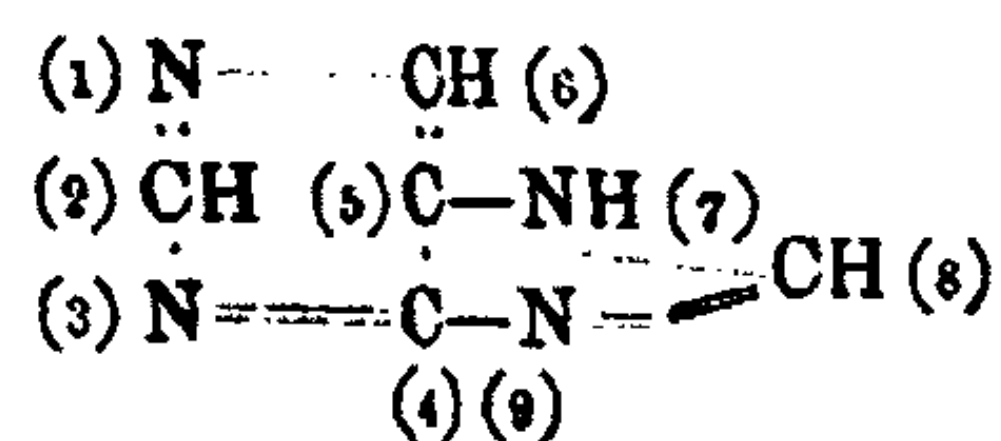
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Seit von Emil Fischer das Purin, die Stammsubstanz der Harnsäure und vieler anderer, physiologisch wichtiger Verbindungen, isoliert worden ist, erscheint es von Interesse, Homologe dieser Base kennen zu lernen.

Zur Gewinnung derartiger Körper ist man auf die Synthese angewiesen, da Derivate homologer Purine bis jetzt nicht bekannt geworden sind.

Wie ein Blick auf die Constitutionsformel des Purins



lehrt, sind drei Reihen von Homologen möglich, je nachdem der eingetretene Kohlenwasserstoffrest bei (2), bei (6) oder bei (8) steht.

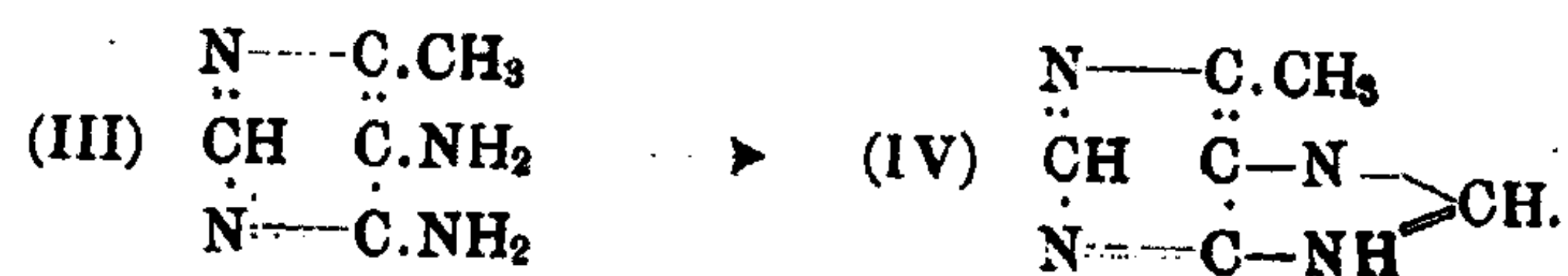
Wir haben uns die Aufgabe gestellt, zunächst ein 6-Alkylpurin, und zwar ein 6-Methylpurin, nebst einigen seiner Abkömmlinge, zu synthetisieren.

Als Ausgangsmaterial diente uns R. Behrend's Methyluracil (= Dioxymethylpyrimidin) (I), welches, wie wir früher¹⁾ gezeigt haben, sehr leicht in Dichlormethylpyrimidin (II),



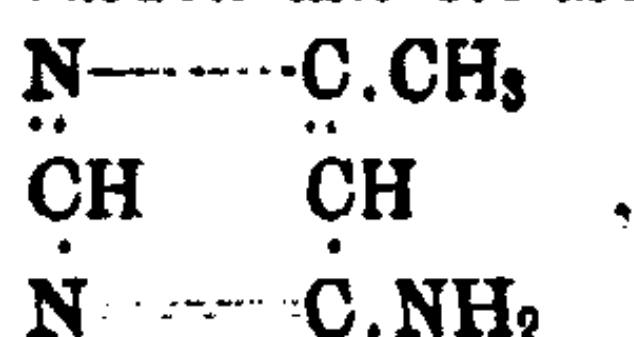
und alsdann in zahlreiche andere, sauerstofffreie Derivate des 4-(=6)-Methylpyrimidins verwandelt werden kann.

Unser nächstes Ziel war, aus einem der bereits beschriebenen Abkömmlinge des 4(=6)-Methylpyrimidins das 4.5.6(=6.5.4)-Methyldiamidopyrimidin (III) zu bereiten, welches als *o*-Diamin mit Ameisensäure unter Schliessung des Glyoxalinringes das gewünschte 6-Methylpurin (IV) ergeben sollte:



¹⁾ Diese Berichte 32, 1533, 2921 [1899].

Die ersten Versuche wurden mit 4.6-Methylamidopyrimidin¹⁾,



angestellt.

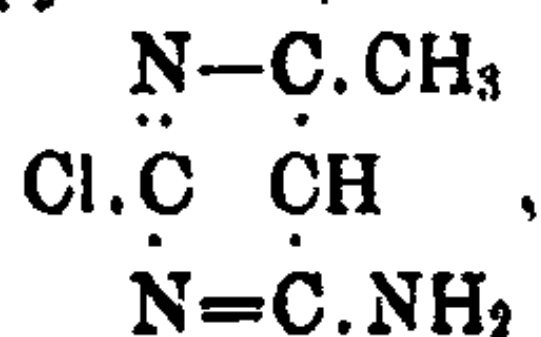
Behandelt man diese Base mit Chlor, so tritt, wie sich zeigen liess, ein Atom Halogen ein, und zwar in Stellung (5). In analoger Weise entsteht ein Monobromderivat, in welchem das Brom offenbar an entsprechender Stelle steht.

Gelang es nun, das Halogen durch den Ammoniakrest zu ersetzen, so musste das gewünschte Orthodiamin resultiren.

Es zeigte sich aber, dass das Brom äusserst fest haftet und wenigstens unter den von uns innegehaltenen Bedingungen nicht gegen NH_3 — übrigens auch nicht gegen $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ oder OCH_3 — ausgetauscht werden konnte.

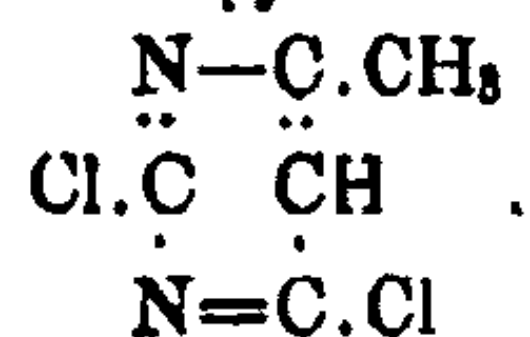
Daher wurde die Nitrirung des 4.6-Methylamidopyrimidins vorgenommen in der Hoffnung, die Nitrogruppe ähnlich wie das Halogen in die 5-Stellung treten zu sehen und alsdann die erhaltene Nitroamidobase in üblicher Weise zum Diamin zu reduciren. Eine Nitrirung vollzog sich zwar ohne Schwierigkeit, aber die saure Natur des Nitroproductes verrieth, dass ein Nitramin entstanden, d. h. die Nitrogruppe in den Ammoniakrest getreten war; in der That gelang es, durch sehr vorsichtige Reduction den Nitrokörper in eine Hydrazinverbindung umzuwandeln.

Ebenfalls ein Nitramin und nicht die 5-Nitroverbindung entstand, als 4.6.2-Methylamidochlorpyrimidin,

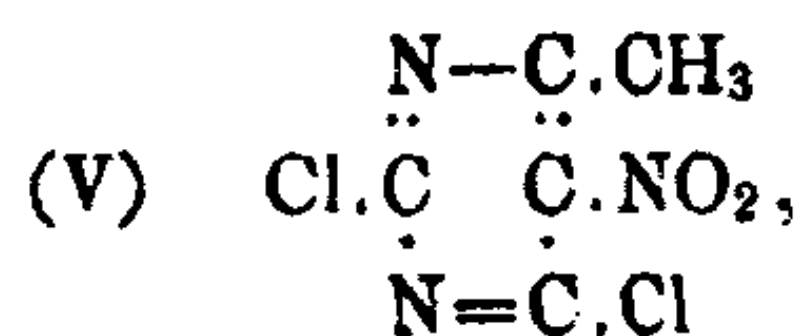


mit Salpeterschwefelsäure behandelt wurde.

Wir versuchten nunmehr, ein amidfreies Methylpyrimidinderivat, und zwar das 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin,



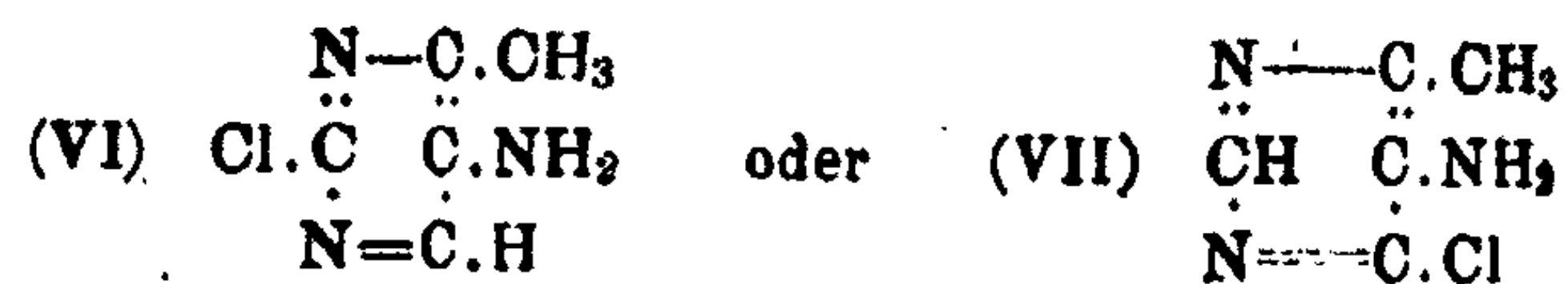
welches nur noch bei 5 Wasserstoff am Pyrimidinring enthält, an dieser Stelle zu nitriren, aber ohne Erfolg. Das erwünschte 4.2.6.5-Methyldichlornitropyrimidin,



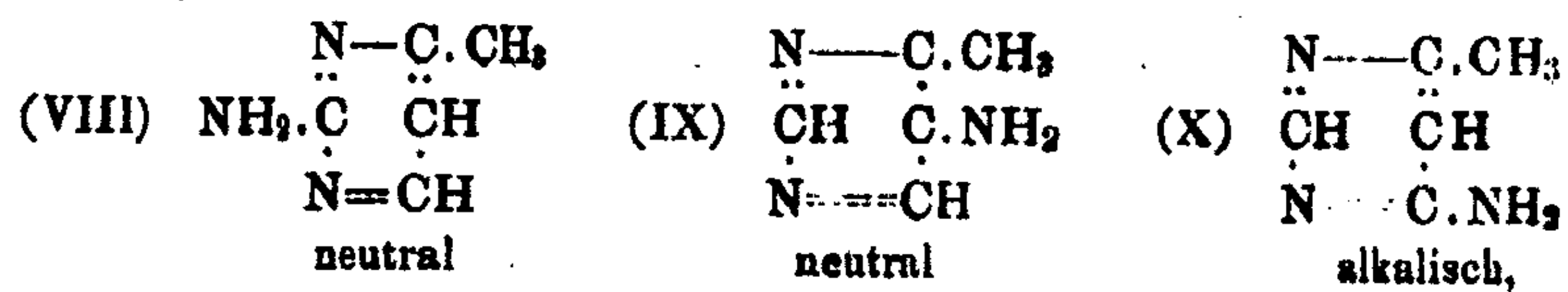
¹⁾ Diese Berichte 32, 2928 [1899].

liess sich aber nach vielen Fehlversuchen aus R. Behrend's Nitromethyluracil (= 4.2.6.5-Methyldioxynitropyrimidin) und Phosphoroxchlorid herstellen.

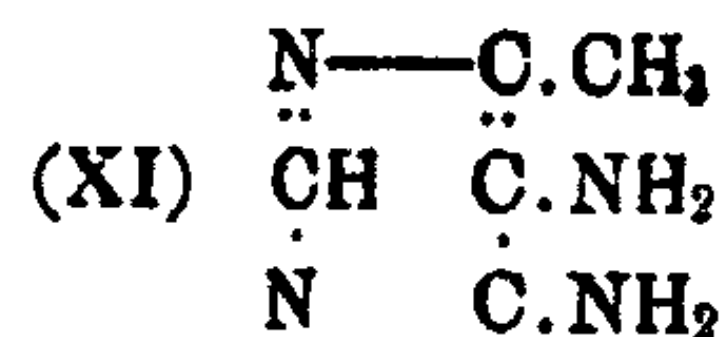
Diese Dichlornitroverbindung tauschte beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser ein Chloratom und die beiden Sauerstoffatome gegen Wasserstoff aus und lieferte ein Methylamidochlorpyrimidin (M), welches die Formel



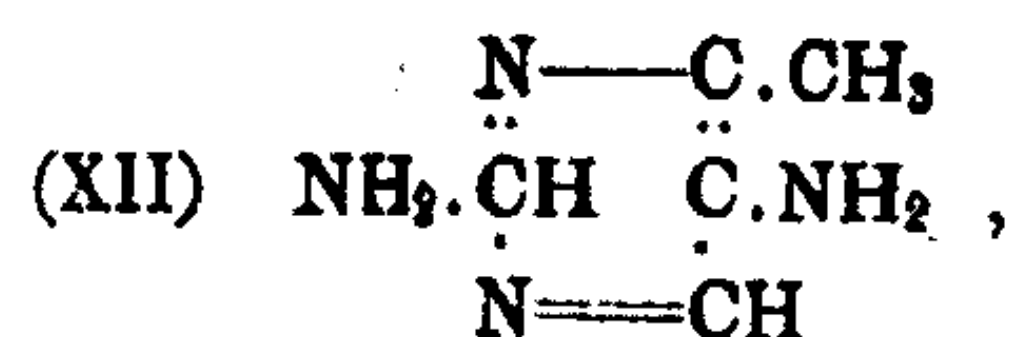
besitzen muss. Traf die letztere Formel zu, so konnte der Körper durch Austausch des Chlors gegen Amid das gewünschte Orthodiamin liefern. Der Austausch liess sich in der That, wenn auch nur schwer, bei hoher Temperatur bewerkstelligen; dass das resultirende Diamin (D) aber nicht die erhoffte Constitution ($\text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 5 : 6$) hat, lässt sich aus Folgendem schliessen: Es reagiren in wässriger Lösung:



daher darf man voraussetzen, dass das nach Einführung einer weiteren Amidogruppe in X resultirende



sicherlich stark alkalisch reagiren wird, während die durch weitere Amidirung aus VIII oder IX entstehende Diamidobase



nicht nothwendig alkalisch zu reagiren braucht. Da nun die in Rede stehende Diamidoverbindung (D) in wässriger Lösung nahezu neutral ist, kommt ihr die Formel XII zu; es ist demnach für ihre Muttersubstanz, die Methylchloramidobase (M), die Formel VI, nicht VII, zu wählen.

Aber auch die der Formel XI entsprechende erwünschte Diamidobase konnte zuletzt gleichfalls aus dem Methyldichlornitropyrimidin V wie folgt gewonnen werden:

Letzteres tauscht, mit Ammoniak in der Kälte behandelt, nur ein Chlor gegen Amid aus, unter Bildung einer Amidochlornitrobase, für welche also die Formel

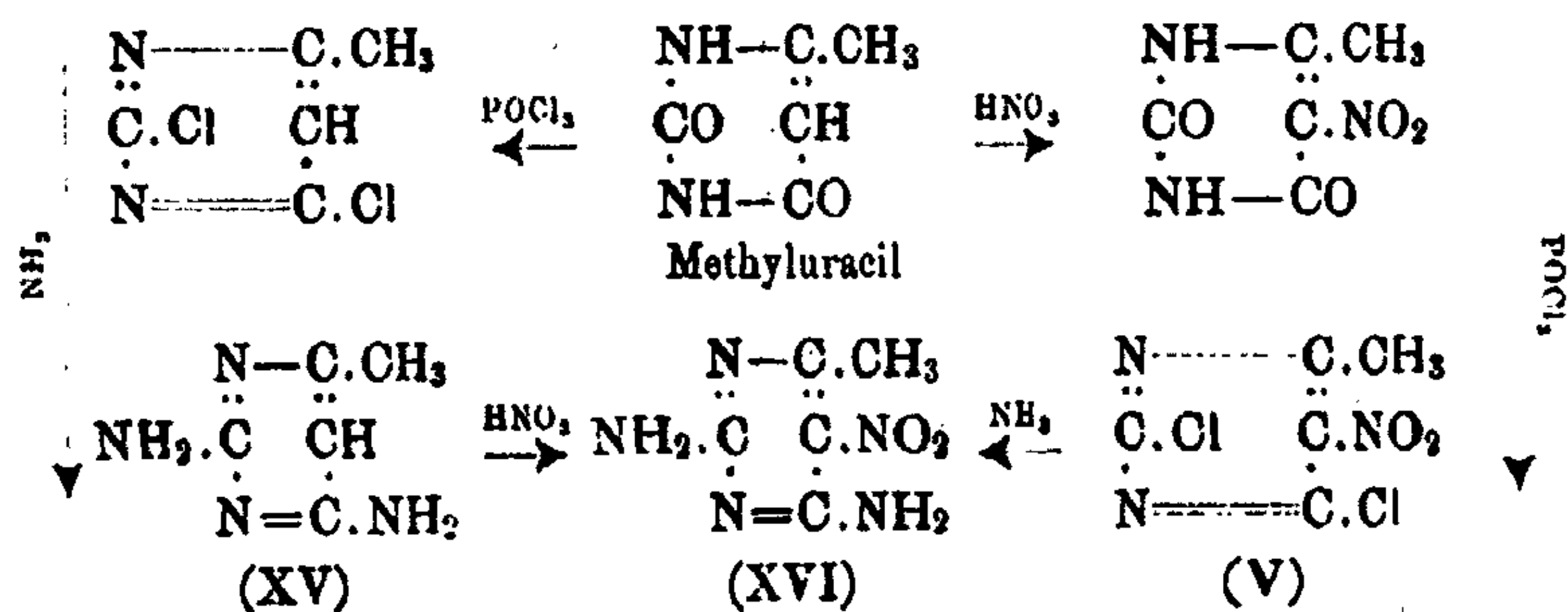


zu wählen ist. Da nun diese Substanz bei geeigneter Reduction unter Elimination des Halogens ein Diamin ergibt, welches von dem vorbeschriebenen (XII) völlig verschieden ist und stark alkalisch reagirt, ist es die gewünschte Orthodiamidobase (XI); es kommt also ihrer Muttersubstanz, der Amidochlornitroverbindung, die Formel XIII zu.

Die Diamidobase XI zeigte nun das erwartete Verhalten: mit Ameisensäure ergab sie 6-Methylpurin. Mit Harnstoff liess sie sich zu einem 6-Methyl-3-oxy-purin condensiren und auch mit Salpetrigsäure reagirte sie nach Art der Orthodiamine unter Bildung eines Azimidoderivates.

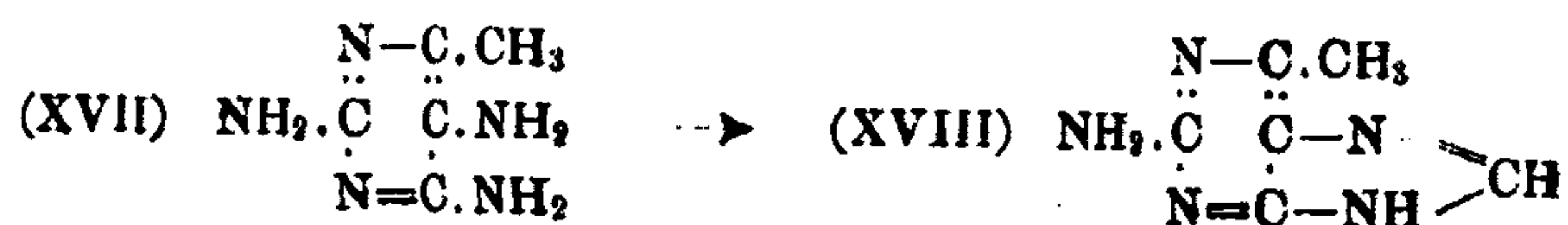
Das durch die vorliegende Untersuchung beschaffte Material konnte ferner zur Darstellung eines weiteren Derivates des 6-Methylpurins verwertbet werden:

Wie eingangs erwähnt, tritt beim Nitriren des 4.6-Methylamidopyrimidins und des 4.6.2-Methylamidochlorpyrimidins die Nitrogruppe nicht in 5-Stellung sondern in die Amidogruppe ein. Es zeigt sich nun, dass unter gleichen Bedingungen das 4.2.6-Methyldiamidopyrimidin (XV), welches leicht aus der entsprechenden Methyldichlorbase erhältlich ist, in 5-Stellung nitriert wird, sodass also 4.2.6.5-Methyldiamidonitropyrimidin (XVI) entsteht. Letzteres ist auch herstellbar aus dem zuvor erwähnten Methyldichlornitropyrimidin (V) durch Einwirkung von Ammoniak in der Hitze. Den genetischen Zusammenhang dieser Diamidonitroverbindung mit den übrigen Körpern ersieht man bequem aus folgender Tabelle:



Aus dem Diamidomethylnitropyrimidin (XVI) geht durch Reduction eine entsprechende Triamidobase (XVII) hervor, die sich

durch Condensation mit Ameisensäure zu 6.2-Methylamidopurin (XVIII) condensiren lässt:



Nachstehend die experimentellen Einzelheiten der Untersuchung.

I. Umsetzungen des 4.6-Methylamidopyrimidins (Schmp. 195°).

Zur Darstellung dieser Base kann man entweder das früher¹⁾ beschriebene Verfahren benutzen, welches darin besteht, dass man Dichlormethylpyrimidin durch Ammoniak in ein Gemisch von 4.6.2- und 4.2.6-Methylamidochlorpyrimidin verwandelt, letztere Base durch Auskochen mit Benzol²⁾ entfernt und das restirende 4.6.2-Methylamidochlorpyrimidin (Schmp. 215°) mit Jodwasserstoff und Phosphor reducirt. Die Ausbeute betrug 3.5–5 g 4.6-Methylamidopyrimidin aus 40 g Methyl-dichlorpyrimidin. Dieselbe Base kann aber auch aus 4.6-Methyljodpyrimidin³⁾ und alkoholischem Ammoniak durch dreistündige Digestion bei 150° gewonnen werden, indem man das Reactionsproduct zur Trockne verdampft, die hinterbleibende Kruste in wenig warmem Wasser löst und nun mit festem Kali versetzt, worauf sich ein Krystallbrei bildet, den man absaugt, auf Thon trocknet und dann destillirt. Die Ausbeute an destillirter Base vom Schmp. 195° betrug etwa 4.2 g auf 40 g angewandtes Methyl-dichlorpyrimidin, war also nahezu ebenso gross, wie nach dem ersten Verfahren, das aber den Vorzug verdient, weil man viel geringere Mengen Jodwasserstoffsäure braucht, bezw. dieses theure Reductionsmittel völlig vermeiden und durch Zinkstaub und Wasser ersetzen kann.

Die Einwirkung von

1. Chlor auf 4.6-Methylamidopyrimidin

vollzieht sich leicht in salzsaurer Lösung; das Halogen wird schnell absorbirt; sobald die Absorption selbst beim Schütteln nur träge erfolgt, filtrirt man die Flüssigkeit von geringen Harzmengen ab und übersättigt sie mit Ammoniak. Es scheidet sich ein Brei feiner Nadeln ab, die, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, lange, derbe Prismen liefern, von etwa 195° an sintern und bei 197–198° schmelzen. Sie verflüchtigen sich langsam schon bei 100°, sublimiren bei langsamem

¹⁾ Diese Berichte 32, 2928 [1899].

²⁾ oder auch Chloroform; das Auskochen wird zweckmässig im Soxhlet-schen Apparat vorgenommen, bis der ungelöste Rückstand den Schmp. 215° zeigt.

³⁾ Diese Berichte 32, 2934 [1899].

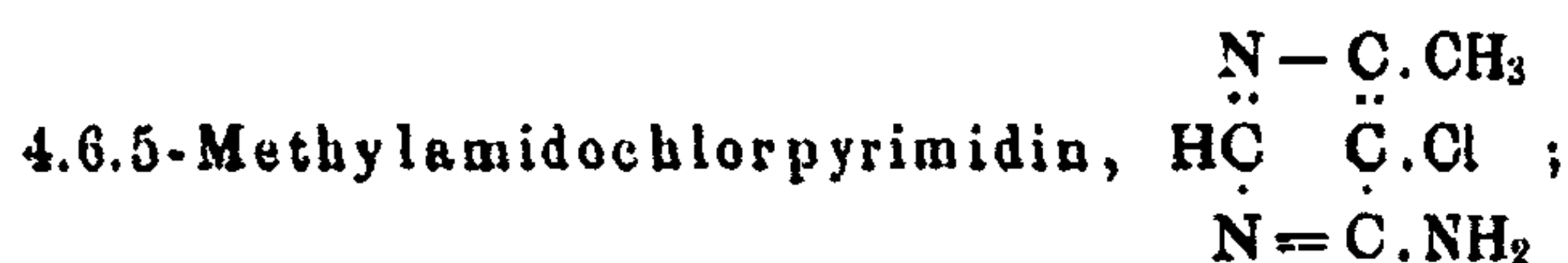
Erhitzen in irisirenden Blättchen und werden leicht von Säuren, sowie von heissem Alkohol und heissem Aether gelöst.

Der Analyse zufolge,

0.1907 g Sbst.: 0.1927 g AgCl.

$C_5H_6N_3Cl$. Ber. Cl 24.74. Gef. Cl 25.00.

enthält die neue Base 1 Atom Chlor und zwar in Stellung 5 entsprechend der Formel:



denn die zweite Möglichkeit, dass nämlich das Halogen in 2, nicht in 5, eingetreten, ist ausgeschlossen, weil dann das bereits bekannte 4.6.2-Methylamidochlorpyrimidin vom Schmp. 215° vorliegen müsste.

Analog wirkt

2. Brom auf 4.6-Methylamidopyrimidin:

Beim Eintröpfeln von Bromwasser in die bromwasserstoffsäure Lösung der Base tritt vorübergehend eine gelbe Emulsion auf, die beim Schütteln bzw. Erwärmen einer Gelbfärbung Platz macht, worauf auch diese verschwindet. Bleibt die Färbung bestehen, so hört man mit dem Bromzusatz auf und gewinnt durch Fällen mit Ammoniak eine Base, die aus heissem Wasser in langen Nadeln anschießt, bei 197° schmilzt, langsam schon auf dem Wasserbade sublimiert, sich beim stärkeren Erhitzen völlig verflüchtigt und in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Platinsalz in orangegelben, spitzen Nadeln liefert. Wie die Analyse zeigt,

0.2057 g Sbst.: 0.2047 g AgCl.

$C_5H_6N_3Br$. Ber. Br 42.55. Gef. Br 42.35.

liegt ein Monobromproduct vor, dem man im Hinblick auf die Constitution des analog erhältlichen vorbeschriebenen Chlorderivats die Constitutionsformel eines

4.6.5-Methylamidobrompyrimidins

ertheilen kann.

Das Brom ist in dieser Base äusserst fest gebunden: nach dem Kochen sowohl mit Anilin wie mit Natriumäthylatlösung liess sich Abspaltung von Halogen nicht nachweisen, ebensowenig, als die Substanz mit Harnstoff bei 180° zusammenschmolzen war. Die Substanz blieb ferner unverändert, als man sie mit wässrigem Ammoniak bis auf 160° oder mit alkoholischem Ammoniak auf 250° erhitzte. Durch letzteres Agens wurde sie erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 280—300° angegriffen, wobei ein schwarzes, wasserunlösliches Pulver und geringe Mengen einer nicht flüchtigen, ölförmigen, stark aminartig riechenden Base auftraten.

3. Nitrierung des 4.6-Methylamidopyrimidins.

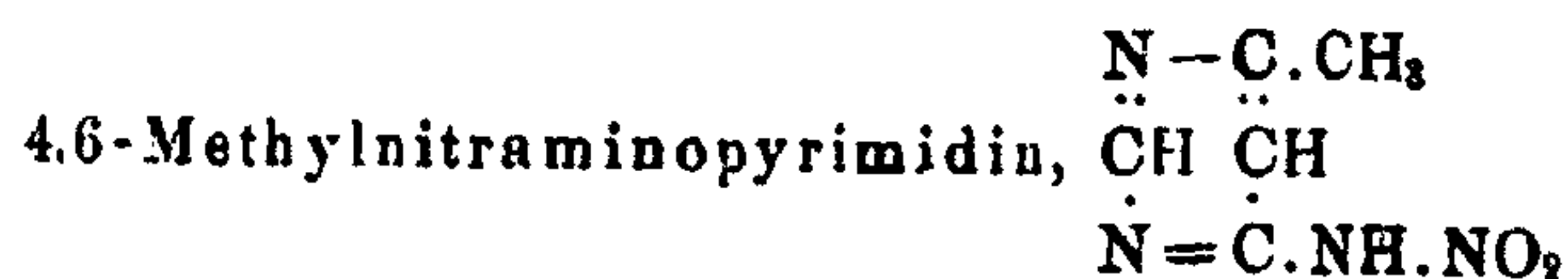
5 g der Amidobase werden allmählich unter Kühlung in 20 ccm entrötheter, rauchender Salpetersäure eingetragen; dann erwärmt man die entstandene Lösung langsam bis auf 75°, kühlt sie wieder ab und giesst sie in etwa 80 ccm Wasser. Sodann fügt man unter ständiger Kühlung solange langsam Ammoniak hinzu, dass nur noch schwach saure Reaction bestehen bleibt. Jetzt scheiden sich beim Reiben der Gefässwandung farblose Nadelchen ab, die von einem Ueberschuss an Ammoniak oder Säure leicht wieder gelöst werden würden. Aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet der Körper farblose, dendritisch verwachsene, flache Prismen (3.8 g), welche an der Luft allmählich gelb bis orange gelb werden und sich beim Erhitzen zwischen 190—200° unter starkem Schäumen in eine braunschwarze, blasige Masse verwandeln. Den Analysen zufolge, liegt ein Mononitroderivat vor:

0.1472 g Sbst.: 0.2075 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.1834 g Sbst.: 57.2 ccm N (19°, 760 mm).

C₄H₆N₄O₂. Ber. C 38.96, H 3.90, N 36.86.

Gef. » 38.45, » 4.05, » 36.01.

und zwar ist es, wie die leichte Löslichkeit der Substanz in Ammoniak und Alkali verräth, ein Nitramin, also

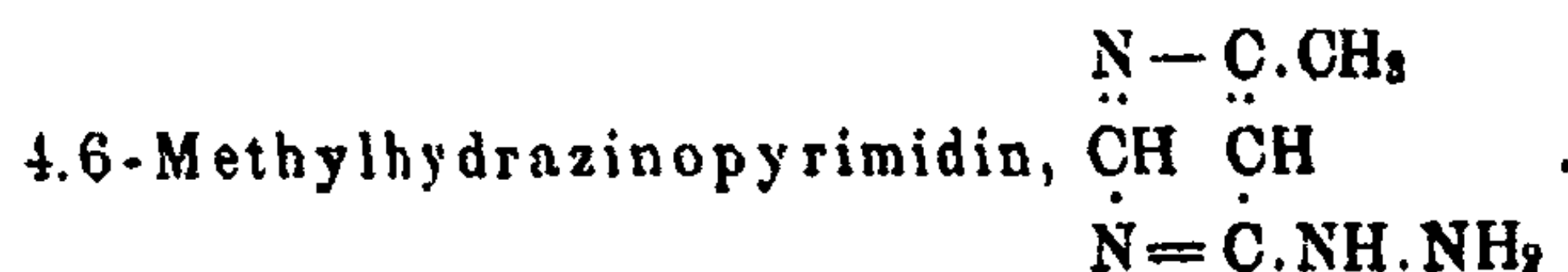


Die ammoniakalische Lösung der Substanz giebt, wenn man sie mit ammoniakübersättigter Eisenvitriollösung erwärmt, eine tief violette Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure zunächst kornblumenblau, dann johannisbeerroth wird.

Als Nitramin spaltet der Körper bei der Reduction die Nitrogruppe als Ammoniak leicht wieder ab, wenn man nicht bestimmte Bedingungen innehält: so wurde bei der Behandlung des Körpers mit Zinn und Salzsäure, sowie mit Ammoniak und Zinkstaub eine Rückbildung des 4.6-Methylamidopyrimidins vom Schmp. 195° beobachtet. Der Austritt des Stickstoffs liess sich aber vermeiden, als die Reduction in der Weise vorgenommen wurde, wie sie von J. Thiele für die Darstellung des Amidoguanidins aus Nitroguanidin vorgeschrieben worden ist.

Zu dem Ende trugen wir ein inniges Gemisch von 2.5 g Nitrokörper und 7.5 g Zinkstaub unter Rühren und beständiger Kühlung in 50 ccm Wasser von 0° ein, liessen dann die Mischung partiell gefrieren und tröpften sehr langsam unter Rühren 2.5 ccm 40-procentige Essigsäure ein, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen durfte; als die freiwillige Erwärmung aufhörte, wurde das Ganze mit

etwa 100 ccm Wasser verdünnt, vom Schlamm unter Druck abfiltrirt und das farblose, zuweilen auch gelbliche Filtrat mit etwa 3 ccm Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb dabei ein Syrup; seine Lösung in Wasser wurde mit Schwefelwasserstoff von der Hauptmenge des Zinks befreit und dann wieder zum Syrup eingedampft, welcher, mit wenig Wasser angerührt, einen Krystallbrei (Chlorhydrat) ergab. Abgesogen, mit wenig Alkohol gewaschen und dann mit Kalilauge übergossen, lieferte er die Base in Form von Oeltröpfchen, die bald zu feinen Nadelchen erstarrten. Das Product wurde nun über Glaswolle filtrirt, auf Thon getrocknet und schliesslich aus Essigester unter Zusatz von Thierkohle in farblosen Krystallen erhalten. Die Ausbeute ist sehr gering (etwa 20 pCt. der Theorie). Der Körper ist



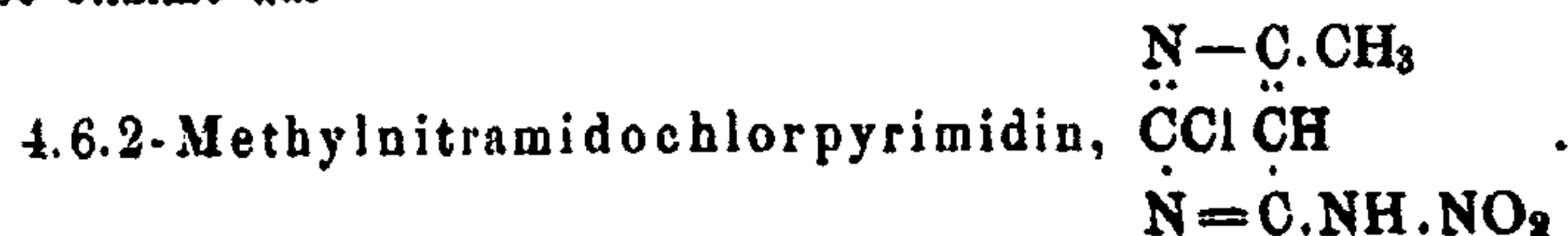
0.1317 g Subst.: 0.0786 g H₂O, 0.2877 g CO₂. — 0.0778 g Subst.: 29.8 ccm N (17°, 765 mm).

C₅H₈N₄. Ber. C 48.89, H 6.45, N 45.16.
Gef. » 49.22, » 6.68, » 45.21.

Die Base bildet farblose Nadelbüschel, schmilzt bei 138—140.5°, löst sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaction, ferner in heissem Aether und Essigester, reducirt Fehling'sche Lösung und destillirt unzersetzt. Mit Platinchlorid giebt ihre Lösung in Salzsäure keine Fällung, wird aber beim Erwärmen schwarz. Ihr Chlorhydrat ist schwer löslich in starker Salzsäure und Alkohol und schießt in spitzen, schiffähnlichen Kryställchen an.

II. Nitrirung des 4.6.2-Methylamidochlorpyrimidins.

Man trägt 1 g der genannten Chlorbase unter Kühlung in 3 ccm entrötheter, rauchender Salpetersäure allmählich ein und giesst, ohne zu kühlen, 4 com concentrirte Schwefelsäure hinzu, wobei das Gemisch schwach zu perlen beginnt; nach etwa einer halben Minute kühlt man es ab und giesst es in Wasser; beim Erkalten geseht die Mischung zu einem Brei haarfeiner Nadeln (0.75 g), die sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen, und im Hinblick auf ihre leichte Löslichkeit in Ammoniak ein Nitramin darstellen. Die Analyse stimmt auf



0.1911 g Subst.: 0.1468 g AgCl.

C₅H₅N₄ClO₂. Ber. Cl 18.83. Gef. Cl 19.00.

Aus seiner Lösung in starker Salzsäure wird es durch Wasser wieder ausgefällt. Es verpufft beim Erhitzen und verflüchtigt sich langsam schon bei 100°. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird es unter Abtrennung der Nitrogruppe und des Chlors zu 4.6-Methylamidopyrimidin vom Schmp. 195° reducirt.

III. 4.2.6.5-Methyldichlornitropyrimidin.

1. Darstellung.

Um den in der Ueberschrift genannten Körper zu erhalten, brachten wir sowohl kalte wie heisse rauchende Salpetersäure, ferner heisse Salpeterschwefelsäure mit 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin zusammen, aber ohne Erfolg; denn als die Lösungen unter Kühlung in Wasser gegossen und dann mit Ammoniak abgestumpft wurden, schied sich unveränderte Substanz wieder aus.

Dagegen gelingt die Darstellung des gewünschten Nitrokörpers aus R. Behrend's Nitromethyluracil (= 4.2.6.5-Methyldioxynitropyrimidin).

Letzteres wird in einer Ausbeute von etwa 31 g erhalten, wenn man 35 g Methyluracil bei höchstens 30° in einem Gemisch von je 130 ccm Salpetersäure ($D = 1.5$) und Vitriolöl löst, die Lösung auf 600 g Eisbrei giesst und die dabei ausfallenden Krystalle nach mehrstündigem Stehenlassen abfiltrirt.

Die Chlorirung des Nitrokörpers gelingt, wie bereits kurz bemerkt wurde¹⁾, im Gegensatz zu derjenigen des Methyluracils nicht durch blosses Kochen mit Phosphoroxychlorid, selbst wenn das Sieden stundenlang andauert. Man muss vielmehr die Operation im geschlossenen Rohr vornehmen und für beständiges Durchmischen Sorge tragen. Da der Verlauf der Reaction beständig überwacht, das Rohr also häufig betrachtet²⁾ werden muss, bedienen wir uns eines einfachen Verfahrens, das von E. Fischer bei seinen Arbeiten über Harnsäure benutzt worden ist; es besteht darin, dass man das Digestionsrohr senkrecht am Ende einer schräg gestellten Welle, die durch eine Turbine gedreht wird, befestigt und in ein grosses Oelbad taucht.

Die Röhren werden mit 25 g fein gepulvertem Nitromethyluracil und 75 ccm Phosphoroxychlorid beschickt und im Bade bei 155–160° langsam rotiren gelassen. Meist ist in den ersten Stunden (1–3) keine Einwirkung zu bemerken; der Eintritt der Reaction scheint von der Reinheit des angewandten Phosphoroxychlorids abzuhängen, und zwar

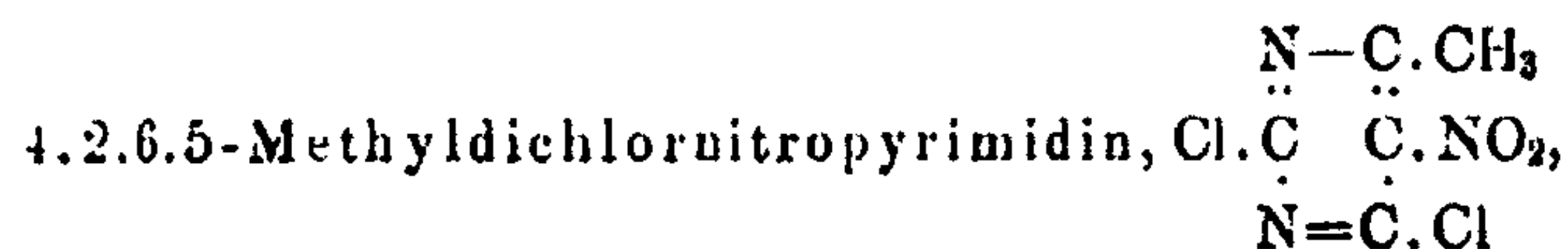
¹⁾ Diese Berichte 33, 3667 Fussnote [1900].

²⁾ Bei dieser Manipulation mit dem heissen Rohr sind die Hände durch dicke Handschuhe und das Gesicht durch eine starke Glasscheibe zu schützen. Wir haben bei unseren, etwa 50 Operationen keinen Rohrbruch zu verzeichnen gehabt.

sich um so mehr zu verzögern, je kürzere Zeit es seit seiner Destillation aufbewahrt worden ist; dennoch empfiehlt es sich, frisch destillirtes Chlorid zu benutzen, weil ein längere Zeit aufbewahrtes Präparat zwar schneller zu wirken beginnt, aber leicht ein dunkleres, weniger gutes Product liefert.

Der Eintritt der Reaction verräth sich durch beginnende Gelb- oder Bräunlich-Färbung des Oxychlorids, in welchem der Nitrokörper zunächst noch unverändert schwimmt. Von nun an muss das Rohr alle 10 Minuten aus dem Oelbad gehoben und betrachtet werden, da sich die Auflösung jetzt ziemlich schnell (in etwa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden) unter Braunrothfärbung vollzieht und eine längere Einwirkung der Hitze nach erfolgter Lösung die Qualität und Quantität des Productes erheblich verschlechtern würde. Man nimmt daher zweckmässig sogar noch ehe die letzten Anthteile des Nitromethyluracils sich gelöst haben, das Rohr aus dem Bade und lässt es erkalten. Je heller braunroth die Lösung ist, um so besser wird das Präparat. Die Röhren öffnen sich bei gut gelungenen Operationen ohne Druck; zeigt sich starker Druck, so ist das Product grossentheils unbrauchbar.

Der Rohrinhalt wird nunmehr auf 800 g zerschlagenes Eis, welches sich in einem starkwandigen, in Eiswasser stehenden Kolben befindet, gegossen und geschüttelt bis zur Zerstörung des Phosphoroxychlorids; dabei setzt sich ein kastanienbraunes krystallinisches Pulver oder braune Brocken (ca. 19 g) ab. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Thon kocht man es mit ca. 60 ccm Petroläther aus, der braune Verunreinigungen ungelöst lässt und die neue Substanz aufnimmt. Sie bleibt nach dem Verjagen des Lösungsmittels als rothgelbes Oel zurück, welches beim Erkalten zu einer harten Krystallmasse (15 g) erstarrt und aus dem gewünschten



besteht.

Der für die Analysen

0.1870 g Subst.: 33.1 ccm N (16.5°, 751 mm). — 0.2006 g Subst.: 0.2773 g AgCl,

$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$. Ber. N 20.16, Cl 33.97,
Gef. » 20.42, » 33.89.

bestimmte Antheil war durch Destillation und Umkrystallisiren aus Ligroin gereinigt.

Der Chlornitrokörper destillirt bei 240° als farblose Flüssigkeit, die bald erstarrt; aus wenig Ligroin oder wenig Alkohol schießt er in derben Säulen vom Schmp. 53—54.5° an; auch von Aether wird er leicht gelöst; sein Dampf greift heftig die Augen an.

2. *Methyldichlornitropyrimidin und Ammoniak.*

Wirken die beiden in der Ueberschrift genannten Körper in heisser alkoholischer Lösung auf einander ein, so werden beide Halogenatome gegen Ammoniakreste ausgetauscht, und es entsteht ein Diamin, von dem weiter unten die Rede sein wird und das sich bequemer auf einem anderen Wege bereiten lässt.

In der Kälte dagegen bleibt die Reaction des Ammoniaks nach Austausch eines Chloratoms, und zwar des in 6-Stellung befindlichen, stehen, wenn man wie folgt verfährt:

5 g Dichlornitrobase werden in 10 ccm warmem Alkohol gelöst, die Lösung in Eiswasser abgekühlt und in den dabei entstandenen Krystallbrei unter starker Kühlung etwa 15 ccm 6.8-procentiges alkoholisches Ammoniak eingetröpfelt; dabei entsteht zuweilen momentan unter Röthung eine klare Lösung, die aber sehr bald zu einem Brei von Krystallen geseht. Nach etwa 10 Minuten saugt man sie ab (ca. 4.2 g) und löst sie in 30 ccm siedendem Alkohol, aus dem sie beim Erkalten in schwach röthlichen, flachen, schief abgeschnittenen Nadeln vom Schmp. 170–171° anschiessen. Sie sind



wie aus der Analyse

0.2030 g Subst.: 0.1544 g AgCl. — 0.1327 g Subst.: 34.4 ccm N (21°, 764 mm),

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{ClO}_2$. Ber. C 18.83, N 29.71,
Gef. » 18.80, » 29.81,

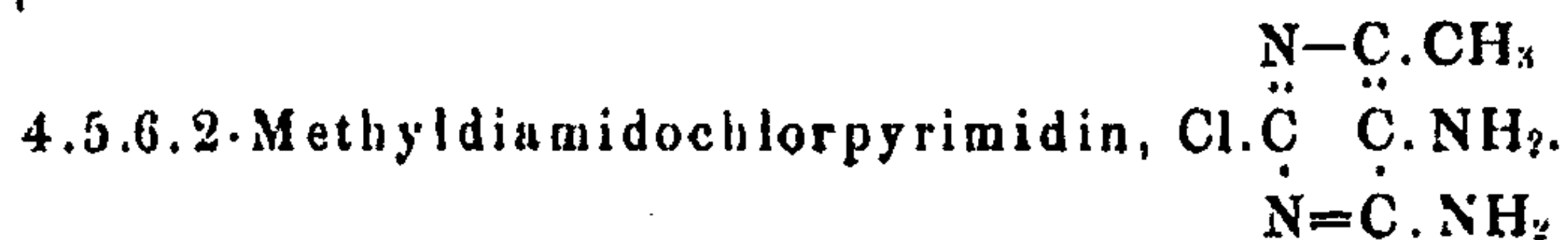
und den in der Einleitung entwickelten Gründen zu ersehen ist.

Der Körper löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und in warmer verdünnter Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder gefällt.

Reduction des Methylamidochlornitropyrimidins.

1) Mit Zinnchlorür. Man trägt die gepulverte Nitrobase (5 g) in eine Lösung von 25 g krystallisirtem Zinnchlorür in 25 ccm rauchender Salzsäure unter Umschütteln ein, wobei sie sich unter freiwilliger Erwärmung löst, erhitzt dann die Lösung noch etwa 5 Minuten lang auf dem Wasserbade, kühlt sie darauf ab, verdünnt mit Wasser und fügt nun so lange Kalilauge hinzu, bis sich der Schlamm von Zinnsäure, unter Hinterlassung eines zarten weissen Krystallpulvers, wieder gelöst hat. Letzteres wird nach dem Erkalten über Glaswolle abgesogen und aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei es in

flachen, schief abgeschnittenen, glasglänzenden Nadeln anschießt. Der Körper ist



0.2060 g Subst.: 0.1849 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. Cl 22.41. Gef. Cl 22.21.

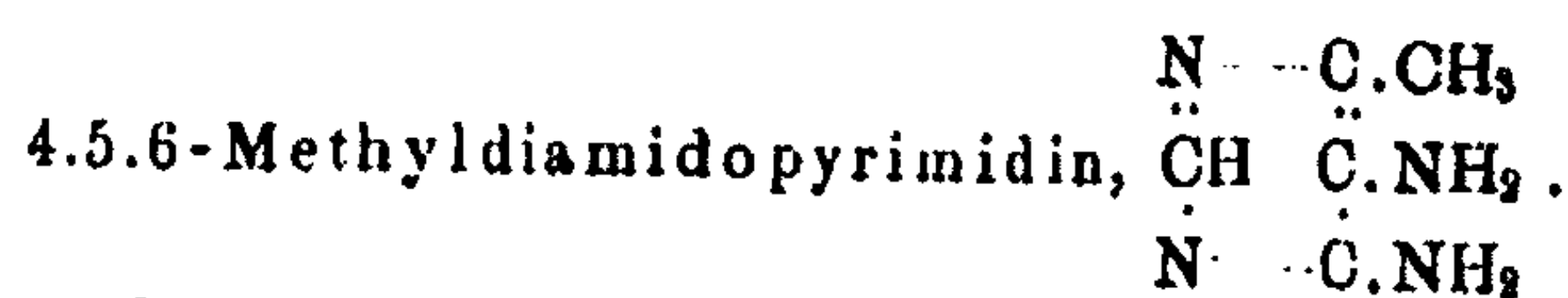
Die Base schmilzt gegen 250° zu einer orangeröthen Flüssigkeit zusammen. Ihre heisse wässrige Lösung reagirt neutral und wird mit Fehling'scher Lösung erst grün, dann braun. Sie löst sich schwer in siedendem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure und giebt ein schwer lösliches, in Rhomben anschießendes Platinsalz.

Bei den Versuchen, das vorliegende *o*-Diamin durch Kochen mit Ameisensäure in eine Anhydrobase (chlorirtes Methylpurin) überzuführen, wurde eine chlorfreie Substanz von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Ebenso erfolglos war der Versuch, das Halogen der Diamidobase durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser (oder Ammoniak) gegen Wasserstoff auszutauschen; auch durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und Phosphor wird sie nicht in gewünschter Weise reducirt, vielmehr unter reichlicher Abspaltung von Ammoniak zerlegt. Wohl aber gelingt die Reduction zum halogenfreien Diamin, wenn man die Base mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium behandelt; diese Reduction des chlorirten Diamins soll aber nicht weiter beschrieben werden, denn sie deckt sich mit derjenigen des Methylamidochlornitropyrimidins mit Jodwasserstoffsäure, und da beide Basen natürlich das gleiche Diamin geben, wird man zu dessen Bereitung zweckmässig die Chloramidobase und nicht die erst aus ihr erhältliche Chlordiamidobase verwenden.

Diese Reduction der Nitrobase

2) Mit Jodwasserstoffsäure wird wie folgt vorgenommen. In rauchende, mit gepulvertem Jodphosphonium (ca. 13 g) versetzte Jodwasserstoffsäure (50 cc) trägt man in kleinen Portionen Methylamidochlornitropyrimidin (10 g) ein, wobei vorübergehend Braunfärbung eintritt, die man durch gelindes Erwärmen (bis etwa 60°) immer wieder zum Verschwinden bringt. Die schliesslich nur noch gelbe Lösung wird warm vom unverbrauchten Jodphosphonium abgegossen, mit 20 ccm Wasser verdünnt, im Vacuum bei etwa 80° von Jodwasserstoffsäure befreit und der hinterbleibende gelbliche Krystallbrei des Jodhydrats in wenig Wasser gelöst und mit Kalilauge stark übersättigt. Es bildet sich ein farbloser Krystallbrei seidenglänzender Nadeln, den man über Glaswolle absaugt, dann auf Thon trocknet und nun zur Isolirung des entstandenen Diamins entweder destillirt oder mit kochendem Aceton auszieht. Die neue Base (4 g) ist

80)*



0.1109 g Subst.: 43.7 ccm N (18.5°, 750 mm).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4$. Ber. N 45.16. Gef. N 44.99.

Die Base krystallisirt aus Aceton in derben Säulen, die beim Trocknen unter Acetonverlust trübe werden, schmilzt alsdann bei 208—209°, siedet unzersetzt bei 325—330°, löst sich schwer in Aether, leicht mit stark alkalischer Reaction in Wasser und leicht in Säuren; das Chlorhydrat scheidet sich aus Wasser in langen Krystallnadeln oder kurzen derben Säulen aus; das Platinsalz schießt bei genügender Concentration in quadratischen Tafeln an, das Jodhydrat tritt in derben farblosen Säulen auf. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung.

Umsetzungen des 4.5.6-Methyldiamidopyrimidins.

1. Mit Ameisensäure.

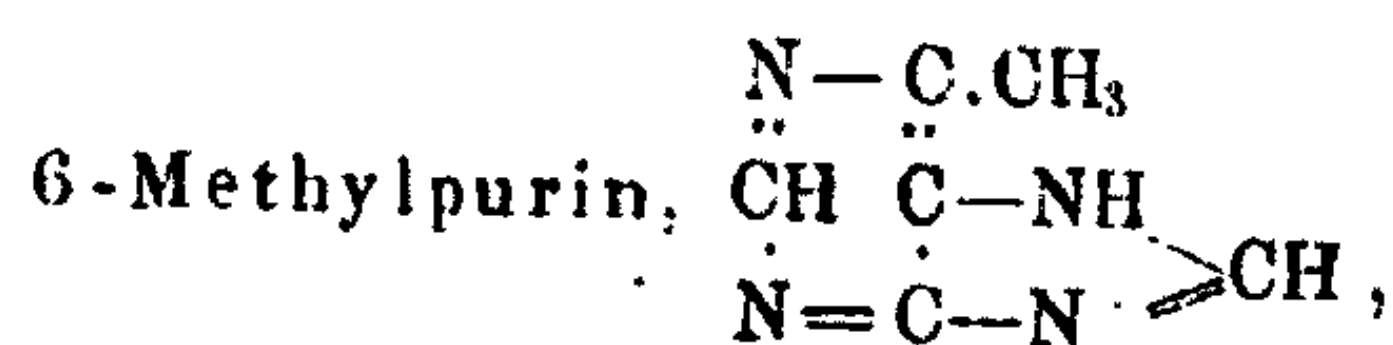
4 g Diamidobase wurden mit 6 ccm wasserfreier Ameisensäure $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Die bräunliche Krystallmasse löst man in wenig Wasser und fügt Ammoniak hinzu, worauf das Ganze zu einem Brei feiner Nadeln erstarrt. Die abgesogene Masse schießt aus heissem Alkohol in flachen, schief abgeschnittenen Nadeln an, die aus der Monoformylverbindung $\text{C}_4\text{HN}_2(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{COH}$ bestehen:

0.1184 g Subst.: 38.4 ccm N (21°, 748 mm).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$. Ber. N 36.84. Gef. N 36.50.

Die Substanz löst sich leicht in Wasser mit schwach alkalischer Reaction, ferner in Alkohol, nicht in Aether.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung beschlagen die Wandungen des Röhrchens von etwa 180° an, oberhalb 200° (etwa 205—209°) schmilzt die Masse unter heftigem Schäumen zusammen zu einer farblosen Flüssigkeit, die bald wieder krystallinisch erstarrt, um nun erst gegen 235° wieder flüssig zu werden; durch die Wirkung der Hitze ist die Formylverbindung unter Wasseraustritt in das nunmehr zu beschreibende



übergegangen.

Zur Gewinnung dieser Base braucht man aber die vorgenannte Formylverbindung nicht erst zu isoliren; man verfährt vielmehr bequemer in der Weise, dass man das Gemisch von Diamin und Ameisensäure im Reagensglase, durch das Kohlensäure geleitet wird,

auf 210° solange erhitzt, bis die überschüssige Ameisensäure entwichen und die Schmelze erstarrt ist. Das dabei entstandene Methylpurin sublimirt dabei zum Theil in schneeweissen Nadeln. Zur Reinigung wird das Product im Vacuum über freier Flamme erhitzt, wobei es, ohne zu schmelzen, sublimirt und sich in farblosen, kreideähnlichen Krusten absetzt. Der für die Analyse bestimmte Antheil war ausserdem noch durch Umkrystallisiren aus etwa 100 Th. siedenden Toluols gereinigt und bildete seidenglänzende Nadelchen.

0.1591 g Sbst.: 0.3157 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1159 g Sbst.: 41.4 ccm N (17°, 756 mm).

C₆H₆N₄. Ber. C 53.73, H 4.47, N 41.79.

Gef. » 54.12, » 4.79, » 41.39.

Das Methylpurin schmilzt bei 235–236°, also 24° höher als E. Fischer's Purin, dem es im Verhalten sehr ähnelt. Es löst sich leicht in Wasser mit neutraler Reaction, nicht in Aether, leicht in absolutem, heissem Alkohol, ziemlich leicht in heissem Nitrobenzol, schwer in kochendem Xylol; es wird ferner leicht von Säuren aufgenommen, besitzt aber auch saure Natur, da es von Kalilauge momentan gelöst wird, um sich sehr schnell als Brei feiner Nadeln des Kaliumsalzes wieder abzuscheiden. Die wässrige Lösung der Base giebt 1. mit Silbernitrat eine schneeweisse, pulvrig krystallinische Fällung, die sich beim Erhitzen aufbläht und verpufft und in warmer, sehr verdünnter Salpetersäure sich löst, beim Erkalten wieder ausfällt, 2. mit Sublimat einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag, 3. mit Bromwasser eine gelbliche, in Salzsäure lösliche Emulsion, 4. mit ammoniakalischer Zinklösung keine Fällung. Das Chlorhydrat bildet sehr leicht lösliche Prismen. Das Goldsalz fällt als citronengelbes, ziemlich leicht lösliches Krystallpulver aus. Das Pikrat ist ein schwer lösliches, krystallinisches Pulver. Das Platinsalz schießt in citronengelben Nadelbüscheln an, welche anscheinend 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie bei 150° (nicht 100°) abgeben. Das bei 100° getrocknete Salz wurde analysirt.

0.1575 g Sbst.: 0.0547 g Pt. — 0.1402 g Sbst.: 0.0058 g H₂O, 0.0490 g Pt.

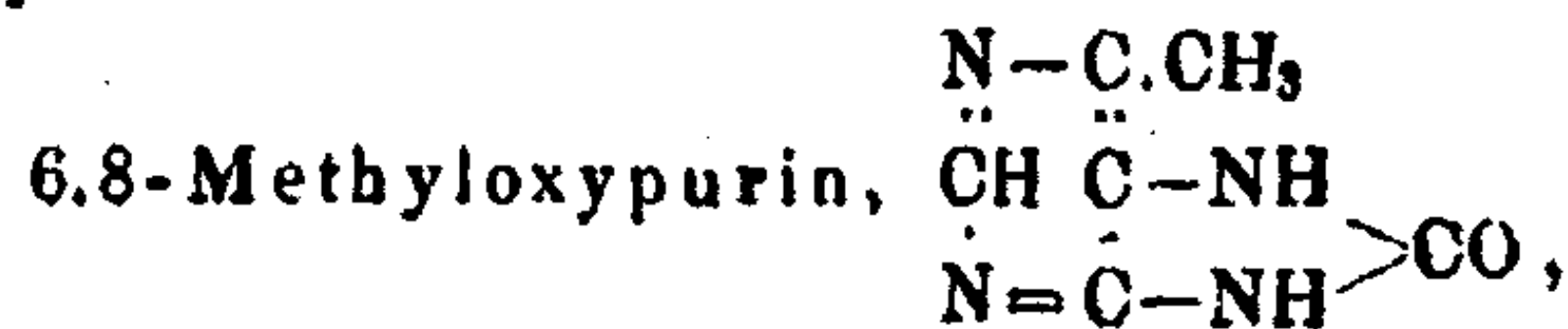
C₆H₆N₄.H₂PtCl₆ + H₂O. Ber. H₂O 3.20, Pt 34.70.

Gef. » 3.78, » 34.73, 34.95.

2. Mit Harnstoff.

Ein Gemisch von 1.5 g 4.5.6-Methyldiamidopyrimidin und 1 g Harnstoff wird im Bade auf 170° erhitzt; die anfangs klare Schmelze beginnt bald, reichlich Ammoniak zu entwickeln, und ist im Verlauf von etwa 20 Minuten völlig zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Man rührt sie mit etwa 5 ccm Wasser an, saugt den krystallinischen Brei ab, löst ihn in etwa 80 ccm 80-proc. kochendem Alkohol auf, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und engt die heiss filtrirte Flüssigkeit ein.

sigkeit etwas ein, worauf sich feine, schneeweisse Nadelchen abscheiden. Trotz der etwas zu niedrigen Stickstoffzahlen, glauben wir diesen Körper als ein



auffassen zu sollen.

0.1578 g Sbst.: 0.2788 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1687 g Sbst.: 0.2969 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1395 g Sbst.: 42.2 ccm N (18°, 767 mm). — 0.1113 g Sbst.: 34 ccm N (14°, 755 mm). — 0.1251 g Sbst.: 38.6 ccm N (20°, 757 mm). — 0.1610 g Sbst.: 50.1 ccm N (14°, 753 mm).

C₆H₆N₄O. Ber. C 48.00, H 4.00, N 37.33.

Gef. » 48.18, 48.00, » 4.48, 4.41, » 35.41, 35.82, 35.40, 36.89.

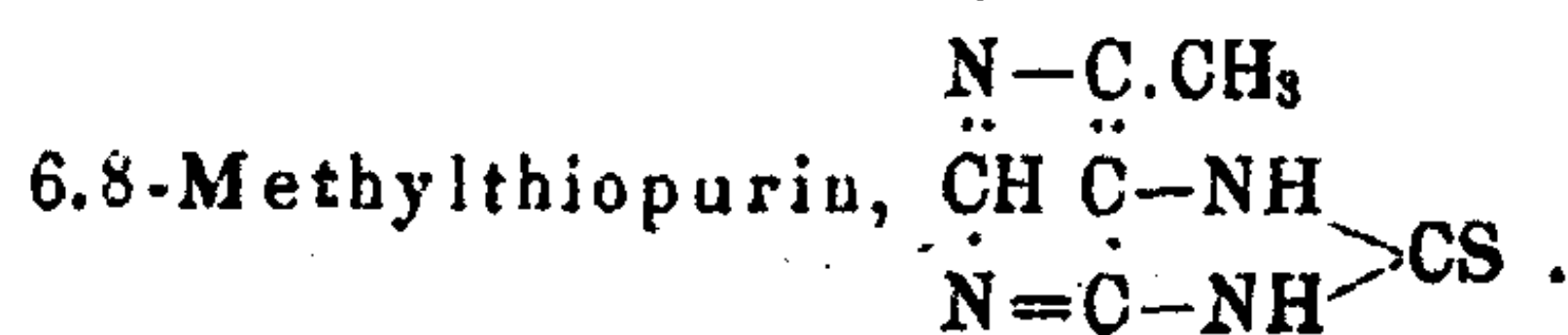
Der Körper löst sich in heissem Wasser, ohne ihm Reaction zu ertheilen, und wird von fixem Alkali nicht aufgenommen. Sein Chlorhydrat (Nadelchen) ist in starker Salzsäure schwer löslich. Beim Erhitzen auf dem Uhrglase verflüchtigt es sich grösstentheils, während etwas Kohle hinterbleibt; im Capillarrohr sintert es unter Dunkel-färbung von ca. 325° an und schmilzt unter Aufschäumen bei ca. 345°. Sein Goldsalz, C₆H₆N₄O.HAuCl₄, stellt goldgelbe Nadeln oder flache Prismen dar und ist mässig löslich in kaltem Wasser, dunkelt von etwa 230° an und bildet bei 260° eine bräunliche ungeschmolzene Masse.

0.2915 g Sbst.: 0.1183 g Au.

C₆H₆N₄O.AuCl₄. Ber. Au 40.20. Gef. Au 40.40.

3. Mit Schwefelharnstoff.

Eine Mischung von 1,5 g 4.5.6-Methyldiamidopyrimidin und 1 g Schwefelharnstoff giebt, wenn man sie auf 170° im Bade erhitzt, eine homogene Flüssigkeit, aus der langsam Ammoniak entweicht. Man steigert nun, während man Kohlensäure über die Schmelze leitet, die Wärme bis auf 230–235°, wobei die Masse kaffeebraun wird und schliesslich (in etwa 15 Minuten) zu einem schwärzlichen harten Product erstarrt. Dies wird mit Wasser verrieben, abgesogen und mit heissem, verdünntem Ammoniak gelöst, die braune Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und gekocht, wobei in dem Maasse, wie das überschüssige Ammoniak entweicht, ein farbloses, aus ringsum ausgebildeten Krystallkörnern bestehendes Pulver ausfällt, dessen Menge beim Erkalten noch etwas zunimmt. Die Substanz ist



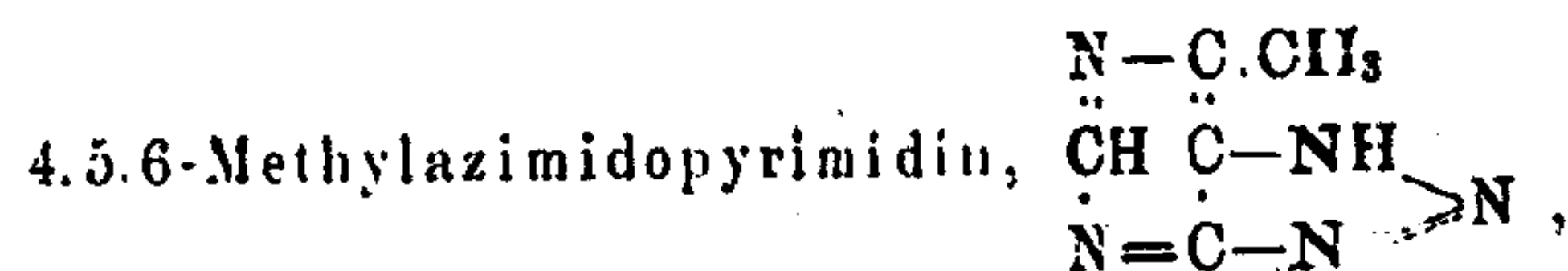
0.1459 g Sbst.: 0.2082 g BaSO₄. — 0.1370 g Sbst.: 39.7 ccm N (16.5°, 756 mm).

$C_7H_6N_4S$. Ber. S 19.28, N 33.73.
Gef. » 19.60, » 33.65.

Der Körper löst sich kaum in heissem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether, leicht in Ammoniak und fixem Alkali; beim Erhitzen auf dem Uhrglase zerstäubt er und verflüchtigt sich ohne Rückstand; im Capillarrohr war er bei 340° so dunkel geworden, dass der Versuch einer Schmelzpunktsbestimmung abgebrochen wurde.

4. Mit Salpetrigsäure.

Wenn man eine warme Lösung von 0.6 g 4.5.6-Methyldiamidopyrimidin in 5 cem *n*-Salzsäure abkühlt, zu dem entstandenen Krystallbrei des Chlorhydrats allmählich 0.45 g Kaliumnitrit giebt und auf $50-60^\circ$ erwärmt, so entsteht zunächst eine klare Flüssigkeit, aus der sich aber bei derselben Temperatur sehr bald Krystalle abscheiden. Nach etwa 5 Minuten lässt man erkalten. Die abgesogenen Krystalle werden mit ca 3 cem Wasser gekocht und die Lösung von geringen Mengen eines bräunlichen Pulvers abfiltrirt, worauf sich beim Erkalten ein farbloses Krystallpulver abscheidet, welches den Analysen zufolge



darstellt.

0.1005 g Sbst.: 44.4 cem N (17° , 768 mm). — 0.1588 g Sbst.: 0.2568 g CO_2 , 0.0532 g H_2O .

$C_5H_5N_5$. Ber. C 41.45, H 3.70, N 51.85.
Gef. » 41.12, » 3.72, » 52.01.

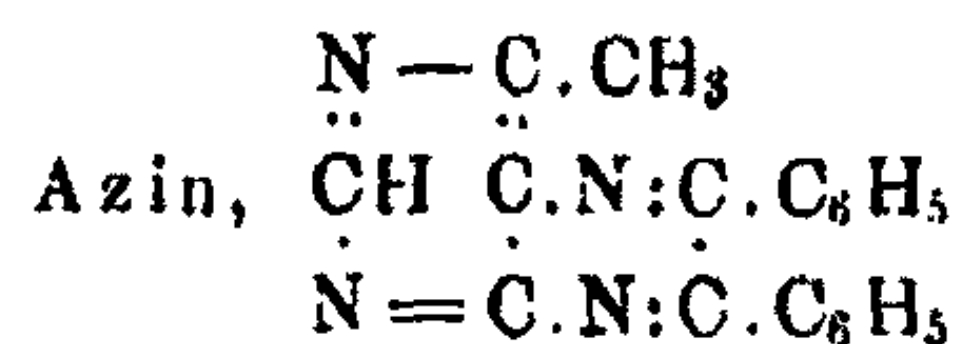
Die Azimidoverbindung besteht aus mikroskopischen Nadelchen, ist leicht in warmem Wasser, ferner in Alkohol und Essigester löslich, sintert von ca. 160° an unter Röthung und schmilzt bei etwa 174° zu einer granatrothen, klaren Flüssigkeit zusammen, aus der Gasblasen aufsteigen, und die dann sehr bald trübe wird und das Aussehen geronnenen Blutes annimmt.

5. Mit Benzil.

Ebenso wie es nach dem vorbeschriebenen Verfahren gelingt, durch Einwirkung von Ameisensäure, von Harnstoff, Schwefelharnstoff und Salpetrigsäure die beiden Amidogruppen des 4.5.6-Methyldiamidopyrimidins zu einem Fünfring zusammenschliessen, kann man sie auch zu einem sechsgliedrigen Ring zusammenfügen. Dies zeigt der folgende Versuch.

Man erwärmt ein Gemisch von 0.6 g des genannten Diamins und 1.2 g Benzil in einer Kohlensäureatmosphäre $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf 170° , wobei Wasser entweicht und die Schmelze dunkelgelbgrün wird. In

6 ccm heissem Alkohol gelöst, liefert sie beim Erkalten etwa 0.5 g braunes Pulver. Dies wird in 10 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht, bis die Lösung nur noch hellgelbe Farbe zeigt. Beim Abkühlen scheiden sich jetzt krystallinische, hellgelbe Körner ab, welche aus dem erwarteten



bestehen.

0.1440 g Sbst.: 0.4032 g CO₂, 0.0636 g H₂O.

C₁₉H₁₄N₄. Ber. C 76.51, H 4.70.

Gef. » 76.86, » 4.90.

Das Azin löst sich nicht in Wasser, ziemlich schwer in heissem Alkohol und Aether, sintert von ca. 180° an und ist bei 184° zu einer braungelben Flüssigkeit zusammengeschmolzen, die sehr bald schwarz wird.

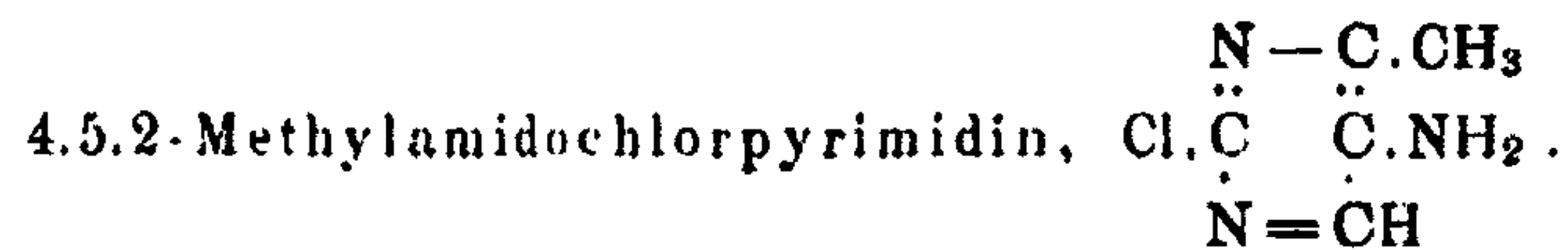
3. 4.2.6.5-Methyldichlornitropirimidin und Zinkstaub.

Trägt man die Dichlornitrobase in ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor ein, so findet zwar eine lebhaftere Reaction statt, die reichliche Bildung von Jodammonium verrieth jedoch, dass keine einfache Reduction zum 4.5-Methylamidopyrimidin eingetreten ist. An dieser Base war uns aber gelegen, weil sie das noch unbekannte, dritte, isomere Amidderivat des 4-Methylpyrimidins darstellt.

Wir durften nun angesichts der Leichtigkeit, mit der Methyldichlorpyrimidin beim Kochen mit Wasser und Zinkstaub zu Methylpyrimidin reducirt wird, erwarten, die in der Ueberschrift genannte Base bei gleicher Behandlung in 4.5-Methylamidopyrimidin übergehen zu sehen. Allein es zeigte sich, dass nicht beide Halogenatome gegen Wasserstoff ausgetauscht werden, sondern nur eines derselben, und zwar das in 6 befindliche; den Austausch des zweiten Chloratoms gegen Wasserstoff konnten wir erst nach vielen Fehlversuchen mittels rauchender Jodwasserstoffsäure (s. w. unten) bewirken.

Zur Reduction mit Zinkstaub schüttet man 10 g Methyldichlornitropirimidin in ein Gemisch von 1000 ccm kochend heissem Wasser und 80 g Zinkstaub und kocht das Ganze 1 Stunde lang am Rückflusskühler; dann filtrirt man die Lösung heiss vom Zinkstaub ab, engt sie in einem Kolben auf etwa 50 ccm ein und übersättigt sie darauf bis zur Wiederauflösung des Zinkoxyds mit starker Kalilauge, wobei sich die neue Base theils in Oeltropfen, theils beim Erkalten in feinen Nadeln abscheidet. Die über Glaswolle abgesogene, dann auf Thon getrocknete Masse wird mit Aether ausgekocht, der beim Verdunsten

auf dem Wasserbade ein Oel (4.5) hinterlässt, das beim Erkalten radialfaserig erstarrt. Diese Substanz ist



0.2021 g Subst.: 0.2066 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 24.74. Gef. Cl 25.29.

Es schmilzt bei 92° , löst sich leicht schon in kaltem Wasser und zerfällt bei der Destillation. Aus sehr wenig Wasser schießt es in zarten, verfilzten Nadelchen an.

Umsetzungen des 4.5.2-Methylamidochlorpyrimidin.

1. Mit Natriummethylat (0.3 g Natrium in 30 ccm Holzgeist) setzt sich die Chlorbase (1.5 g) sehr leicht durch einstündige Digestion im Rohr bei 100° um, indem sich Kochsalz abscheidet. Beim Verdunsten des Rohrinhaltes bleibt ein bräunlicher Syrup, der allmählich erstarrt. Man löst ihn in wenig warmem Wasser, fügt Kali hinzu, saugt die anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrte Fällung auf Thon ab und entzieht ihr die Base mit Aether. Nach dem Verdunsten desselben wird sie destillirt, wobei sie gegen 285° unter Zurücklassung eines braunen Harzes übergeht. Sie schmilzt bei $88-89.5^\circ$ nach vorangegangener Sinterung. Ihr Dampf besitzt einen an Hummer erinnernden Geruch. Der Analyse zufolge liegt

4.5.2-Methylamidomethoxypyrimidin, $\text{C}_4\text{HN}_2(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$, vor.

0.1821 g Subst.: 0.1131 g H_2O , 0.8463 g CO_2 .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 51.80, H 6.48.

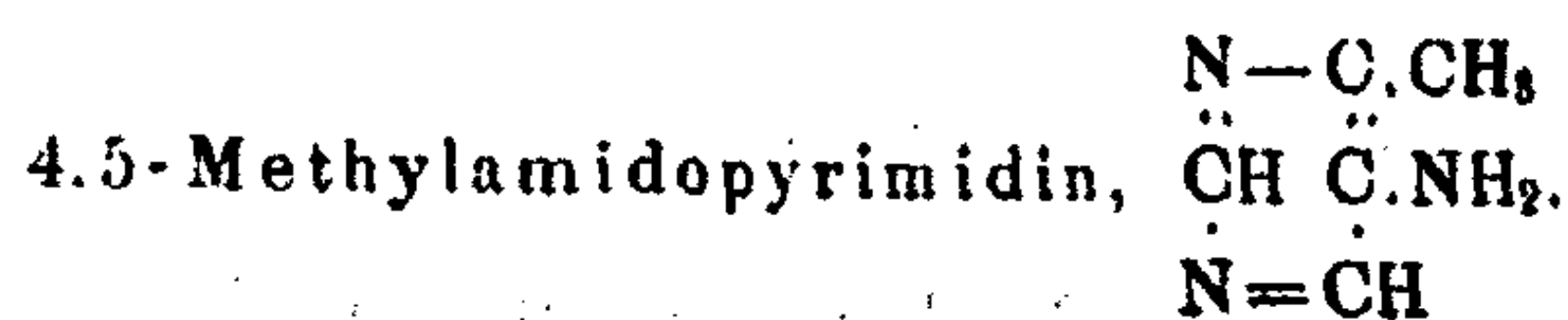
Gef. » 51.86, » 6.90

Die Base löst sich leicht in Wasser, ohne ihm eine Reaction zu ertheilen.

2. Mit Jodwasserstoff. Bei einem Versuch, 4.5.2-Methylamidochlorpyrimidin durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127° und Phosphor zu reduciren, trat eine Spaltung unter reichlicher Bildung von Jodammonium ein. Das erwünschte Ziel wurde aber auf folgendem Wege erreicht:

Man trägt 5 g 4.5.2-Methylamidochlorpyrimidin allmählich unter Rühren und Kühlung in 25 ccm rauchende, mit Jodphosphonium entfärbte Jodwasserstoffsäure ein, wobei die ersten Antheile in Lösung gehen und zwar unter starker Bräunung der Säure; bald aber geseht das Ganze unter Abscheidung einer blauschwarzen Fällung eines Perjodides. Nachdem die gesammte Base zugegeben ist, schüttelt man das Ganze zur völligen Umsetzung etwa 1 Stunde lang auf der Maschine, saugt dann das Perjodid auf einem Conus ab, löst es unter

Erwärmen in wässriger Schwefligsäure auf und übersättigt die Lösung mit festem Kali; der dabei entstandene Brei wird über Glaswolle abgesogen, auf Thon getrocknet und mit Aether ausgezogen, der beim Verdunsten eine Krystallmasse (1.5 g) hinterlässt. Sie wurde zur Analyse durch Destillation gereinigt und erwies sich als



0.1536 g Subst.: 51.3 ccm N (18°, 758 mm).

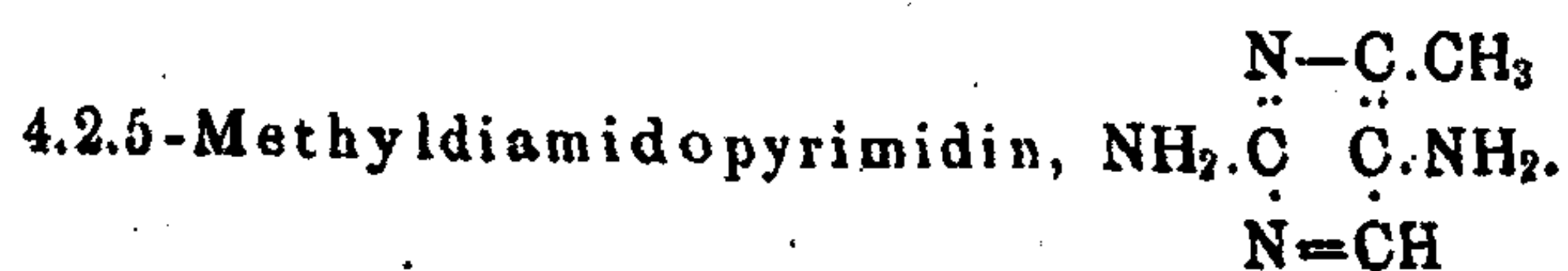
$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3$. Ber. N 38.53. Gef. N 38.68.

Die Base löst sich leicht in Wasser, ohne ihm Reaction zu ertheilen. leicht in Aether und Alkohol, kaum in heissem Ligroin und krystallisirt aus Benzol in flachen Blättchen; sie schmilzt bei 152–159° und siedet gegen 260°.

Ihr Chlorhydrat, Platinsalz (oblange Stäbchen) und Goldsalz (flache Nadeln) sind ziemlich leicht löslich.

Die mit dem vorliegenden 4.5-Methylamidopyrimidin isomeren 4.2- und 4.6-Methylamidobasen schmelzen bei 159–160°¹⁾ resp. 194–195°²⁾.

3. Mit Ammoniak reagirt 4.5.2-Methylamidochlorpyrimidin erst bei hoher Temperatur. Wir mussten die Base (4 g) mit alkoholischem Ammoniak (20 ccm) etwa 4 Stunden lang auf 200–215° erhitzen, um eine einigermaassen genügende Umsetzung zu erzielen. Der Rohrinhalt war eine hellbraune Flüssigkeit, am Boden befanden sich Salmiakkrystalle. Der nach dem Verjagen des Alkohols verbliebene braune Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, dann eingeeengt und mit Kali übersättigt, wobei sich Oeltropfen abschieden. Nachdem das Ganze über Nacht gestanden hatte, wurde es über Glaswolle filtrirt, auf Thon getrocknet und nun mit Aether ausgezogen, welcher unveränderte Chlorbase (ca. 0.7 g) aufnahm. Der ungelöst gebliebene Rückstand ward erhitzt, wobei Chlorkalium hinterblieb, während die neue Base (0.7–1 g) als schwach gelbes, krystallinisches Destillat entweicht. Letzteres giebt aus Essigester, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, kurze Prismen resp. rhomboëderähnliche Krystalle vom Schmp. 183–184°; diese bestehen aus



0.1179 g Subst.: 45 ccm N (17°, 768 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_4$. Ber. N 45.16. Gef. N 44.93.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2925 [1899].

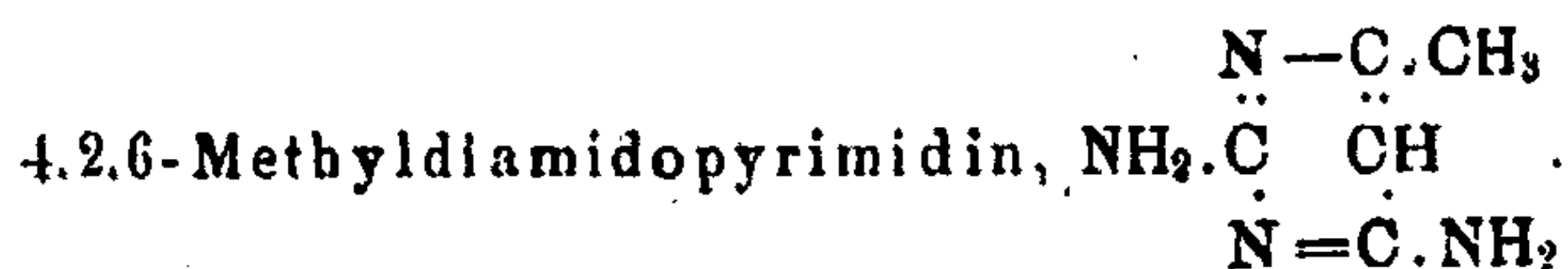
²⁾ Ebend. 2928.

Das neue Diamin löst sich leicht in kaltem Wasser, das dabei nur ganz schwach alkalische Reaction annimmt: Lakmus wird nämlich durch die Lösung nur bläulichroth gefärbt, während das vorbeschriebene 4.5.6- und das später zu besprechende 4.2.6-Methyldiamidopyrimidin Lakmus intensiv bläuen. Amidirte 4-Methylpyrimidine zeigen also nur dann ausgesprochene Alkalität, wenn die Amidogruppe resp. eine der Amidogruppen Stellung 6 einnimmt.

IV. 4.2.6-Methyldiamidopyrimidin.

1. Darstellung.

Wie früher¹⁾ angegeben worden ist, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak bei 100° auf 4.2.6-Methyldichlorpyrimidin im Wesentlichen ein Gemisch von 4.6.2- und 4.2.6-Methylamidochlorpyrimidin, indem theils das bei 2, theils das bei 6 stehende Chlor gegen Amid ausgetauscht wird. Es zeigte sich nun, dass in der wässrigen Mutterlauge, welche bei der Gewinnung der beiden isomeren Chloramidkörper entfällt und den bei der Reaction entstandenen Salmiak enthält, noch eine dritte Base enthalten ist; sie fällt nebst Chlorkalium aus, wenn die Mutterlauge in wenig Wasser verdünnt und mit festem Kali versetzt wird, und lässt sich isoliren, indem man die Fällung absaugt, trocknet und destillirt. Das farblose, sofort krystallinisch erstarrende Destillat besteht aus



0.1296 g Sbst.: 49.9 ccm N (18°, 766 mm).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4$ Ber. N 45.16. Gef. N 45.01.

Die Base löst sich schwer in Aether, ziemlich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction und schießt daraus in wasserklaren Nadeln an, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das sie bei 100° abgeben.

0.5639 g Sbst.: 0.0756 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 12.68. Gef. H_2O 13.41.

Aus Aceton krystallisirt sie in derben, glasglänzenden, acetonhaltigen Nadeln, die an der Luft unter Acetonabgabe trübe werden; sie schmilzt bei 183—185° und siedet bei 305—308°. Ihre wässrige Lösung reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Die Ausbeute ist nur gering, nämlich nur etwa 0.7 g aus 15 g Methyldichlorpyrimidin.

Grössere Mengen der Diamidobase lassen sich leicht gewinnen, wenn man die entsprechende Dichlorverbindung mit alkoholischem Ammoniak nicht nur auf 100°, sondern etwa 3 Stdn. lang auf 160° erhitzt; noch

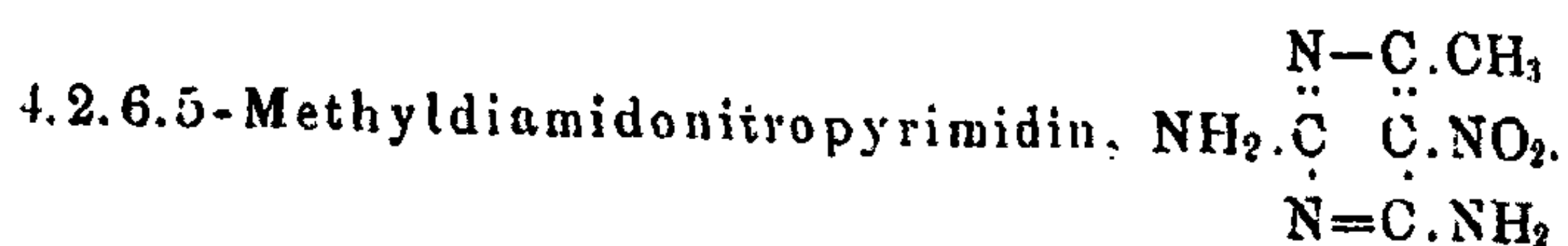
¹⁾ Diese Berichte 32, 2922 [1899].

bequemer ist es, das aus Iminomethyluracil und Phosphoroxchlorid leicht gewinnbare 4.2.6-Methylamidochlorpyrimidin¹⁾ in gleicher Weise mit alkoholischem Ammoniak bei 160° umzusetzen: das Reactionsproduct ist ein Krystallbrei, den man durch Eindampfen von Alkohol befreit, in wenig heissem Wasser löst und alsdann mit festem Kali fällt, worauf die Fällung von Chlorkalium und Diamin ebenso wie zuvor beschrieben behandelt wird. Die Ausbeute betrug 3.5 g aus 5 g Methylamidochlorpyrimidin.

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid eine orangegelbe, krystallinische, schwerlösliche Fällung, mit Goldchlorid haarfeine, citronengelbe Nadelchen, mit Kaliumbichromat schwerlösliche, orangegelbe Stäbchen, mit Pikrinsäure eine mikrokrySTALLINISCHE Fällung, mit Ferrocyankalium ein grünlich-weisses, krystallinisches Pulver.

2. Nitrirung des 4.2.6-Methyldiamidopyrimidins.

Während, wie weiter oben gezeigt wurde, bei der Nitrirung des 4.6-Methylamidopyrimidins und des 4.6.2-Methylamidochlorpyrimidins die Nitrogruppe in die Amidogruppe unter Bildung eines Nitramins tritt, geht sie direct an den Pyrimidinring und zwar in die einzig noch freie Stellung 5, wenn man 4.2.6-Methyldiamidopyrimidin mit Salpetersäure behandelt. Zu dem Ende werden 5 g Diamidobase in 15 ccm rauchende (entröthete) Salpetersäure allmählich eingetragen, wobei die Temperatur 25° nicht übersteigen soll, dann fügt man 15 ccm Schwefelsäure hinzu und hält das Gemisch durch Erwärmen bezw. darauf folgendes Kühlen solange auf 70°, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit etwas Wasser versetzt, nicht mehr eine Krystallabscheidung (Nitrat) giebt, sondern völlig klar bleibt. Darauf giesst man die Lösung auf 150 g zerschlagenes Eis und übersättigt sie unter Kühlung allmählich mit Ammoniak: es scheidet sich ein äusserst feines, citronengelbes Pulver (4 g) ab, welches aus mikroskopischen Sternchen besteht, im Gegensatz zu den früher beschriebenen Nitraminen nicht in Kali oder Ammoniak löslich ist und sich durch die Analysen erwies als



0.1766 g Subst.: 0.2290 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

C₅H₇N₅O₂. Ber. C 35.50, H 4.14.

Gef. » 35.37, » 4.42.

Die Nitrobase lässt sich aus siedendem Eisessig, Alkohol oder viel Wasser umkrystallisiren, bildet gelbliche, kurze Prismen oder

¹⁾ Diese Berichte 32, 2994 [1899].

gezahnte Nadeln und schmilzt bei 232–233° unter Rothbraunfärbung.

Dieselbe Verbindung kann nun noch auf einem anderen Wege erhalten werden, nämlich aus dem weiter oben beschriebenen

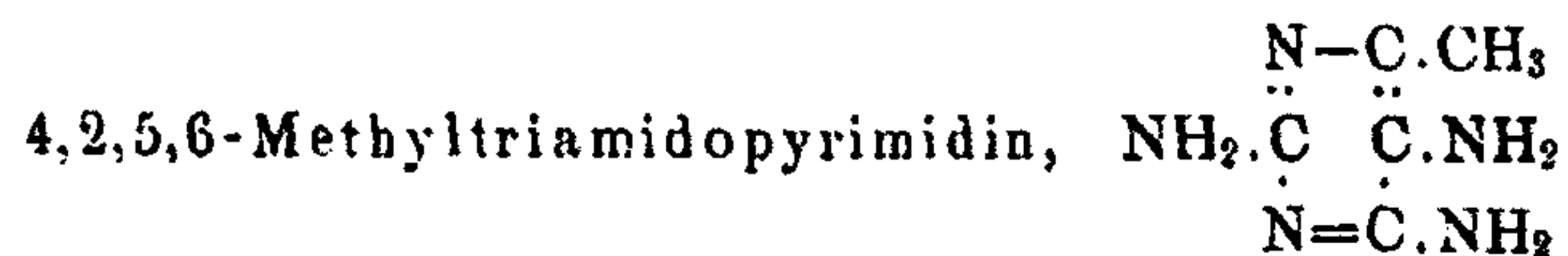
4.2.6.5-Methyldichlornitroprimidin und Ammoniak

und zwar in der Hitze, denn in der Kälte wird, wie zuvor gezeigt worden ist, nur ein Chloratom durch Amid ersetzt. Man trägt 10 g Dichlornitrobase in 80 ccm 4-fach normales alkoholisches Ammoniak unter Kühlung ein und erhitzt den entstandenen Brei der Chloramidnitrobase nach dem Verschliessen des Rohrs 1 Stunde auf 100°, filtrirt nun die rothgelbe krystallinische Masse ab und gewinnt durch Umkrystallisiren aus etwa 1 L kochendem Wasser 5.7 g 4.2.6.5-Methyldiamidonitroprimidin, welches mit dem durch Nitriren der Diamidobase gewonnenen völlig übereinstimmt:

0.1211 g Sbst.: 42.2 ccm N (16.5°, 770 mm).

$C_5H_7N_5O_2$. Ber. N 41.42. Gef. N 41.23.

Zur Reduction trägt man 2 g Diamidonitrobase in eine Lösung von 10 g krystallisirtem Zinnchlorür in 10 ccm rauchender Salzsäure ein, wobei es sich unter Erwärmung löst; die Flüssigkeit wird noch etwa 15 Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann erkalten gelassen, worauf sie zu einem Brei farbloser Nadeln eines Zinnsalzes erstarrt. Man saugt es ab, löst es in wenig heissem Wasser und übersättigt mit Kalilauge bis zur Wiederauflösung der Zinnsäure, worauf die Lösung beim Erkalten farblose, kurze, derbe Prismen (1.5 g) einer neuen Base ausfallen lässt. Sie wird aus 10 ccm heissem Wasser in schief abgeschnittenen, farblosen, glänzenden Nadelchen erhalten und ist



0.1071 g Sbst.: 45.3 ccm N (17°, 776 mm). — 0.1698 g Sbst.: 75.4 ccm N (22°, 757 mm). — 0.1853 g Sbst.: 0.2913 g CO₂, 0.1100 g H₂O.

$C_5H_9N_3$. Ber. C 43.17, H 6.48, N 50.36.

Gef. » 42.87, » 6.60, » 50.31, 50.11.

Das Triamin löst sich in Wasser mit stark alkalischer Reaction, krystallisirt aus 95-procentigem Alkohol in derben Säulen oder Rhomboëdern, schmilzt bei 243° unter Bräunung und vorangegangener Sinterung und reducirt beim Erwärmen Fehling'sche Lösung unter Entwicklung von Ammoniak.

Die salzsaure Lösung der Base giebt eingeeengt ein Chlorhydrat in zerfliesslichen Nadeln, mit Chlorgold keine Fällung, mit Chlorplatin citronengelbe flache Prismen und mit Pikrinsäure einen feinpulverigen krystallinischen Niederschlag.

Zur Ueberführung in ein Purinderivat wurde das Triamin (5 g) durch einstündiges Kochen mit absoluter Ameisensäure (15 ccm) zunächst in eine Formylverbindung verwandelt; diese liess sich isoliren, indem man das Reactionsproduct auf dem Wasserbade zu einem Krystallbrei eindampfte, ihn in warmem Wasser löste und mit Ammoniak übersättigte, wobei das Ganze zu einem Filz feiner Nadeln (5.5 g) gestand, die man absog. Das so gewonnene Methyl-Formyltriamidopyrimidin $C_4N_2(CH_3)(NH_2)_2NH.CO.H$,

0.1320 g Sbst.: 0.0700 g H_2O , 0.2106 g CO_2 . — 0.1252 g Sbst.: 43.7 ccm N (18°, 779 mm).

$C_5H_9N_3O$. Ber. C 43.11, H 5.38, N 41.92.

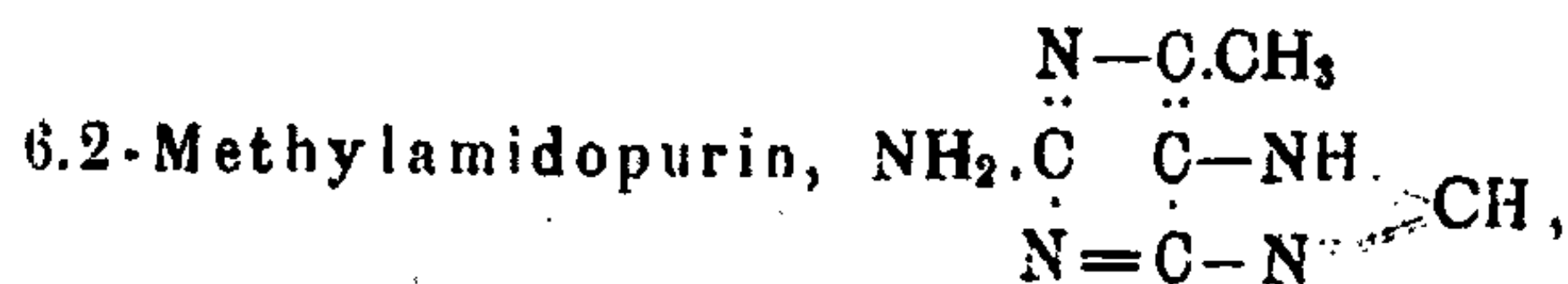
Gef. » 43.52, » 5.89, » 41.51.

ist sehr schwer löslich in absolutem Alkohol und löst sich leicht in heissem Wasser mit alkalischer Reaction. Wird der Körper im Capillarrohr erhitzt, so überziehen sich die Wandungen gegen 240° mit einem weissen Beschlage und schrumpft die Substanz bis gegen 270° etwas zusammen, ohne indess zu schmelzen.

Der Körper löst sich momentan in 10-procentiger Salzsäure, wonach sich sofort das Chlorhydrat in Krystallen abscheidet; die wässrige Lösung dieses Salzes giebt ein Platinsalz in gelben Krystallkörnern, ein Goldsalz als radialfaserige Masse, ein Pikrat in feinen Nadelchen und wird durch Kaliumbichromat nicht gefällt.

Bezüglich der Stellung der Formylgruppe lässt sich Folgendes schliessen: Da der Körper in ein Purinderivat (s.u.) überführbar ist, muss das Formyl an der 5- oder 6-Amidogruppe haften und zwar voraussichtlich an der 5-Amidogruppe, nicht an der 6-Amidogruppe, weil der Körper noch starke Alkalität zeigt, deren Ursache nach den früheren Ausführungen die 6-Amidogruppe ist.

Die Umwandlung der Formylverbindung in



vollzieht sich mit grösster Leichtigkeit unter Abspaltung von Wasser durch Erhitzen. Schüttet man z. B. den Formylkörper (5 g) in ein auf 300° (im Diphenylamindampf) erhitztes Reagenrohr ein, so schäumen die an der Gefässwand liegenden Theilchen unter Wasserabgabe auf, um sehr bald wieder zu erhärten; die Hauptmenge dagegen verwandelt sich ohne Schmelzung in eine graue, lockere Masse; tritt im oberen Theil des Rohres ein Wasserbeschlage nicht mehr auf, so löst man das Product in etwa 100 ccm kochendem Wasser und entfärbt die Lösung mit Thierkohle, worauf sich beim Erkalten

seidenglänzende verfilzte Nadeln (3.3 g) des Methylamidopurins abscheiden.

0.2764 g Sbst.: 111.7 ccm N (20,5°, 768 mm). — 0.1904 Sbst.: 0.3371 g CO₂. 0.0818 g H₂O.

C₅H₇N₅. Ber. C 48.32, H 4.70, N 46.98,
Gef. » 48.29, » 4.77, » 46.83.

Der Körper löst sich leicht in heissem Wasser, kaum in heissem Alkohol.

Auf dem Uhrglas erhitzt, verflüchtigt er sich in weissen Dämpfen unter Zurücklassung eines kleinen kohligen Rückstandes und schmilzt im Capillarrohr unter vorangehender Dunkelfärbung und Sinterung oberhalb 300° zusammen.

Die salzsaure Lösung lässt auf Zusatz starker Salzsäure das Chlorhydrat in zarten Nadelchen fallen und liefert mit Platinchlorid schwerlösliche, citronengelbe Nadeln, mit Chlorgold haarfeine goldgelbe Nadelchen, mit Kaliumbichromat citronengelbe rhombische Blätter, mit Ferrocyankalium eine gelbe krystallinische Fällung und mit Pikrinsäure haarfeine Nadelchen.

193. J. Moschner: Ueber das Oxy-(4)-hydrinden und einige neue Kylol- und Aethylbenzol-Derivate.

[Mittheilung aus der chemischen Fabrik von Friedr. Witte, Rostock, resp. Bramow bei Rostock.]

(Eingegangen am 30. April 1901.)

Hydrindenderivate.

Bezugnehmend auf meine frühere Mittheilung (diese Berichte 33, 737 [1900]), nach welcher ich damals aus den Laugen von der Pseudocumolsulfonsäure das hydrinden-5-sulfonsaure Natrium gewonnen habe, habe ich jetzt versucht in den letzten Laugen davon auch das hydrinden-4-sulfonsaure Natrium nachzuweisen.

Da sich nach Spilker (diese Berichte 26, 1540 [1893]) die zweite, dort mit α bezeichnete Sulfonsäure des Hydrindens beim Lösen des Letzteren in kalter concentrirter Schwefelsäure nur in geringer Menge bildet, war anzunehmen, dass auch in obigen Laugen nur wenig davon vorhanden sein konnte.

Ich habe die Laugen, nachdem sich daraus noch etwas pseudocumolsulfonsaures Natrium und in ganz geringer Menge auch mesitylensulfonsaures Natrium abgeschieden hatte, zur Trockne verdampft, den Rückstand gepulvert, in die dreifache Menge geschmolzenen Aetzkalis eingetragen und aus der Schmelze das entstandene Phenol-

gemisch in der bekannten Weise gewonnen. Bevor ich dieses Phenolgemisch fractionirte, stellte ich mir aus reinem Hydrinden, gewonnen aus hydrinden-5-sulfonsaurem Natrium durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser unter Druck, durch Lösen desselben in dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von ca. 10 pCt. rauchender Schwefelsäure ein Gemisch der beiden Hydrinden-sulfonsäuren dar. Das Gemisch wurde in kaltem Wasser gelöst und auf bekannte Weise in Natriumsalzlösung übergeführt. Durch fractionirte Krystallisation wurde fast alles hydrinden-5-sulfonsaure Natrium gewonnen.

Hierauf kam ein Gemisch der Natriumsalze beider Säuren. Die letzten Laugen, die kaum noch Spuren von hydrinden-5-sulfonsaurem Natrium enthielten, wurden zur Trockne verdampft.

Constitutionsbestimmung.

Zum Constitutionsbeweis wurde, analog meinen früheren Angaben (diese Berichte 33, 743 [1900]), ein Theil dieses Natriumsalzes in wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt, damit Sulfo-(3)-phtalsäure gebildet werde. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne verdampft und der erhaltene Rückstand kurze Zeit mit Aetzkali geschmolzen. Durch Lösen der Schmelze mit Wasser, Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, Extraction mit Aether und Abdunsten des Letzteren erhielt ich einen Rückstand, dessen wässrige Lösung mit Eisenchlorid die für die Oxy-(3)-phtalsäure so charakteristische kirschrothe Färbung gab. Schmilzt man zu lange mit Kali, so tritt unter Kohlensäureabspaltung Salicylsäure auf, analog wie beim hydrinden-5-sulfonsauren Natrium neben Oxy-(4)-phtalsäure Metaoxybenzoësäure gebildet wird. Die Sulfonsäuregruppe musste in obigem Natriumsalze sich also in der 4(7)-Stellung (siehe Nomenclatur, diese Berichte 33, 741 [1900]) befinden.

Oxy-(4)-hydrinden.

Durch Schmelzen des hydrinden-4-sulfonsauren Natriums mit Kali wurde das Oxy-(4)-hydrinden als ein phenolartig riechendes, in der Kälte nicht erstarrendes Oel vom Sdp. 244—246° (i. D.) gewonnen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dasselbe unter schwacher Gelbfärbung.

Beim schwachen Erwärmen wird die Lösung röthlichgelb und beim stärkeren Erhitzen unter Entweichen von Schwefligsäuregas schön cochenilleroth. Durch verdünnte Salpetersäure (1:3) wird das Phenol beim Erhitzen ebenso wie das Oxy-(5)-hydrinden vollständig verkohlt.

0.2416 g Subst.: 0.7095 g CO₂, 0.1706 g H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.59, H 7.46.

Gef. » 80.09, » 7.84.

Methoxy-(4)-hydrinden.

Dieser Aether wurde auf bekannte Weise aus dem Oxy-(4)-hydrinden durch Erhitzen desselben mit den berechneten Mengen Aetznatrium und methylschwefelsaurem Kalium in concentrirter wässriger Lösung und Abdestilliren mit Wasserdämpfen gewonnen. Er bildet eine aromatisch, aber schwächer als das Methoxy-(5)-hydrinden riechende Flüssigkeit vom Sdp. 225–227° (i. D.). Von concentrirter Schwefelsäure wird er sulfonirt. Die Lösung zeigt beim Erwärmen dieselben Farbenercheinungen wie die Lösung des Oxy-(4)-hydrindens in concentrirter Schwefelsäure.

0.2308 g Sbst.: 0.6838 g CO₂, 0.1710 g H₂O.

C₁₀H₁₂O. Ber. C 81.08, H 8.11.

Gef. » 80.80, » 8.23.

Nun wurde obiges Phenolgemisch, das von der Pseudocumolsulfonsäurereinigung herrührte, destillirt und aus den bei 240–250° (i. D.) siedenden Antheilen einige Gramm eines bei 244–246° (i. D.) siedenden Phenols gewonnen, bei dessen Verbrennung sich auf Oxy-(4)-hydrinden nur annähernd stimmende Werthe ergaben.

Die Reactionen desselben mit concentrirter Schwefelsäure stimmten aber mit denen des Oxy-(4)-hydrindens überein. Hiernach bildet sich also die Hydrinden-4-sulfonsäure, wenn auch nur in ganz geringer Menge beim Lösen des Theercumols in Schwefelsäure.

Nebenbei will ich noch bemerken, dass, wenn ungefähr vier Fünftel des von Cumaron und Inden befreiten Cumols durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure gelöst sind, dabei nur ganz geringe Mengen des im Rohcumol enthaltenen Mesitylens mitgelöst sind. Dem restirenden Kohlenwasserstoffrückstand kann man aber das Mesitylen vollständig entziehen, wenn man den Rückstand mit etwa dem gleichen Gewicht eines Gemisches von 50 pCt. gewöhnlicher und 50 pCt. rauchender Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln schwach erwärmt. Die gebildete Mesitylensulfonsäure erstarrt schon im Kolben. Durch Lösen derselben in kaltem Wasser, Sättigen mit Kalkmilch und Umsetzen mit Sodalösung erhält man das noch nicht beschriebene mesitylensulfonsaure Natrium in schönen tafelförmigen Krystallen, welche 2 Moleküle Wasser enthalten. 1.0048 g Sbst. verloren, bei 125° getrocknet, 0.1394 g H₂O, entsprechend 13.87 pCt. Das Salz C₈H₇(CH₃)₃SO₃Na + 2H₂O verlangt 13.95 pCt. Wasser.

Das Rohcumol enthält noch andere, bis jetzt noch nicht daraus gewonnene Kohlenwasserstoffe, über welche ich später, wenn es mir gelingen sollte, dieselben daraus rein darzustellen, berichten werde.

Xylolderivate.

Um zu constatiren, ob sich beim Lösen von grossen Mengen Xylol in Schwefelsäure ausser der dabei bis jetzt nachgewiesenen

Xylol-1.3-sulfonsäure-4 und der Xylol-1.3-sulfonsäure-2 auch noch die Xylol-1.3-sulfonsäure-5, und neben der Xylol-1.2-sulfonsäure-4 auch die Xylol-1.2-sulfonsäure-3 bilde, stellte ich mir zum Vergleich die Sulfamide dieser beiden Sulfonsäuren durch die Sulbinsäuren hindurch nach der Methode von Gattermann (diese Berichte 32, 1136 und 1153 [1899]); vgl. auch D. R.-P. 95830) dar.

Xylol-1.3-sulbinsäure-5.

Absolut reines *s-m*-Xylidin wurde, in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, unter 0° mit einer ca. 30-procentigen Natriumnitritlösung diazotirt. Diese schwach gefärbte Lösung wurde bei ca. —5° mit schwefliger Säure gesättigt und dann in dieselbe unter 0° so lange in kleinen Portionen feuchtes Kupferpulver eingetragen, als noch Stickstoff entwickelt wurde. Hierauf wurde mit Aether die gebildete Xylol-1.3-sulbinsäure-5 extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers blieb dieselbe als etwas röthlich gefärbte Krystallmasse zurück. Zur Reinigung wurde die Säure mit Pottaschelösung aufgenommen, durch Schütteln mit Aether die röthliche Färbung entfernt und aus der filtrirten Kaliumsalzlösung die Xylol-1.3-sulbinsäure-5 mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die zuerst ölig ausgeschiedene Sulbinsäure erstarrte bald krystallinisch. Man filtrirt sie ab, verreibt sie mit kaltem Wasser, wäscht sie aus und trocknet sie. Sie schmilzt bei 75—76°, also nur 2° niedriger als die Xylol-1.3-sulbinsäure-4, welche nach Gattermann (diese Berichte 32, 1141 [1899]) bei 77—78° schmilzt.

Derivate der Xylol-1.3-sulfonsäure-5.

Durch Oxydation der mit Pottasche gelösten Xylol-1.3-sulbinsäure-5 mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat erhält man das Kaliumsalz der Xylol-1.3-sulfonsäure-5 und daraus mit Phosphor-pentachlorid das in Aether leicht lösliche und daraus gut krystallisirende Xylol-1.3-sulfochlorid-5, welches bei 89—90° schmilzt. Aus dem Chlorid erhält man mit Ammoniumcarbonat das Sulfamid. Aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich löslich ist, krystallisirt es beim Erkalten in Nadeln vom Schmp. 135°. Das Xylol-1.3-sulfonamid-5 schmilzt also nur 2° niedriger als das Xylol-1.3-sulfonamid-4. In diesem Falle werden sich also zum Unterscheiden dieser beiden Sulfonsäuren besser die Sulfochloride eignen, deren Schmelzpunkte über 55° auseinanderliegen.

Xylol-1.2-sulbinsäure-3.

Das Xylol-1.2-sulfamid-3 ist bereits früher dargestellt worden (A. Krüger, diese Berichte 18, 1760 [1885] und G. T. Moody, diese Berichte 27, Ref. 591 [1894]). Da die Xylol-1.2-sulbinsäure-3 aber noch nicht bekannt war, stellte ich das Xylol-1.2-sulfamid-3

genau so, wie vorher angegeben, dar. Ich ging von absolut reinem *o-o*-Xylidin aus, das aus bei 134° schmelzendem Acet-*o-o*-xylidin gewonnen war. Letzteres war dargestellt aus reinem Orthoxylol, dessen Siedepunkt übrigens bei 145° (i. D.) liegt. Aus der wie oben gereinigten Lösung des Kaliumsalzes der Xylol-1.2-sulfinsäure-3 fällt die Säure auf Zusatz von verdünnter Salzsäure direct krystallinisch aus. Durch Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man sie in Gestalt von in Aether leicht löslichen und bei 105° schmelzenden Krystallen. Durch Oxydation des Kaliumsalzes mit Kaliumpermanganat erhält man das Kaliumsalz der Xylol-1.2-sulfonsäure-3 und daraus mit Phosphor-pentachlorid das bei 47° schmelzende Xylol-1.2-sulfochlorid-3. Mit Ammoniumcarbonat erhält man aus dem Chlorid das in kaltem Wasser schwer und in heissem Wasser nur etwas lösliche und daraus in kurzen Nadelchen krystallisierende Xylol-1.2-sulfamid-3 vom Schmp. 167°.

Es gelang mir nicht, mit Hilfe dieser Sulfochloride resp. Sulfamide die gesuchten Xylolsulfonsäuren nachzuweisen, wahrscheinlich, weil ich die Sulfonirung des Xylols in der Wärme vorgenommen hatte, wobei dann wohl Umlagerungen stattgefunden haben, was bereits von G. T. Moody (diese Berichte 27, Ref. 591 [1894]) nachgewiesen worden ist.

Als interessant möchte ich noch erwähnen, dass die Schmelzpunkte der Sulfinsäuren und der entsprechenden Sulfamide der isomeren Xylole fast dieselbe Differenz, nämlich 60—63°, zeigen:

Xylol-1.2-sulfinsäure-3	Schmp.	Sulfamid	Schmp.
Xylol-1.2-sulfinsäure-3	103°	Sulfamid	167°
» -1.2- » -4	88°	»	144°
» -1.3- » -2	—	»	95—96°
» -1.3- » -4	77—78°	»	137°
» -1.3- » -5	75—76°	»	135°
» -1.4- » -2	84—85°	»	147—148°

Hiernach müsste die noch unbekannte Xylol-1.3-sulfinsäure-2, da das Xylol-1.3-sulfamid-2 bei 95—96° schmilzt, bei ca. 36° schmelzen.

Aethylbenzolderivate.

Bei der Verarbeitung von Theerxylol mit Schwefelsäure auf die reinen Xylole erhielt ich aus der Fraction, aus welcher fast alles Para-Xylol als Sulfonsäure entfernt worden war, durch Auskalken und Umsetzen mit Sodalösung beim Eindampfen ziemliche Mengen (aus je 100 kg Rohxylol ca. 4 kg) eines in biegsamen, fettglänzenden Tafeln krystallisierenden Natriumsalzes, welches ich als *p*-Aethylbenzolsulfonsaures Natrium erkannte. Das daraus gewonnene Sulfamid krystallisirte aus heissem Wasser beim ganz langsamen Erkalten in glänzenden Blättchen vom Schmp. 110°.

1.0000 g dieses Natriumsalzes verlor beim Trocknen bei 125° 0.05 g Wasser, also 4.15 pCt. Das Salz $C_6H_4(C_2H_5).SO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt 4.146 pCt. (vergl. G. T. Moody, diese Berichte 29, R. 663 [1896]).

Dass das Aethylbenzol im Theerxylole vorkommt, ist bereits von E. Nölting und G. A. Palmar (diese Berichte 24, 1955 [1891]) nachgewiesen worden. Zur praktischen Gewinnung desselben aus dem Theerxylole wird sich jedoch der Weg über die *p*-Aethylbenzolsulfonsäure am besten eignen. Durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Schwefelsäure und Wasser unter Druck erhält man das Aethylbenzol rein vom Sdp. 137° (i. D.).

Das Aethyl-4-phenol, aus obigem Natriumsalz durch Schmelzen mit Aetzkali gewonnen, siedete genau bei 219° (i. D.) und krystallisirte sofort beim Erkalten.

Aethyl-4-anisol.

Aus dem reinen Aethyl-4-phenol stellte ich den Methyläther, welcher bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist, auf bekannte Weise dar. Derselbe bildet eine aromatisch, etwas anisartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 199—200° (i. D.).

0.2478 g Sbst.: 0.7166 g CO₂, 0.1925 g H₂O.

C₉H₁₂O. Ber. C 79.41, H 8.82.

Gef. » 78.89, » 8.63.

Durch Oxydation des Aethyl-4-anisols mit 4-procentiger Kaliumpermanganatlösung wurde *p*-Methoxybenzoesäure (Anissäure) erhalten. Dieselbe krystallisirte aus heissem Wasser in langen, dünnen, glänzenden Nadeln und zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

Aethyl-4-phenetol.

Im Handbuch von F. Beilstein ist angegeben, dass nach Errera (Gazetta chimica italiana, 14, 485) der Aethyläther des *p*-Aethylphenols bei 200° siedet. Da dieser Siedepunkt im Verhältniss zu dem des Aethyl-4-phenols zu niedrig liegt, habe ich das Aethyl-4-phenetol aus reinem Aethyl-4-phenol nochmals dargestellt. Der Aether bildet eine dem Aethyl-4-anisol ähnlich riechende Flüssigkeit vom constanten Sdp. 211° (i. D.).

0.2486 g Sbst.: 0.7305 g CO₂, 0.2057 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 80.00, H 9.83.

Gef. » 80.12, » 9.19.

Bramow bei Rostock i/M. im April 1901.

194. E. A. Kehler: Zur Kenntniss der Phenacyllävulin-
[Phenheptandion-(4.7)-]säure-(1) und über eine neue
Carbonsäure $C_{13}H_{13}O_2N$ der Pyrrolgruppe.

[Mittheilung aus dem Laboratorim für allgemeine Chemie, Kgl. Technische
Hochschule, Stuttgart.]

(Eingegangen am 15. April 1901.)

In Gemeinschaft mit P. Iglér¹⁾ habe ich vor einiger Zeit ein einfaches Verfahren zur Darstellung einbasischer γ -, genauer 4.7-Diketonsäuren angegeben. Dasselbe besteht darin, dass man gewisse Ketone mit Furfurol in alkalischer Lösung condensirt und den Furan-kern der so entstehenden ungesättigten Ketone nach W. Marckwald²⁾ öffnet.

Wir erhielten auf diese Weise aus Furalaceton³⁾, $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$ die Acetonyllävulin-[Octandion-(4.7)-]säure-(1) und aus dem Furalacetophenon⁴⁾, $C_4H_3O.CH:CH.CO.C_6H_5$, die Phenacyllävulinsäure, $C_6H_5.CO.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_2.CO.OH$.

Wegen Mangel an Material konnten wir zur Begründung der von uns angenommenen Constitutionsformeln damals nur die Knorr-sche Reaction⁵⁾ auf γ -Diketone heranziehen.

Inzwischen hat Hr. stud. A. Saager auf meine Veranlassung einige weitere Versuche mit der leichter darstellbaren Phenacyllävulin-säure ausgeführt.

Man kann, ohne die Ausbeute zu beeinträchtigen, bequem 60 g Furalacetophenon, Sdp. 195 — 197° (22 mm Druck) auf ein Mal ver-arbeiten.

Die Mischung des Ketons mit 220 ccm Alkohol und 55 ccm Salz-säure (spec. Gewicht 1.165) wird nach 5-stündigem Sieden am Rück-flusskühler von Alkohol befreit und der Rückstand mit etwa $\frac{1}{2}$ L eines Gemisches von Salzsäure und Wasser (1:2 Vol.) von Neuem $2\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht.

Nach dem Ausrühren der in Lösung gegangenen Säure dient die Mutterlauge zu weiteren Kochungen von etwa 2-stündiger Dauer. Vor der vierten Kochung setzt man der Flüssigkeit noch 60 ccm der er-wähnten Salzsäuremischung zu und verwendet von der sechsten Kochung⁶⁾

¹⁾ Diese Berichte 32, 1176 [1899]; Verhandlungen deutscher Natur-forscher und Aerzte, Düsseldorf 1898, 2. Theil, 1. Hälfte, S. 98.

²⁾ Diese Berichte 20, 2811 [1887]; 21, 1898 [1888].

³⁾ Ann. d. Chem. 223, 144 [1884]. ⁴⁾ Diese Berichte 29, 2248 [1896].

⁵⁾ Diese Berichte 19, 46 [1886].

⁶⁾ Acht Kochungen genügen; das Abdampfen oder Ausschütteln der Laugen lohnt sich nicht. Der während des Kochens in geringer Menge ent-stehende, mit Wasserdampf flüchtige, in Aether lösliche, ölige, bald er-starrende, intensiv riechende Körper ist noch nicht näher untersucht.

an abwechselnd immer nur die Hälfte der Mutterlauge. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Wasser bringt man die Säure auf den Schmp. 115–116°.

Die Ausbeute beträgt etwa 33 g lufttrockner Säure.

Den früheren Angaben¹⁾ über die Löslichkeit der Säure ist hinzuzufügen, dass sie sich in kaltem Chloroform nicht sehr leicht löst.

Das Kaliumsalz, nach dem Eintrocknen der Lösung über Schwefelsäure mit warmem Aether ausgewaschen, war wasserfrei.

0.8576 g Sbst. bei 105° getrocknet: 0.1123 g K_2SO_4 . — 0.2517 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.0798 g K_2SO_4 .

$C_{13}H_{13}KO_4$. Ber. K 14.38. Gef. K 14.10, 14.24.

Natriumsalz. Die aus der wässrigen Lösung krystallisierenden langen, feinen, rosettenartig vereinigten Nadeln werden durch vorsichtiges Waschen mit Alkohol weiss und schmelzen sehr leicht zu einer braunen Flüssigkeit.

0.8880 g Sbst. (bei 105–108° getrocknet): 0.0925 g Na_2SO_4 .

$C_{13}H_{13}NaO_4$. Ber. Na 9.00 Gef. Na 8.87.

Calciumsalz. An die sich erst bildenden Rosetten schiessen sehr kleine Krystalle an, sodass halbkugelförmige, kalksteinähnliche Gebilde entstehen; aus concentrirteren Lösungen meist parallel gruppirte Nadelbüschel.

0.8981 g lufttrockner Sbst. verloren zwischen 100–120° 0.0135 g H_2O und hinterliessen geglüht 0.0431 g CaO .

$(C_{13}H_{13}O_4)_2Ca + H_2O$. Ber. H_2O 3.44, Ca 7.63.

Gef. » 3.39, » 7.73.

Oberhalb 135° beginnt das Salz, sich zu zersetzen.

Silbersalz, aus dem Natriumsalz durch Fällung erhalten: äusserst voluminöser, weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag; das in heissem Wasser sehr schwer lösliche Salz krystallisiert in korallenförmig verzweigten Krystallaggregaten.

0.1781 g Sbst. bei 100–110° getrocknet: 0.0554 g Ag. — 0.4837 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.1526 g Ag.

$C_{13}H_{13}AgO_4$. Ber. Ag 31.65. Gef. Ag 31.11, 31.55.

Zinksalz, rechteckige Tafeln, bei langsamer Ausscheidung auch 6-seitige Blättchen und Rhomben; fühlt sich fettig an und löst sich, weil schwer benetzbar, nicht schnell auf.

0.3746 g Sbst. (bei 100–104° getrocknet): 0.0230 g H_2O , 0.0582 g ZnO .

$(C_{13}H_{13}O_4)_2Zn + 2H_2O$. Ber. H_2O 6.35, Zn 11.52.

Gef. » 6.14, » 11.41.

Die Versuche zur Darstellung des Methyl- und Aethyl-Esters der Säure $C_{13}H_{14}O_4$ führten bis jetzt nur zu nicht krystallisierenden, zähflüssigen Producten von zu hohem Kohlenstoff- und zu niedrigem

¹⁾ Diese Berichte 32, 1179 [1899].

Wasserstoff-Gehalt. Als Verseifungsproducte der rohen Ester wurde mit Kalilauge ein zu einem harzigen Körper erstarrendes Oel und eine in goldglänzenden Täfelchen krystallisirende, mit weissem, stark kratzendem Rauch verbrennende Verbindung abgeschieden.

Vermuthlich entsteht aus Letzterer der ganz einheitlich aussehende, gelbe, saure Körper, der sich beim Schmelzen des Natriumsalzes der Säure $C_{13}H_{14}O_4$ bildet und dadurch ausgezeichnet ist, dass seine ätherische Lösung im durchfallenden Lichte roth, im auffallenden Lichte braun, mit stark blauer Fluorescenz, erscheint.

Mit Phenylhydrazin wurden zur Analyse geeignete Körper bis jetzt nicht gewonnen, doch gelang die Darstellung eines Dioxims.

Ans der Lösung des Natriumsalzes und salzsaurem Hydroxylamin (das $1\frac{1}{2}$ -Fache der berechneten Menge) fiel nach 48-stündigem Stehen beim Ansäuern ein öliger Körper, der nach dem Ausschütteln mit Aether schon im Scheidetrichter in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln auskrystallisirte. Dieses Product und die aus der Mutterlauge gewonnenen Fractionen zeigten, durch wiederholtes Auskochen und Waschen von einer gelben klebrigen Masse befreit, den Schmelzpunkt von fast 144° ; höher erhitzt, zersetzt sich der Körper unter Gasentwicklung bald.

0,2376 g Subst.: 0,5122 g CO_2 , 0,1300 g H_2O . — 0,2072 g Subst.: 18,9 ccin N (19° , 738,3 mm [corr.]).

$C_{13}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 59,03, H 6,11, N 10,63.
Gef. » 58,79, » 6,13, » 10,41.

Löslichkeit: Wasser: kalt schwer, heiss leichter; (aus der heiss bereiteten Lösung krystallisirt das Dioxim auch bei längerem Stehen nicht wieder aus).

Alkohol: ebenso. — Aether: schwer. — Chloroform: leicht. Fehling'sche Lösung wird in der Wärme sofort reducirt. Ein anderes, schon in der Kälte kräftig reducirendes Product fiel bei Anwendung von 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin auf 1 Mol. der Ketonsäure sofort in ganz feinen, goldglitzernden Oeltröpfchen aus, die sich zu einer in Wasser ziemlich leicht löslichen Masse vereinigten; beim Umkrystallisiren verwandelten sich die erschienenen öligen Tröpfchen in schön weisse Flocken, Schmp. $70-90^\circ$.

Der gefundene Stickstoffgehalt von 4,07 pCt. deutet auf das Hydroxylaminsalz der Säure $C_{13}H_{14}O_4$ oder ein Monoxim (5,25 resp. 5,66 pCt. N).

Weitere Versuche sollen über die Configuration der beschriebenen Körper und über die Existenz von Stereoisomeren Aufschluss geben.

Die Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung lieferte hauptsächlich Benzoësäure, ferner Kohlensäure und Oxalsäure. Bernsteinsäure fand sich nur in sehr geringer Menge.

wohl deshalb, weil diese Säure unter den obwaltenden Umständen zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt wird.

Säure $C_{13}H_{13}O_2N$.

β -(5- oder α -Phenylpyrryl-)propionsäure.

Die Umwandlung der Phenacyllävulinsäure in die entsprechende Pyrrol-Säure kann durch 3—3 $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen mit Ammoniumacetat (2 Th.) und Eisessig (5 Th.) am Rückflusskühler bewirkt werden. Das Product lässt sich aber nur schwer von einem violett gefärbten Nebenproduct befreien; ein, mit Ausschluss von Eisessig, nur mit Ammoniumacetat dargestelltes Product war fast weiss¹⁾. Durch Umkrystallisiren aus warmem Chloroform oder Aether erhält man ganz farblose sechseitige Blättchen vom Schmp. 140—141° (uncorr.).

0.2728 g Sbst.: 0.7246 g CO₂, 0.1493 g H₂O. — 0.2513 g Sbst.: 0.6614 g CO₂, 0.1874 g H₂O. — 0.2757 g Sbst.: 0.7817 g CO₂, 0.1487 g H₂O. — 0.3703 g Sbst.: 20.25 g cem. N (17.5°, 728.7 mm [corr.]).

$C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. C 72.50, H 6.10, N 6.53²⁾.
Gef. » 72.44, 71.78, 72.88, » 6.14, 6.18, 6.05, » 6.20.

Löslichkeit: Wasser kalt: fast unlöslich, heiss: nicht sehr schwer löslich, bildet daraus charakteristische, dendritische Krystallaggregate³⁾. — Aether, Aceton, Essigester: sehr leicht. — Alkohol: leicht. — Schwefelkohlenstoff, Benzol, kalt: so gut wie unlöslich, Benzol heiss: löslich. — Schwer flüchtiger Petroleumäther heiss: ziemlich schwer, bildet daraus sehr feine gekrümmte Nadeln.

¹⁾ Reine farblose Säure färbt sich beim Umkrystallisiren dunkler, ebenso die Mutterlaugen. Die Bildung der gefärbten Substanz, welche offenbar den bei der Darstellung anderer Pyrrolkörper beobachteten gefärbten Substanzen entspricht, wird durch die Anwesenheit von Säuren begünstigt. Dieses Nebenproduct ertheilt den Mutterlaugen der Pyrrolsäure eine starke Fluorescenz; die Flüssigkeit erscheint im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden blauviolett bei sehr grosser Verdünnung schön blau. Eine im auffallenden Licht satt dunkelblaue, ammoniakalische Lösung lässt beim Verdünnen die blaue Farbe deutlicher hervortreten; bei starker Verdünnung zeigt sich wieder der blauviolette Ton der verdünnten sauren Lösungen. Auch der vom Rohproduct bei der Darstellung abdestillirte Eisessig färbte sich nach einigen Tagen blau, später rothviolett.

²⁾ Die zur Stickstoffbestimmung benutzte Säure, die sich beim Aufbewahren etwas gefärbt hatte, entwickelte bei der Verbrennung schön violette Dämpfe; beim Erhitzen im Reagenrohr zeigte sich diese Erscheinung nicht. Die Substanz stiess nach dem Schmelzen dicke, weisse, herb-süsslich riechende Dämpfe aus.

³⁾ In heissem Wasser löst sich die Säure mit schwachem, aber charakteristischem Geruch, ohne, wie die ursprüngliche Ketonsäure, auf dem Boden des Gefässes zu schmelzen.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der die trockne Säure zerstäubt; sie reizt hierdurch zum Niesen.

Concentrirte Schwefelsäure färbt die neue Säure schön roth; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der schliesslich farblosen Flüssigkeit ein weisser Körper ab.

Isatin und concentrirte Schwefelsäure geben eine schliesslich schmutziggrüne Mischung; verdünnte Schwefelsäure oder Eisessig¹⁾ mit Isatin: keine Farbenreaction.

Wässrige Benzochinonlösung²⁾: violette Färbung, der Farbstoff geht in Aether über; bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure in der Wärme: braune Ausscheidung.

Silbersalz. Das voluminöse, nicht besonders lichtempfindliche, schwer lösliche Salz, hat einen leichten Stich in's Gelbliche. Es schmilzt schon unterhalb 100° und bildet eine schön bläulichgrün schillernde Haut; bei höherer Temperatur entwickeln sich süssliche, stark zum Husten reizende Dämpfe, und es erscheint ein zartröthliches Sublimat.

0.2057 g Sbst. (bei 95° getrocknet): 0.0687 g Ag. — 0.3966 g Sbst. (bei 90—95° getrocknet): 0.1305 g Ag.

$C_{13}H_{12}AgO_2N$. Ber. Ag 38.51. Gef. Ag 38.40, 32.90.

Calciumsalz. Sehr schwer in heissem Wasser lösliche, wasserfreie Blättchen.

0.3000 g Sbst.: 0.0305 g CaO.

$(C_{13}H_{12}O_2N)_2Ca$. Ber. Ca 8.54. Gef. Ca 8.38.

Nach L. Knorr und P. Rabe³⁾ entstehen bei der Synthese von Pyrrolen aus 1.4-Diketonen unter bestimmten Umständen als Zwischenproducte Aminoketone; ich beabsichtige, die Reaction nach dieser Richtung mit den verschiedenen, von mir dargestellten 1.4-Diketonensäuren zu studiren, und möchte hier noch eine vor dem Erscheinen der citirten Abhandlung gemachte Beobachtung über das Verhalten der Säure $C_{13}H_{14}O_4$ gegen wässriges Ammoniak erwähnen.

Aus der genau neutralisirten Lösung schieden sich nach dem Einengen zu Rosetten vereinigte, kurze, weisse Nadeln ab; die Mutterlauge war blutroth gefärbt. Als nach längerer Zeit eine Ammoniakbestimmung ausgeführt wurde, erwies sich das entstandene Natriumsalz als sehr schwer löslich in der überschüssigen Lauge; beim Erkalten der Letzteren schieden sich sehr lange, dünne, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Nadeln ab; aus ihrer Lösung fiel beim Ansäuern die oben beschriebene Pyrrolsäure aus. Die Umwandlung der Keton- in die Pyrrol-Säure war also auch hier schon zum Theil (etwa zu $\frac{1}{3}$) erfolgt.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2974 [1885]; 17, 142 [1884].

²⁾ Daselbst S. 1034.

³⁾ Diese Berichte 33, 3301 [1900].

Ueber eine neue, bei ca. 166° schmelzende zweibasische Säure der Pyrrol-Reihe $C_{10}H_{13}O_4N$, aus Dekandion(4.7)-disäure (Dilävulin-säure) hoffe ich, bald Näheres mittheilen zu können, ebenso über die der Oktandion-(4.7)-säure (1) entsprechende Pyrrolsäure. Die Umwandlung der γ -Ketonsäuren in Furan- und Thiophen-Derivate soll ebenfalls in Angriff genommen werden.

Herrn stud. A. Saager danke ich für seine eifrige Mitwirkung bei dieser Arbeit bestens.

Stuttgart, April 1901.

195. E. Börnstein: Ueber die Oxydation des Anilins¹⁾.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.)

(Eingegangen am 22. April 1901.)

Von der Zeit seiner Entdeckung an bis heute hat das Anilin sich immer wieder als brauchbares Material für Versuche mit oxydirenden Agentien erwiesen. Dieselben lassen sich ihren Ergebnissen nach — wenn man von der Fuchsin-schmelze absieht, deren Erfolg nur auf der Anwesenheit verunreinigender homologer Basen beruht — alle von dem gemeinsamen Gesichtspunkte aus betrachten, dass die wasserstoffziehende, resp. sauerstoffzuführende Wirkung der Reagentien sich an der freien Amido-Gruppe geltend macht. Auf diese Weise entstehen Azo-, Azoxy-, Nitroso-, Nitro-Benzol, Phenylhydroxylamin, Amidophenol, schliesslich Chinon; nur der Vorgang bei der Anilinschwarzbildung ist noch unaufgeklärt.

Einen anderen Weg, der früher schon bei der Oxydation des *p*-Toluidins beobachtet worden ist (vergl. die folgende Abhandlung), schlägt die Reaction ein, die von den Superoxyden des Bleis und Mangans auf neutrale wässrige Anilinsalzlösungen ausgeübt wird. Denn hierbei erstreckt sich die oxydirende Wirkung unter Schonung der Amidogruppe auf zwei andere, in der 1:4-Stellung zu einander befindliche Wasserstoffatome des Phenylrestes, indem sie hier den chinonartigen Charakter des Moleküls hervorruft. Zwar gelingt es nicht, das so als primär entstanden zu denkende Amidochinon selbst zu isoliren, vielmehr bildet sich durch Condensation desselben im Zustande der Entstehung mit noch zwei Molekülen unveränderten Anilins das vorher noch nicht bekannte Amidodiphenylchinondiimid, $NH_2.C_6H_3(NC_6H_5)_2$.

¹⁾ Die Hauptergebnisse dieser Arbeit wurden schon auf der Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte zu Düsseldorf 1898 mitgetheilt: vergl. Verhandlungen II, 1, pag. 110.

Bei intensiverem Verlauf der Reaction, wie er bei Anwendung concentrirterer Lösungen vor sich geht, wirken gleich vier Moleküle Anilin auf das zunächst entstandene Amidochinon ein, sodass nicht nur die zwei Sauerstoffatome, sondern auch die Amidogruppe und das in *p*-Stellung zu ihr befindliche Wasserstoffatom des Benzolkerns durch Anilinreste verdrängt werden. So entsteht das Azophenin $C_6H_2(NH.C_6H_5)_2(NC_6H_5)_2$ als zweites Reactionsproduct neben dem ersten.

Der enge genetische Zusammenhang der beiden aus dieser Reaction hervorgehenden Verbindungen liess sich auch dadurch auf directem Wege nachweisen, dass es gelang, in einfacher Weise die eine in die andere überzuführen. In der That braucht man nur das Amidochinonimid in überschüssigem Anilin unter Zusatz von ein wenig salzsaurem Anilin oder Chlorzink kurze Zeit zu kochen, um die Bildung von Azophenin nachweisen zu können.

Versuche.

Oxydation mit Bleisuperoxyd.

Trägt man in eine wässrige Lösung von Anilinsalz bei gewöhnlicher Temperatur unter dauerndem Rühren, am besten vermittelt einer mechanisch bewegten Vorrichtung, Bleisuperoxyd langsam in kleinen Mengen ein, so färbt sich die Flüssigkeit schon durch die erste Portion des Oxydationsmittels blaugrün, bei weiterem Zusatz geht die Farbe durch ein schwärzliches Braun in ein tiefes Roth über, das sich dann nicht mehr ändert. Die Oxydationsproducte setzen sich zusammen mit den Bleiverbindungen in Form eines röthlichen bis braunen, dunklen Schlammes zu Boden, und zugleich entwickelt sich ein deutlicher Isonitril-Geruch. Letzterer, der von nicht isolirbaren Spuren von Nebenproducten herrührt, lässt sich durch sehr langsames Eintragen des Oxydationsmittels und Kühlhalten der Lösung sehr verringern, aber nicht ganz unterdrücken; wenn er in der Reactionsflüssigkeit nur noch ganz schwach merklich ist, tritt er beim Trocknen des abfiltrirten Bleischlammes wieder zweifellos deutlich hervor.

Als Ausgangsmaterial lässt sich das Chlorhydrat des Anilins sowohl wie das Sulfat mit wesentlich gleichem Erfolge anwenden, doch ist in beiden Fällen auf völlige Neutralität der Lösung (gegen Tropäolin) mit Sorgfalt zu achten.

Als Oxydationsmittel ist sowohl das trockne käufliche, als auch das frisch in Pastenform hergestellte hydratische Bleisuperoxyd wirksam, wegen der grösseren Reactionsfähigkeit und besseren Ausnutzung aber empfiehlt sich die Anwendung des Letzteren. Durch Destillation einer abgewogenen Durchschnittsprobe mit Salzsäure, Auffangen des

freien Chlors in Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat wurde der Gehalt des Reagens an wirksamem Sauerstoff jedesmal vorher festgestellt.

Durch Bestimmung des unveränderten Anilins in den wässrigen Filtraten und des noch disponibel gebliebenen Sauerstoffs in den extrahirten Bleischlammern lässt sich der Verlauf der einzelnen Operationen nachträglich beurtheilen, aber trotz zahlreicher Versuche und möglicher Abänderung aller Verhältnisse erwies sich die Ausbeute stets als unsicher und meist als gering, offenbar von besonderen, schwer controllirbaren Bedingungen abhängig. Feststellen liess sich vor allem, dass die Vermeidung äusserer Wärmezufuhr sowie des zu raschen Eintragens des Superoxyds, welches auch temperatursteigernd wirkt, von Vortheil ist. Dagegen beeinträchtigt starke Verdünnung die Ausbeute. Die Bildung des Azophenins tritt sogar überhaupt nur innerhalb bestimmter Concentrationsgrenzen mit Sicherheit ein, die etwa zwischen dem fünffachen und dem zehnfachen Gewicht Wasser gegenüber dem angewandten Anilin-Chlorhydrat liegen. Die beste Ausbeute an dem Chinonimidkörper, bis zu 20—25 pCt. vom Gewichte des Anilinsalzes, kam bei etwa 20—25-facher Verdünnung zu Stande.

An Bleisuperoxyd — auf die Formel PbO_2 berechnet — wurde das anderthalb- bis zwei-fache Gewicht des vorhandenen Anilinsalzes verbraucht.

Zur Gewinnung der Oxydationsproducte überlässt man nach dem Eintragen des Bleisuperoxyds die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst und filtrirt dann die fuchsinrothe wässrige Lösung von dem auf dem Gefässboden angesammelten Bleischlamm. Der in Ersterer enthaltene Farbstoff lässt sich leicht isoliren, wenn man dieselbe mit etwas Thierkohle kocht, die ihn völlig aufnimmt und diese dann nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol siedend extrahirt. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung hinterbleibt eine dunkelrothe halb feste Masse, die ein Chlorhydrat darstellt, in saurer Lösung von Zinkstaub dauernd entfärbt wird, sonst aber keine charakteristische Reaction aufweist.

Etwas Azobenzol liess sich durch Behandeln der Reactionsmasse mit Wasserdampf in Form von gelben Krystallnadeln vom Schmp. 67° isoliren.

Den getrockneten und zerriebenen Bleischlamm erschöpft man, am besten in einem continuirlich wirkenden Extractions-Apparat, mit Benzol und versetzt die concentrirte, tief braunrothe, benzolische Lösung mit Petroläther so lange noch etwas gefällt wird. Wenn die dadurch reichlich abgeschiedenen, schwärzlichen Schmierer sich vollständig abgesetzt haben, filtrirt man und engt die nun schön roth gefärbte Flüssigkeit so weit als möglich ein. Der dickflüssige Rück-

stand, der nach einigem Stehen in einem flachen Gefäss sich häufig schon von Krystallen durchsetzt zeigt, wird nun mit viel 96-procentigem Alkohol gekocht, welcher eventl. noch unkrystallisirbare Reste und alles vorhandene Azophenin ungelöst zurücklässt.

Aus der eingeengten alkoholischen Lösung krystallisirt beim Erkalten das Amidodiphenylchinondiimid in schwärzlich rothen Wäzchen. Dieselben pflegen noch nicht frei von schwarzpulverigen Verunreinigungen zu sein, deren Beseitigung vielmehr noch mehrfache Krystallisationen aus Methyl- und Aethyl-Alkohol erforderlich macht. Rascher wird dieses Ziel durch einmaliges Behandeln mit Aether erreicht, der die rothe Substanz leicht aufnimmt und das schwarze Pulver ungelöst lässt.

Der vom Alkohol nicht aufgenommene Rückstand kann am besten durch Umkrystallisiren aus siedendem Toluol gereinigt werden. Dabei wird das dunkelbraune Pulver unter Rücklassung ungelöster schwarzer Verunreinigungen zu einer rothen Flüssigkeit gelöst, aus der beim Erkalten die bekannten gelbrothen Blättchen des Azophenins sich ausscheiden. Der Schmelzpunkt desselben wurde bei 246° liegend gefunden, während frühere Beobachter $236 - 237^{\circ}$ angeben; den letzteren zeigte mir auch ein aus Nitrosodiphenylamin nach der früheren Methode dargestelltes und aus Xylol umkrystallisirtes Präparat; dennoch ist es nicht zweifelhaft, dass dieselbe Substanz vorliegt und der niedrigere Schmelzpunkt auf das Vorhandensein irgend einer nicht leicht zu entfernenden Beimengung zurückzuführen ist. Die Verbindung zeigte die charakteristische Fluorindinreaction: eine Probe, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, löst sich darin mit rother Farbe, die beim Erhitzen zum Kochen in blau übergeht; wird dann abgekühlt und mit Wasser verdünnt, so entsteht eine klare indigo-blaue Lösung mit starker rother Fluorescenz. Auch die Analyse bestätigte das Vorhandensein von Azophenin:

0.1361 gr Sbst.: 0.4096 gr CO_2 , 0.0740 gr H_2O . — 0.1260 gr Sbst.: 13.5 ccm N (15.8° , 762 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_4$. Ber. C 81.82, H 5.45, N 12.72.
Gef. » 82.07, » 6.04, » 12.51.

Oxydation mit Mangansuperoxyd.

Die Oxydation von Anilin-Chlorhydrat in verdünnter wässriger Lösung mit Mangan-Superoxyd in Pastenform, wie es durch Erwärmen einer concentrirten Lösung von Kalium-Permanganat mit der zur Reduction nöthigen Menge Alkohol, Filtriren und Auswaschen des entstandenen Niederschlages erhalten wird, ergab — dieses Mal ohne Färbung der Lösung — einen braunen Manganschlamm, aus dem bei analoger Behandlung, wie sie oben für den Bleischlamm angegeben ist, ebenfalls nachweisbare Mengen der beiden Oxydationsproducte

gewonnen werden konnten. Doch führt die Verwendung dieses Oxydationsmittels weder bezüglich der Ausbeute, noch der Reinheit der Producte zu besseren Ergebnissen als die des Bleisuperoxyds.

Amidodiphenylchinondiimid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$.

Im Zustande völliger Reinheit krystallisirt das rothe Oxydationsproduct in oft sternförmig vereinigten, dünnen Prismen von einer schwach bläulichgelben, stumpf rothen Farbe, am schönsten beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung in schwach verdünntem Aceton oder einem Gemisch von 1 Gew. - Th. Aceton mit 2 Gew. - Th. 96-procentigem Alkohol. Die Verbindung schmilzt bei 167° , löst sich sehr leicht in Benzol, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Aether, schwer in Aethyl-, noch schwerer in Methyl-Alkohol. Ihre nahen Beziehungen zum Azophenin documentiren sich darin, dass sie eine ganz analoge Reaction mit concentrirter Schwefelsäure giebt: eine rothe Lösung, die bei Siedetemperatur ihre Farbe in violette Blau ändert, beim Verdünnen mit Wasser unter Erhaltung der blauen Farbe eine rothe Fluorescenz zeigt. Gegen verdünnte Säuren ist dieser Körper äusserst empfindlich, sowohl Mineralsäuren, als auch Essigsäure zersetzen ihn sehr rasch unter Bildung schwarzer, schmieriger Producte. Selbst der Versuch, durch Erwärmen mit Essigsäure-Anhydrid und entwässertem Natrium-Acetat zu einem Acetylderivat zu gelangen, führte nur zur Bildung schwarzer Schmierer.

Die Analyse der Verbindung ergab auf die Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_n$ stimmende Zahlen:

0.2177 g Sbst.: 0.6297 g CO_2 , 0.1116 g H_2O . — 0.1360 g Sbst.: 0.3935 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1738 g Sbst.: 22.6 ccm N (20° , 758.8 mm).

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_n$. Ber. C 79.12, H 5.49, N 15.38.

Gef. » 78.88, 79.27, » 5.69, 6.13, » 15.12.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in Essigester ergab:

0.3991 g Sbst.: in 21.8909 g Lösungsmittel, Siedepunktserhöhung 0.135° , woraus sich die Molekulargrösse zu 284.9 g berechnet, während $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3$ 273 verlangt.

Der Versuch, durch Einwirkung alkoholischer Mineralsäuren eine der Phenylimidgruppen abzuspalten, nach der Methode, die sich beim Azophenin¹⁾, sowie der »Barsilowsky'schen Base«²⁾ bewährt hat, scheiterte bei dieser der letztgenannten Base sonst in ihrem Aussehen und Verhalten durchaus ähnlichen Verbindung an ihrer geringeren Beständigkeit gegen saure Reagentien; ebenso bot die Reduction, wie unten gezeigt, Schwierigkeiten. Auch ein Versuch, die Verbindung oder ihr Redactionsproduct synthetisch zu erhalten, indem

¹⁾ O. Fischer und Hepp, diese Berichte 20, 2483 [1887].

²⁾ A. G. Green, diese Berichte 26, 2775 [1893].

man Nitrohydrochinon durch Erhitzen mit Anilin in Dianilidonitrobenzol umzusetzen suchte, welches dann der Reduction zu unterwerfen wäre, scheiterte an dem Umstande, dass hier gleich vier Anilinreste in das Nitrohydrochinon eintreten, dabei eine späterhin zu beschreibende, schön krystallisirende Verbindung bildend. Schliesslich stützte die einfache Ueberführung in Azophenin die angenommene Formel in genügendem Maasse.

Die Versuche zur Reduction des rothen Oxydationsproductes verliefen zunächst vielfach ergebnisslos, weil die Verbindung durch saure Reductionsmittel zerstört wird, alkalische aber, wie Natriumamalgam oder metallisches Natrium in alkoholischer Lösung, ohne Einwirkung bleiben; Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak in alkoholischer Lösung brachte zwar Entfärbung hervor, doch oxydirte sich die Flüssigkeit an der Luft sofort wieder. Doch führte folgender Weg zur Gewinnung eines Reductionsproductes: Die Substanz wurde mit starkem alkoholischem Ammoniak übergossen, Schwefelwasserstoff bis zur Lösung und Entfärbung eingeleitet, dann die gelbliche Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefelammonium filtrirt und unter Durchleiten eines Leuchtgasstromes durch den Apparat und gleichzeitiger Druckverminderung durch die Luftpumpe aus schwach erwärmtem Wasserbade abdestillirt. Dabei gingen Schwefelammonium und Alkohol über, und ein gelber Syrup blieb zurück, der nach dem Erkalten im Leuchtgasstrom in wenig Benzol aufgenommen wurde. Dabei blieben kleine Mengen amorpher grauer Flocken ungelöst. Durch Zusatz von wenig Petrol-Aether wurde noch mehr dieser Flocken gefällt, dann filtrirt und die klare Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Petrol-Aether versetzt, worauf nach kurzer Zeit aus glänzenden Nadelchen bestehende, kleine, weisse Warzen sich abschieden. Diese müssen rasch filtrirt, mit Petrol-Aether gewaschen und getrocknet werden, weil sie in feuchtem Zustande sich leicht unter Verschmierung gelb färben. Nach erneutem Lösen in Benzol und Zusatz von Petrol-Aether bis zur beginnenden Trübung schied sich der Körper in den gleichen Formen und mit dem schon vorher gefundenen Schmelzpunkt 83° aus. Dennoch gelang es nicht, bei der Analyse zu richtigen Zahlen zu kommen, vielmehr führten zwei getrennt dargestellte Portionen der Substanz zu einem Ueberschuss an Kohlenstoff und einem Mangel an Stickstoff, welcher Fehler wohl nur auf eine Verunreinigung der Verbindung mit etwas Schwefel zurückgeführt werden kann.

0.1490 g Sbst.: 0.4416 g CO_2 , 0.0980 g H_2O . — 0.1526 g Sbst.: 0.4528 g CO_2 , 0.0832 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 11.96 ccm N (18° , 762 mm). — 0.1062 g Sbst.: 12.51 ccm N (21° , 764.5 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Ber. C 78.54, H 6.18, N 15.27.
Gef. « 81.83, 80.93, » 7.30, 6.05, » 14.80, 14.76.

Durch Kochen dieses Reductionsproductes mit Essigsäure-Anhydrid, worin es leicht löslich ist, entsteht ein in weissen kleinen Rosetten ausfallendes Acetylderivat, das aus verdünntem Alkohol in sechsseitigen farblosen Blättchen vom Schmp. 170—171° krystallisirt. Dieselben lösen sich leicht in absolutem Alkohol, Essigester, Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in Eisessig und Methylalkohol, und wenig in Aether. Bei der Stickstoffbestimmung gab dieser Körper die von der Formel $C_8H_5(NH.C_2H_3O)(NH.C_6H_5)_2$ verlangte Zahl: 0.0972 g Sbst.: 10.47 ccm N (21°, 759.8 mm).

$C_{20}H_{19}N_3O$. Ber. N 18.25. Gef. N. 18.46.

Zur Umwandlung des Amidodiphenylchinonimids in Azophenin wird ein Gewichtstheil der rothen Verbindung mit 5 Th. Anilin und 1 Th. salzsaurem Anilin, an dessen Stelle auch eine kleine Menge frisch geschmolzenes und gepulvertes Chlorzink treten kann, einige Minuten zum Sieden erhitzt, wobei die vorher tiefrothe Flüssigkeit sich violett färbt; nach dem Erkalten setzt man zu der dicken Flüssigkeit verdünnte Essigsäure, erwärmt und filtrirt, wobei eine dickflüssige, schwarze, allmählich krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt. Diese, mit 96-procentigem Alkohol ausgekocht und dann aus Toluol oder Xylol umkrystallisirt, gab die rothen Blättchen, die sich sowohl durch ihren Schmelzpunkt, als auch die Schwefelsäure-Reaction und die Oxydation zu Fluorindin durch Kochen mit Quecksilberoxyd in Nitrobenzol als Azophenin erkennen liessen.

Bei dieser Arbeit hatte ich mich der sorgsamen und gewissenhaften Unterstützung zuerst des Herrn Dr. Georg Büttner, dann des Herrn Dr. Ernst Ziegler zu erfreuen.

Berlin, im April 1901.

196. E. Börnstein: Ueber die Oxydation des *p*-Toluidins.

(Eingegangen am 22. April 1901.)

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.]

Im Jahre 1880 fand W. H. Perkin¹⁾, dass *p*-Toluidin durch die Einwirkung von Kaliumbichromat auf die wässrige Lösung seines Sulfats in zwei verschiedene Verbindungen umgewandelt wird, denen er die Formeln $C_{21}H_{21}N_3$ und $C_{26}H_{27}N_3$ und die Namen »Tri-*p*-toluylentriamin« resp. Tolytri-*p*-toluylentriamin beilegte. Er beschrieb Eigenschaften und Verhalten der beiden roth gefärbten und schön krystallisirenden, basischen Verbindungen ausführlich, gab insbesondere auch an, dass in concentrirter Schwefelsäure die erstere mit blauer»

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 37, 546; diese Berichte 13, 1874 [1880].

die zweite mit violetter Farbe löslich sei, liess aber die Frage der Constitution unerledigt. Durch Oxydation des gleichen Toluidins, zuerst mit Kaliumpermanganat, dann mit rothem Blutlaugensalz in alkalischer Lösung hatte schon vorher Barsilowsky¹⁾ neben Azotoluol die erstere der von Perkin beschriebenen Basen erhalten, interpretirte diese als complicirten Azokörper, »Polydehydro-*p*-azotoluol« und stellte auch ein farbloses, als Hydrazoverbindung angesprochenes Reductionsproduct daraus dar. Die gleiche, rothe »Barsilowsky'sche« Base untersuchten dann später Klinger und Pitschke²⁾, die sie für eine Amidoazoverbindung von der Formel $C_{21}H_{17}(NH_2)_2.N:N.C_7H_7$ erklärten. Die richtige Constitution stellte schliesslich Green³⁾ fest, indem er ihre Chinonimidnatur nachwies und durch analytische und synthetische Versuche die Formel eines Amidoditolyl-*p*-toluchinondiimids $NH_2.C_7H_5(NC_7H_7)_2$ für die Verbindung begründete. Dem zweiten, kohlenstoffreicheren der von Perkin beschriebenen Oxydationsproducte war keiner der genannten Chemiker wieder begegnet.

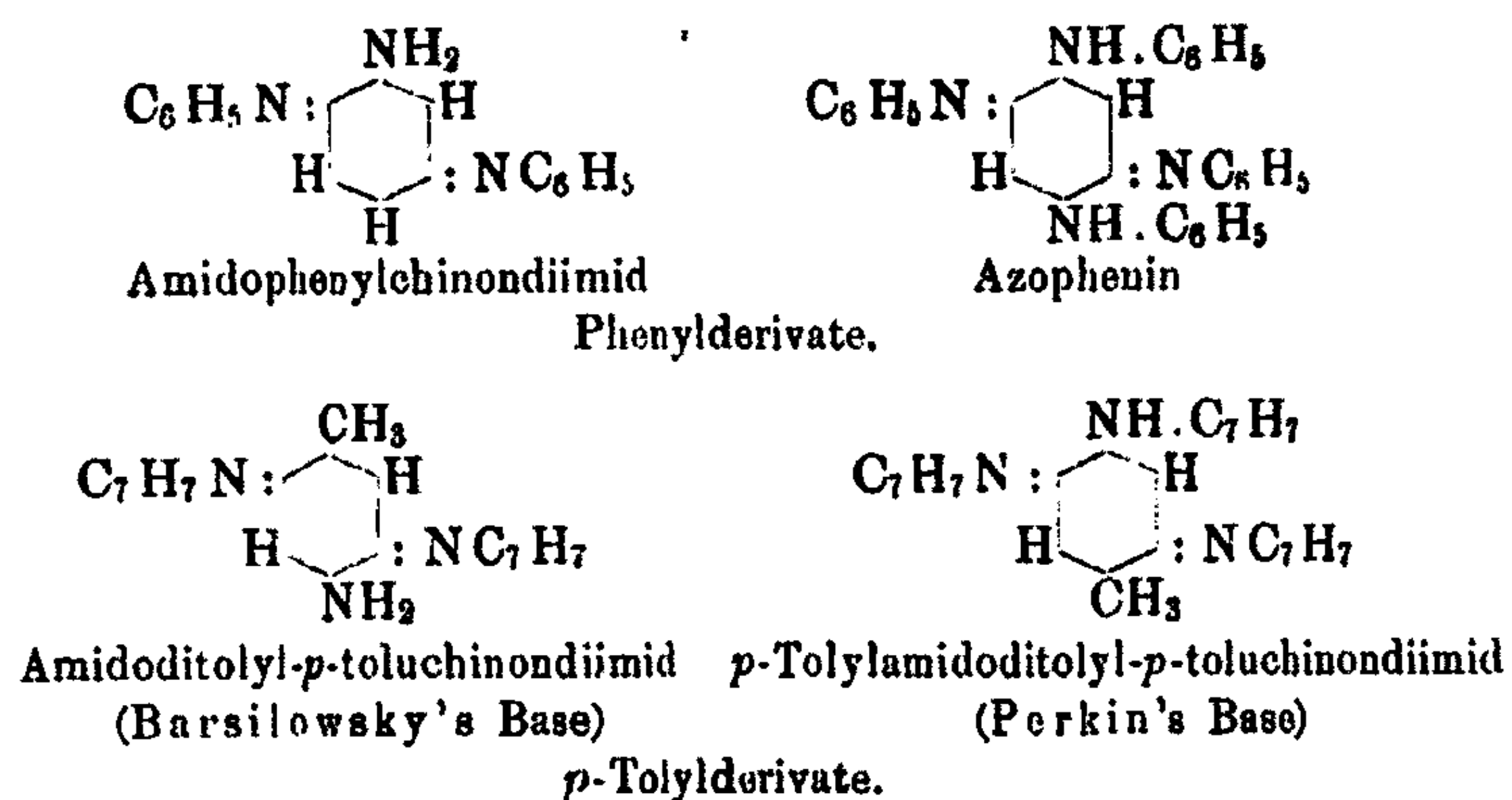
Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Erfahrungen mit der Oxydation von Anilin gaben mir den Anlass, die Versuche über die Einwirkung der dort angewandten Superoxyde auch auf das *p*-Toluidin auszudehnen. Das Ergebniss derselben war, dass — auch hier in wechselnder und recht unbefriedigender Ausbeute — zwei schön krystallisirende, rothe Verbindungen entstanden, die sich als identisch mit den von Perkin beschriebenen erwiesen. Ausserdem konnte unter entsprechenden Bedingungen das Auftreten von *p,p*-Azotoluol sowie von *p,p*-Ditolylamin (und Ammoniak) beobachtet werden. Das eingehende Studium der Reaction unter Verwendung des von Perkin und von Green zur Oxydation benutzten Kaliumbichromats leitete dann weiter zur Erkenntniss der Bedingungen, die zur Bildung des einen oder des anderen Products führen und lehrte auch für die zweite der rothen Verbindungen eine befriedigende Darstellungsweise kennen. Dabei zeigte sich, dass, in völliger Analogie mit den beim Anilin gemachten Beobachtungen, auch hier durch Arbeiten in stark verdünnter Lösung die Entstehungsbedingungen für die kohlenstoffärmere Verbindung mit kleinem Molekül, in concentrirter Lösung die für die kohlenstoffreichere, mit grösserem Molekül gegeben sind. Auch für die Beziehungen zwischen der Constitution der beiden Verbindungen trat die Analogie mit den beim Anilin beobachteten beiden Oxydationsproducten klar hervor; wie dort durch einen Anilinrest ist die freie

¹⁾ Diese Berichte 6, 1209 [1873]; 8, 695 [1875]; 11, 2153 [1878]; 14, 2073 [1881]; Ann. d. Chem. 207, 102 [1881].

²⁾ Diese Berichte 17, 2439 [1884].

³⁾ Journ. Chem. Soc. 68, 1395; diese Berichte 26, 2772 [1893].

Amidogruppe der ersten Verbindung in der zweiten hier durch einen Toluidinrest verdrängt zu denken, nur kann in Folge des Vorhandenseins einer Methylgruppe in der *p*-Stellung bei der Toluidinverbindung der zweite Alphylaminrest nicht mehr in das Molekül eintreten. Die folgenden Formelbilder veranschaulichen diese Beziehungen der vier Körper zu einander:

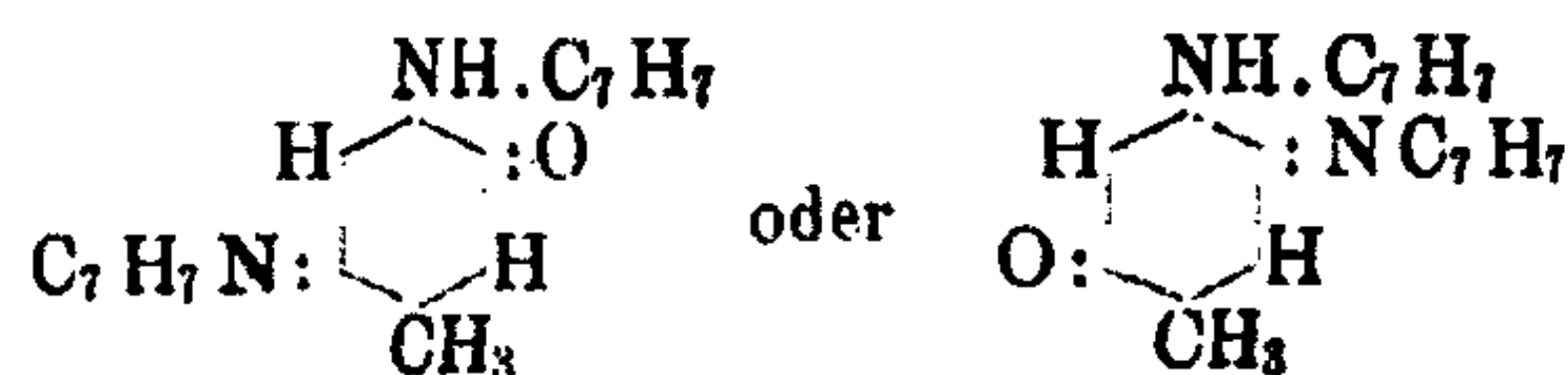


Mit dieser, aus der Analogie mit dem Azophenin sich ergebenden Constitution von Perkin's sogenanntem Toluyltritolyltriamin zeigte sich auch das weitere Verhalten des Körpers in Uebereinstimmung. Allerdings liess sich die einfache Umsetzung von Barsilowsky's Base zu der höheren Verbindung — die kurz als »Perkin's Base« bezeichnet werden möge — durch Erhitzen mit freiem *p*-Toluidin unter Zusatz von salzsaurem *p*-Toluidin, entsprechend der Azopheninbildung, hier in der homologen Reihe nicht realisiren. Vielmehr führten die in dieser Richtung ausgeführten Versuche zur Bildung einer Verbindung, aus deren Untersuchung hervorging, dass hier die Amidogruppe intact geblieben, aber an die Stellen der beiden noch disponiblen Wasserstoffatome je ein Toluidinrest in den mittleren Benzolkern eingetreten war. In diesem Falle schützt also die Methylgruppe die in *p*-Stellung ihr gegenüber befindliche Amidogruppe vor der Verdrängung, und der entstehenden Verbindung kommt die Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_3(\text{N} \text{C}_7\text{H}_7)_2(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2$ zu.

Obgleich die Tolylamidoverbindung durch reducirende Agentien leicht entfärbt wird, gelang es bisher doch nicht, ein wohldefinirtes Reductionsproduct derselben herzustellen. Dagegen spaltet sie beim Behandeln mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure leicht Toluidin ab und nach der Gleichung



bildet sich eine Verbindung $C_7H_7 \cdot NH \cdot C_7H_7 \leftarrow \overset{O}{N} C_7H_7$, von der noch unbestimmt ist, welchem der beiden Formelbilder



sie entspricht. Ein daneben in untergeordneter Menge entstehendes zweites Product dieser Reaction wird sich vielleicht als das zugehörige Isomere erweisen. Das schön krystallisirende Chinonmonimid ist durch Schwefelsäurereaction, Platindoppelsalz und Hydroxylamin-derivat charakterisirt; ein krystallinisches Reductionsproduct scheint es auch nicht zu bilden.

Versuche.

Oxydation mit Bleisuperoxyd.

Die Reaction wurde, wie die Oxydation des Anilins (vergl. die vorhergehende Abhandlung), durch langsames Eintragen pastenförmigen Bleisuperoxyds in eine verdünnte und vollkommen neutrale, wässrige Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem *p*-Toluidin bei gewöhnlicher Temperatur und unter dauernder Bewegung der Flüssigkeit durch ein mechanisches Rührwerk ausgeführt. Dabei trat auch hier, wenn auch schwächer, der beim Anilin beobachtete Isonitril-Geruch meistens in deutlicher Weise hervor. Die Flüssigkeit färbte sich bei der Zugabe der ersten Superoxydportion roth und wurde weiterhin blasser, ein eigentlicher Farbstoff liess sich nicht isoliren.

Die zur Oxydation erforderliche Menge Bleisuperoxyd betrug das zweieinhalb- bis drei-fache vom Gewichte des angewandten Toluidin-Chlorhydrats.

In der nach ein- bis zwei-tägigem Stehen von dem braunen bis dunkelrothen Bleischlamm abfiltrirten Flüssigkeit liess sich durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation, neben dem unveränderten Toluidin, deutlich freies Ammoniak nachweisen.

Der getrocknete Bleischlamm gab bei der Extraction mit Benzol eine tief rothe Lösung, aus der sich bei einiger Concentration reine rothe Krystalle abschieden. Dieselben vermehrten sich bei weiterem Einengen, daneben bildete sich schliesslich eine dunkelbraune dicke Mutterlauge. Durch Verdünnen der Letzteren mit Essigester konnten daraus meist noch kleinere Mengen krystallisirter Substanz erhalten werden, in denen sich auch das etwa vorhandene Azotoluol vorzufinden pflegte. Die davon abfiltrirte Essigester-Mutterlauge enthielt, neben reichlichen schwarzen Schmieren, gewöhnlich Ditolylamin, das durch Aufnehmen der vom Lösungsmittel befreiten, dickflüssigen,

dunklen Massen in Benzol, Ausfällen der meisten Schmierer mit Petrol-Aether und nachfolgendes mehrfaches Umkrystallisiren der nach dem Abdestilliren verbleibenden Rückstände aus fünfzigprocentigem Alkohol in reinen Zustand übergeführt werden konnte. Ein so erhaltenes Präparat, weisse Nadeln vom Schmp. 79°, gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1626 g Sbst.: 0.5100 g CO₂, 0.1156 g H₂O.
 C₁₄H₁₅N. Ber. C 85.28, H 7.61.
 Gef. » 85.54, » 7.89.

Als der aus dem Essigester zurückbleibende braune Syrup direct der trocknen Destillation unterworfen wurde, konnten nicht unbedeutliche Mengen Toluidin und Ditolyamin aufgefangen werden.

Die Ausbeute an den rothen Krystallen schwankte bei Anwendung einer zehn- bis zu sechzigfachen Verdünnung etwa von 2 bis zu 5 pCt. des angewandten Toluidin-Chlorhydrats (resp. des äquivalenten Sulfats). Bei den stärkeren Verdünnungen bestanden sie nur aus Barsilowsky's Base, bei den Versuchen mit concentrirter Lösung fand sich auch Perkin's Base beigemischt, doch trat diese immer in geringerer Menge auf. Als bei erhöhter Temperatur, auf dem siedenden Wasserbade, und in stark concentrirter Lösung (1:4) gearbeitet wurde, entstanden die beiden rothen Verbindungen in Mengen von 1 pCt., daneben aber bis zu 10 pCt. *p,p*-Azotoluol, das beim Umkrystallisiren der Ausbeute aus 96-proc. Alkohol in der Mutterlauge blieb, durch Umkrystallisiren aus 60-procentigem Alkohol in Form von ledergelben platten Nadeln vom Schmp. 144° erhalten und durch Bromiren in Eisessiglösung in die orangegelben Nadeln des bekannten Monobromazotoluols (Schmp. 138°) übergeführt werden konnte.

Oxydation mit Mangansuperoxyd.

100 g *p*-Toluidin werden mit der genau erforderlichen Menge Salzsäure in 1 Liter Wasser (Verdünnung 1:7.5) gelöst und mit 587 g einer 15 pCt. Mangansuperoxyd enthaltenden Paste in der gleichen Art wie oben oxydirt. Die Flüssigkeit wurde zunächst roth, dann wieder blässer, Isonitril-Geruch trat nicht auf. Zurückgewonnen wurden 4 g Toluidin und 9.6 g unverbrauchtes Superoxyd, sodass auf 96 g Toluidin resp. 128 g Chlorhydrat 78 g Mangansuperoxyd, d. h. 1:0.6 Gewichtstheile, verbraucht waren. Das Ergebniss belief sich auf 6 g Barsilowsky's, nichts von Perkin's Base; daneben reichlich Azotoluol.

Oxydation mit Kaliumbichromat.

Perkin giebt an, dass er Lösungen gleicher Moleküle von *p*-Toluidinsulfat und Kaliumbichromat gemischt, nach 24-stündigem Stehen den entstandenen Niederschlag filtrirt und mit Benzol extrahirt habe,

wobei er eine Ausbeute von 10 pCt. an dem Gemisch der beiden rothen Verbindungen erhielt. Ueber die von ihm benutzte Verdünnung giebt er nichts an.

Green setzte 360 g Kaliumbichromat, in Wasser gelöst, zu einer Lösung von 212 g Toluidin und 400 g Schwefelsäure in 40 Liter Wasser von ca. 5° und filtrirte schon nach 2–3 Stunden. Er wandte also ausser der kurzen Reaktionsdauer und der verhältnissmässig niedrigen Temperatur auch einen Ueberschuss von Schwefelsäure und eine sehr starke Verdünnung an.

Damit erzielte er, dass nur Barsilowsky's Base entstand (die Grösse der Ausbeute ist nicht angegeben). Dass zur Erreichung dieses Ergebnisses sowohl der Säureüberschuss, als auch die grosse Verdünnung erforderlich waren, zeigten mir einige, unter Abänderung dieser Verhältnisse ausgeführte Versuche. Denn als 53.5 g *p*-Toluidin mit der zur Bildung des neutralen Salzes genau erforderlichen Schwefelsäure zu 10 Litern in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 73.5 g Kaliumbichromat (der 1 Mol. entsprechenden Menge) in 1600 ccm Wasser vermischt wurden, konnte nach mehreren Tagen, welche Zeit sich zur völligen Umsetzung erforderlich zeigte, aus dem Niederschlag neben nur 0.5 g der Barsilowsky'schen 6 g der Perkin'schen Base erhalten werden.

Dagegen steigerte sich die Ausbeute an der Letzteren sehr wesentlich bei Anwendung der zur Lösung der Agentien nur eben ausreichenden Wassermenge: 218 g Toluidin (1 Mol.) wurden mit 98 g Schwefelsäure (1 Mol.) in 6½ Litern Wasser gelöst und dazu 294 g Kaliumbichromat (1 Mol.) in 3½ Litern Wasser gegeben, worin die Reaction sich innerhalb vierundzwanzig Stunden vollzog. Der reichlich abgeschiedene, dunkelbraune, pulverige Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, zerrieben und mit Benzol erschöpft. Die tiefrothe benzolische Lösung wurde durch Destillation stark eingeengt und gab beim Erkalten eine reichliche krystallisirte Ausscheidung. Aus der syrupdicken Mutterlauge, von der im Wasserbade kein Benzol mehr abgetrieben werden konnte, liess sich durch Vermischen und Auswaschen mit Alkohol noch eine kleine Menge rother Krystalle gewinnen, die mit der Hauptmasse vereinigt wurden. Beim Auskochen der gesammten Krystallmasse mit der 20-fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols blieb die schwerer lösliche Verbindung, Perkin's Base, in Form schöner, prismatischer, in concentrirter Schwefelsäure rein violett löslicher Nadeln zurück, während in die alkoholische Lösung nur die geringe Menge der entstandenen Barsilowsky'schen Base gegangen war. Die Ausbeute betrug von der höheren Verbindung 39 g oder 18 pCt. der angewandten freien Toluidinbase, von Barsilowsky's Base nur 0.2 g. — Bei einer zweiten, unter den gleichen Verhält-

nissen ausgeführten Operation wurden aus 267.5 g *p*-Toluidin 54 g oder 20 pCt. von Perkin's und 3 g von Barsilowsky's Base erhalten.

Die Trennung der beiden rothen Oxydationsproducte bot, wie aus den mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht, nicht die von Perkin hervorgehobenen Schwierigkeiten, liess sich vielmehr in den Fällen, wo nicht zu kleine Mengen der Substanzen vorlagen, durch absoluten Alkohol, welcher die höhere Verbindung sehr viel schwieriger löst als die niedere, in befriedigender Weise durchführen. Erleichtert wird die Reindarstellung der einzelnen Verbindungen freilich dadurch sehr wesentlich, dass es durch Anwendung verschiedener Mischungsverhältnisse möglich ist, zu der einen oder der anderen von ihnen in überwiegendem Maasse zu gelangen.

Ueber die Eigenschaften von Barsilowsky's Base, NH_2 . $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NC}_7\text{H}_7)_2$, ist den Angaben der früheren Beobachter nichts Wesentliches hinzuzufügen. Zur Unterscheidung von dem zweiten Product eignet sich besonders die schöne blaue Farbe, mit der sie sich in concentrirter Schwefelsäure löst, ferner die mehr gelbstichige rothe Farbe und der äussere Habitus der aus absolutem Alkohol anschliessenden Krystalle. Dieselben bilden vierseitige Prismen, deren Ende durch stumpfwinklige domartige Begrenzung kurz abgeschnitten erscheinen. Den Schmelzpunkt der reinen Verbindung fand ich bei 235° , während Perkin $216-220^\circ$ angiebt.

Eine Verbrennung bestätigte die bekannte Zusammensetzung:

0.2160 g Sbst.: 0.6288 g CO_2 , 0.1352 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3$. Ber. C 80.00, N 6.66.

Gef. » 79.40, » 6.95.

Condensation mit *p*-Toluidin.

Als 1 g der Barsilowsky'schen Base mit 5 g *p*-Toluidin zusammengeschmolzen und einige Zeit zu gelindem Sieden erhitzt wurde, trat keinerlei Einwirkung ein, der Zusatz von 0.5 g frisch geschmolzenen und gepulverten Chlorzinks und darauf folgende neue Erhitzung veranlasste Schwärzung und völlige Zersetzung.

Darauf wurde der Versuch mit der Abänderung wiederholt, dass das Chlorzink durch das gleiche Gewicht salzsauren *p*-Toluidins ersetzt und zunächst nur im Wasserbade erhitzt wurde. Als bei halbstündiger Digestion keinerlei Einwirkung merkbar war, steigerte man die Temperatur auf $125-130^\circ$. Das Ergebniss mehrstündiger Erhitzung war wieder vollkommene Zerstörung der angewandten Verbindungen.

Als nun zu weiterer Mässigung der Reaction 10 g Barsilowsky's Base mit 5 g freiem und 5 g salzsaurem *p*-Toluidin vermischt und mit 200 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt wurden, liess sich nach 25 Minuten langem Kochen in der vorher

klaren rothen Lösung die Abscheidung fester Substanz beobachten; es wurde noch kurze Zeit erwärmt, dann nach dem Erkalten die in Form von broncegelben Blättchen gebildete neue Verbindung abfiltrirt. Nach völligem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen wog sie 7 g, erwies sich aber noch nicht als einheitlich, denn bei der Behandlung mit siedendem Benzol färbte sie dasselbe roth und gab daran ein in kleiner Menge entstandenes Nebenproduct ab, das aus heissem Toluol in schönen hochrothen Nadelchen krystallisirt und bei 264° schmilzt, aber noch nicht weiter untersucht wurde.

Die alkoholische Mutterlauge von der Condensation wurde mit noch je 1 g freien und salzsauren Toluidins von Neuem eine halbe Stunde erhitzt, ohne noch etwas auszuscheiden, dann auf ein Drittel ihres Volumens abdestillirt. Nun krystallisirten noch 0.5 g der Blättchen, die jetzt mehr grau gefärbt erschienen und beim Auskochen mit Benzol diesem eine gelbrothe Farbe und grüne Fluorescenz ertheilten. Diese Färbung wurde veranlasst durch ein zweites Nebenproduct, das durch Abdestilliren des Benzols in gelbrothen Kryställchen vom Schmp. 321—322° isolirt werden konnte. Zu weiterer Untersuchung war das entstandene Quantum noch weniger hinreichend als bei dem ersten Nebenproduct.

Die broncegelben Blättchen, das Hauptproduct der Condensation, sind in Methyl- und Aethyl-Alkohol, in Essigester und Chloroform ziemlich schwer, in Benzol und seinen Homologen garnicht löslich. Wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, schieden sie sich aus der erkaltenden Lösung rein in Form flimmernder messinggelber Blättchen vom Schmp. 282° ab und erwiesen sich als Chlorhydrat einer Base der Formel $C_{35}H_{35}N_5$, wie die folgenden Analysen beweisen:

0.0940 g Sbst. (mit Aetzkalk geglüht): 0.0247 g AgCl = 0.0061 g Cl. —
0.1006 g Sbst.: 10.16 ccm N (17°, 757.4 mm). — 0.0986 g Sbst.: 9.72 ccm N
(18°, 745 mm).

$C_{35}H_{35}N_5 \cdot HCl$. Ber. HCl 6.50, N 12.46.

Gef. „ 6.68, „ 12.62, 12.32.

Um die freie Base zu gewinnen, löst man die äquivalente Menge metallischen Natriums in Methylalkohol und kocht das Salz damit auf. Dabei geht das Chlorhydrat in Lösung und alsbald fällt ein reichlicher gelbrother Niederschlag der Base, vermischt mit Chlor-natrium, wieder aus. Durch heisses Benzol von Letzterem getrennt, lässt die Base sich durch zweimaliges Krystallisiren aus absolutem Alkohol unter Ausspritzen mit Wasser reinigen und bildet dann schimmernde Blättchen von matt orangerother Farbe, die bei 250—251° schmelzen. Auch deren Analyse bestätigte die Formel $C_{35}N_5N_5$ = $NH_2 \cdot C_7H_5(N \cdot C_7H_7)_2 \cdot (NH \cdot C_7H_7)_2$, also den Eintritt zweier Toluidinreste in das Ausgangsmaterial:

0.1492 g Sbst.: 0.4382 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 0.1008 g Sbst.: 10.93 ccm N (20°, 770 mm).

C₃₃H₃₃N₅. Ber. C 80.00, H 6.66, N 13.34.

Gef. » 80.09, » 6.75, » 13.55.

Die Verbindung giebt keine charakteristische Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und erwies sich auch sonst als wenig reaktionsfähig, denn die Versuche, ein Platindoppelsalz oder Acetylderivat derselben darzustellen, sie zu diazotiren, mit alkoholischer Schwefelsäure zu spalten oder mit Quecksilberoxyd zu oxydiren, verliefen sämmtlich ergebnisslos.

Das Tolyamidoditolytoluch'inondiimid, C₇H₇.NH. C₇H₅(NC₇H₇)₂, unterscheidet sich, wie auch Perkin schon hervorhob, von Barsilowsky's Base am schärfsten durch die violette Farbe, mit der die Verbindung von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen wird. Bei tropfenweiser Verdünnung mit Wasser geht diese Farbe in grün, blau, dann violetroth über. Der Körper krystallisirt ebenfalls in vierseitigen Prismen, die sich jedoch bei der mikroskopischen Betrachtung dadurch gekennzeichnet erweisen, dass ihre Enden durch sehr spitzwinklige Domaflächen begrenzt sind. Dadurch wird den einzelnen Individuen das Aussehen sehr lang gespitzter Bleistifte verliehen. Häufig vorkommende Zwillingkrystalle zeigen zweizackige Spitzen. Die Verbindung löst sich leicht in Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in heissem absolutem Alkohol; sie ist basischer Natur und löst sich mit violetter Farbe in Salzsäure, doch sind die Salze sehr leicht zersetzlich. Der Schmelzpunkt wurde bei 183° gefunden (Perkin giebt »ca. 175° unter Zersetzung« an).

Bei einer Verbrennung wurden der obigen Formel entsprechende Zahlen erhalten:

0.2018 g Sbst.: 0.6129 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

C₇₅H₃₇N₅. Ber. C 82.96, H 6.66.

Gef. » 82.83, » 6.88.

Spaltung durch Schwefelsäure.

Perkin erwähnt, dass die purpurrothe Lösung seiner Base in alkoholischer Salzsäure nach einiger Zeit unter völliger Veränderung indigoblau wird und eine neue Base enthält, ohne der Erscheinung weiter nachgegangen zu sein. Uebergiesst man die Verbindung mit etwa dem zwanzigfachen Gewicht fünfprocentiger alkoholischer Schwefelsäure und lässt die entstandene rothe Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht ihre Farbe innerhalb 24 Stunden durch Violet allmählich in reines Blau über. Durch Uebersättigung mit Ammoniak wird nun die Farbe der Flüssigkeit wieder roth, und Wasser (vortheilhaft 30—40° warmes) fällt aus derselben einen reich-

lichen Niederschlag dunkelrother Krystallnadeln. Diese sind schon sehr rein, durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem absolutem Aethyl- oder aus Methyl-Alkohol wird die Verbindung völlig rein in Form von dunkelbraunrothen, glänzenden Nadelchen der Constitution $C_7H_7 \cdot NH \cdot C_7H_5(:O)(:N \cdot C_7H_7)$, deren Schmelzpunkt bei 181° liegt. Dieselben lösen sich leicht in Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Aether, schwerer in Petroläther. Die Ausbeute belief sich bei mehreren Versuchen auf 60 pCt. der angewandten Substanz gleich 75 pCt. der Theorie nach der oben gegebenen Zersetzungsgleichung. Die Verbindung ist eine Base und bildet mit Salzsäure und Schwefelsäure schön krystallisirende Salze, die im auffallenden Lichte metallisch kupferroth glänzen, im durchfallenden Lichte grünlich-blau erscheinen und in Wasser und verdünntem Alkohol löslich sind. Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrig-alkoholischen Lösung des Chlorhydrats scheidet sich ein schönes Platinsalz in braunroth glänzenden, prismatischen Kryställchen ab, die in verdünntem Alkohol löslich sind.

Analyse der freien Base:

0.1536 g Sbst.: 0.4490 g CO_2 , 0.0915 g H_2O . — 0.0990 g Sbst.: 7.13 ccm N (19° , 766.5 mm). — 0.1026 g Sbst.: 7.21 ccm N (16° , 774.5 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O$. Ber. C 79.75, H 6.33, N 8.86.

Gef. » 79.72, » 6.62, » 9.00, 8.78.

Analyse des Platinsalzes:

0.3092 g Sbst.: 0.0575 g Pt.

$(C_{21}H_{20}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 18.71. Gef. Pt 18.59.

Diese Base wird durch stärkere, selbst fünfzigprocentige, alkoholische Schwefelsäure, auch in der Hitze, nicht mehr verändert, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grüner Farbe, die sehr bald verblasst, dann mehr und mehr röthlich wird; auf Zusatz von Wasser entsteht dann eine tief orangegelbe Lösung. Diese enthält das Sulfat einer neuen gelben Base, die durch Uebersättigung mit Alkali ausfällt und schön krystallisirbar ist. Näheres über dieselbe hoffe ich in kurzen berichten zu können.

Durch Zinkstaub und alkoholische Essigsäure, sowie durch alkoholisches Schwefelammonium wird die rothe Base leicht entfärbt, ein krystallisirbares Reductionsproduct liess sich bisher noch nicht fassen. Auch salzsaures Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung wirkt nur reducirend, wie sich durch die Rückbildung des rothen Körpers bei Einwirkung der Luft auf die entstandene, missfarbig braungraue Flüssigkeit erwies.

In dem rothen ammoniakalischen Filtrat von der Darstellung dieser rothen Verbindung konnte das abgespaltene Toluidin leicht nachgewiesen werden. Ausserdem ist darin noch ein zweites Product der Reaction enthalten, das der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann. Es bildet stark blaustichig rothe,

tafelartige Kryställchen; Näheres über seine Eigenschaften und Zusammensetzung liess sich wegen der geringen Quantität, in der es sich bildet, und seiner grossen Neigung, zu verschmieren, noch nicht feststellen.

Bei der Ausführung dieser Versuche hatte ich mich der eifrigen Hilfe des Hrn. Dr. Ernst Ziegler zu erfreuen.

Berlin, im April 1901.

197. E. Börnstein: Zur Chemie des Anilinschwarz.

(Vorgetr. in der Sitzung am 10. December 1900 von Hrn. E. Börnstein.)

[Mittheilung aus dem Laboratorium des Verfassers.]

Die Ergebnisse der in den beiden vorhergehenden Abhandlungen beschriebenen Versuche boten den Anlass, einen Vorstoss auf das Gebiet des Anilinschwarzproblems zu wagen, um vielleicht doch in das die Bildungsweise dieses vielverwendeten Farbstoffs noch immer verhüllende Dunkel von irgend einer Seite her einen erhellenden Lichtstrahl werfen zu können.

Alle bisherigen Untersuchungen weisen darauf hin, der den Anilinschwarzsalzen zu Grunde liegenden Base, die durch die Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel auf Anilin zu Stande kommt, die Formel $(C_6H_5N)_n$ beizulegen, aber die Grösse von n und die Anordnung der zusammengetretenen Anilinreste sind noch unbekannt. Da man nun, wie sich aus der zweitvorhergehenden Abhandlung ergibt, durch directe Oxydation in kalter, neutraler Lösung vom Anilin aus zu einer Verbindung der Formel $(C_6H_5N)_3$ gelangen kann, erhob sich die Frage, ob eine von dieser sich ableitende, analog constituirte, aber um einen oder mehrere Anilinreste reichere Verbindung darstellbar sein und erkennbare Beziehungen zu der Anilinschwarzbase aufweisen würde.

Denn daran, dass in dem entschieden hochmolekularen, fast in allen Lösungsmitteln unlöslichen und nur so wenig reactionsfähigen Farbstoffe die ursprüngliche, für das Anilin charakteristische Atomordnung der an Stickstoff gebundenen Phenylreste noch erhalten, derselbe also trotz seiner Indifferenz als ein wohldefinirtes chemisches Individuum anzusehen sei, scheint mir ein Zweifel nicht begründet, sowohl im Hinblick auf die Derivate des Anilinschwarz — ein Acetyl- und ein Anilin-Derivat, welches krystallisirte Salze bildet — die von Nietzki¹⁾ beschrieben wurden, als auch besonders darauf, dass man

¹⁾ Diese Berichte 9, 616, 1168 [1876]; 11, 1093 [1878]. Verh. d. Vereins z. Beförderung d. Gewerbflusses 1877.

durch stärkere Oxydation aus dem Anilinschwarz einen so schönen Körper wie das Chinon herstellen kann.

Um mir von der letzteren Reaction eine eigene Anschauung zu verschaffen, habe ich dieselbe wiederholt und eine Probe des zu den unten beschriebenen Versuchen dienenden Anilinschwarz der Oxydation mit Kaliumbichromat unterworfen. Dabei wurden ohne Anwendung besonderer Sorgfalt auf die Ausführung der Operation oder auf die Erprobung der erforderlichen Mengenverhältnisse mit Leichtigkeit aus 30 g Anilinschwarz (Chlorhydrat) mit 90 g Kaliumbichromat 4.5 g reines Chinon erhalten, ein Beweis, dass die Phenylgruppen im Anilinschwarz wenigstens zu einem wesentlichen Bruchtheil intact enthalten sein müssen.

Der Versuch, durch directe Behandlung von Amidodiphenylchinon-dimid mit Anilin ein oder zwei Anilinreste in dasselbe einzuführen, führte, wie oben (S. 1274) beschrieben, zur Bildung von Azophenin unter Ausstossung der freien Amidogruppe. Dass aber auch ein Körper von der Formel $(C_6H_5N)_2$ und der Constitution eines amidirten Azophenins in seinen Eigenschaften von denen des Anilinschwarz immerhin noch weit entfernt sein muss, ergab sich aus der Kenntniss der aus der Barsilowsky'schen Base mit freiem und salzsaurem *p*-Toluidin erhaltenen, dem Amidoazophenin homologen Base $(C_7H_7N)_2$ (vergl. S. 1281).

Gegen eine Verwandtschaft mit den Fluorindinen endlich, die sich durch einen Mindergehalt von vier Wasserstoffatomen von den Azopheninen unterscheiden, durch Oxydation daraus entstehen und eine dunkle Farbe, sowie sehr geringe Löslichkeit besitzen, sprach schon die gänzliche Abwesenheit der für jene so charakteristischen und auch im festen Zustande durch einen metallischen Oberflächenschimmer sich verrathenden Fluorescenz beim Anilinschwarz.

Während so die Wahrscheinlichkeit, auf synthetischem Wege der Lösung des Problems näher zu kommen, ausgeschlossen schien, bestätigten auch einige Versuche analytischer Art nur von neuem die ausserordentliche Beständigkeit und Reactionsunfähigkeit des Ausgangsmaterials. Nur die Kalischmelze schien ein erfolgversprechendes Ergebniss zu liefern. Denn als 1 Gewichtstheil Anilinschwarz mit ca. 3 Gew.-Theilen Kalihydrat geschmolzen wurde, bis bei einer etwa 300° erreichenden Temperatur starke violette Dämpfe entwichen, dann die erkaltete Schmelze mit Wasser aufgenommen, das ungelöste mit Wasser gewaschen und der Rückstand mit Alkohol extrahirt wurde, ergab sich eine schön violett gefärbte, alkoholische Lösung, die nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels einen krystallinischen Rückstand hinterliess. Dieser konnte mit siedendem Benzol zum grössten Theil in Lösung gebracht werden und erwies sich als das schon von Nietzki aus dem Anilinschwarz durch Reduction erhaltene *pp*-Di-

phenylphenylendiamin. Als unlöslich in Benzol, hinterblieb ein violetter, kupferglänzender Rest, der in concentrirter Schwefelsäure sich mit tiefgrüner Farbe löste, die durch allmählichen Wasserzusatz erst in kornblumenblau, dann in violett überging, während schliesslich eine violette Abscheidung entstand. Dieser Körper erwies sich als löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Benzol, hinterblieb beim Verdunsten der tief violetten Lösungen als amorpher violetter Farbstoff mit starkem kupferrothem Glanze und war durch Zinkstaub und Essigsäure leicht unter Entfärbung reducirt; doch gelang es trotz sehr zahlreicher, unter vielfacher Abänderung der Bedingungen angestellter neuer Schmelzversuche nicht wieder, nennenswerthe Mengen dieser anscheinend so interessanten Substanz zu gewinnen.

Im Laufe dieser Versuche und bei der Beschaffung des dafür dienenden Materials machte ich nun die Beobachtung, dass in dem mit Kaliumchlorat hergestellten Anilinschwarz eine ganze Reihe leicht krystallisirbarer Nebenproducte in freilich sehr geringer Quantität sich vorfindet, von denen einige in Folge ihrer Beständigkeit und geringen Löslichkeit, wenn auch mit grosser Mühe, im reinen Zustande isolirt, zwei auch vollkommen analysirt werden konnten. Dieselben erwiesen sich sämmtlich als chlorhaltig, dürften also ihre Entstehung einer in geringem Maasse eingetreteten Chlorirung des Anilins und dadurch verursachten, unvollständigen Bildung des Anilinschwarz-complexes zu verdanken haben. Wenn auch die Schwierigkeit der Materialbeschaffung es bisher verhinderte, zur Klarheit über die Constitution dieser Verbindungen zu kommen, scheinen sie mir doch genügend viel Interesse zu bieten, um einen Bericht über ihre Gewinnung und Eigenschaften an dieser Stelle zu rechtfertigen.

Versuche.

Das benutzte Anilinschwarz wurde zum grösseren Theile nach der von A. Müller¹⁾ gegebenen Vorschrift dargestellt durch Lösen von 40 Gew.-Thl. Anilinchlorhydrat, 20 Gew.-Thl. Kaliumchlorat, 30 Gew.-Thl. Kupfersulfat und 16 Gew.-Thl. Salmiak unter Ausschluss freier Säure in 500 Thln. Wasser, Erwärmen in einer geräumigen Schale erst auf dem Wasserbade, dann durch eingeleiteten Dampf bis zum Sieden, wodurch die Umwandlung zu einem schwarzen dicken Brei vor sich ging. Dann wurde mit viel Wasser ausgewaschen, filtrirt, getrocknet und gesiebt.

Für den anderen Theil des Materials wurde das Ammoniumsulfat als ein sehr bequemes Oxydationsmittel herangezogen, freies Anilin (oder die entsprechende Menge Sulfat) mit überschüssiger

¹⁾ Dingler's Journal 201, 616.

Schwefelsäure im dreissigfachen Gewicht Wasser gelöst, auf 40—45° angewärmt und nun drei Gew.-Th. Persulfat zugegeben, wodurch alsbald das Sulfat des Anilinschwarzes als grünlich-schwarzes Pulver zur Ausscheidung gelangte. Dann folgte die Reinigung wie vorher.

Die Ausbeute betrug im ersteren Falle etwa 80, im letzteren 85 pCt., auf angewandtes Anilinchlorhydrat gerechnet.

Zur Gewinnung der Nebenproducte, für die nur das nach der ersten der beschriebenen Methoden erzielte Anilinschwarz diente, wurde dasselbe mit der 6—10-fachen Gewichtsmenge Toluol übergossen und mehrere Stunden auf dem Siedepunkte des Lösungsmittels erhalten, dann heiss abgegossen resp. filtrirt. Dieser Extraction musste dieselbe Portion fünf Mal hintereinander unterworfen werden, bis sie sich als erschöpft erwies und die ablaufende Flüssigkeit, die zuerst tief dunkelrothbraun zu sein pflegte, nur noch eine blass-gelbbraune Färbung zeigte.

Die Toluolextrakte, die zum Theil schon beim Erkalten schwärzlich-braune, halb krystallinische Abscheidungen gaben, wurden durch Destillation stark eingeeengt; erst im Paraffinbade so lange bei einer Temperatur desselben von 130° noch etwas übergieng, dann im Wasserbade unter Evacuirung des Destillationsgefässes, bis nichts mehr abdestillirte.

So wurde ein schwer lösliches, braunes Pulver neben einer dickflüssigen, immer noch Toluol zurückhaltenden Mutterlauge gewonnen.

Die Gesamtausbeute war eine äusserst geringe, denn z. B. gaben 2300 g Anilinschwarz nur 66 g, d. h. 2.87 pCt. des in Toluol schwer löslichen und noch sehr viel Verunreinigungen enthaltenden Rohproductes.

Durch Vermischen mit viel Alkohol und Abdestillation desselben, wobei das Toluol mit übergerissen wurde, liess sich die Mutterlauge von diesem Lösungsmittel befreien und zugleich auch von einer ersten Portion der sehr reichlich vorhandenen, unkrystallisirbaren Verunreinigungen trennen, die als mehr oder weniger schmierige schwarze Massen ungelöst zurückblieben.

Der aus dem Toluol abgeschiedene Niederschlag wurde durch Auskochen mit Alkohol in einen darin löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegt und die Lösung des ersteren mit der alkoholischen Lösung der Mutterlauge (A) vereinigt. Als alkoholunlöslich (B) blieben auf diese Weise von den oben erwähnten 66 g nur noch 26 g, d. h. ein Procent vom Anilinschwarz zurück.

Der Inhalt der Mutterlauge A wurde nach Beseitigung des Lösungsmittels wiederholt durch Fällung der concentrirten Lösung in Benzol mit Petroläther, sowie durch Umkrystallisiren aus Aceton, Chloroform und Methylalkohol von einer weiteren Menge von Schmierstoffen befreit und bildete schliesslich eine hochrothe, halb

krystallinische, weiche Masse. Durch Auflösen in Chloroform und Zusatz von Petroläther zu der klaren, rothen Lösung fiel nun ein bräunlich-gelbes Krystallgemisch aus, aus dem sich durch wiederholte Krystallisationen aus Aethyl- und Methyl-Alkohol einheitliche gelbe Platten vom Schmp. 223° abscheiden liessen.

Das Filtrat gab nach Destillation des Chloroformpetroläthergemisches eine mehr roth gefärbte Krystallmasse, die durch Behandlung mit Benzol, dann mit Alkohol in einheitliche rothe Nadelbündel übergeführt wurde, die unscharf bei 185° schmolzen und sich wie alle diese Körper chlorhaltig erwiesen.

Aus einer anderen Portion dieser Mutterlauge konnten durch vielfache Behandlung mit Methylalkohol noch dunkelrothe Krystalle herausgeholt werden, die am besten aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol krystallisirten und bei 177° schmolzen.

Eine eingehende Untersuchung wurde durch die kleinen Mengen dieser Substanzen leider nicht ermöglicht.

Der in Alkohol unlösliche Theil der Reactionsproducte (*B*) gab an siedendes Benzol noch eine kleine Menge krystallisirbarer Substanzen ab, die sich durch Auskochen mit absolutem Alkohol und mit Aceton in mehrere bronzefarbige bis braune Fractionen zerlegen liess. Doch gaben sich dieselben immer als Gemische zu erkennen, deren Zerlegung nur mit grösseren Materialmengen, als zur Verfügung standen, durchführbar wäre.

Die Hauptmenge von *B* wurde durch Aufnehmen im 200—250-fachen Gewicht siedenden Xylols von unlöslichen Verunreinigungen befreit und krystallisirte beim Erkalten fast vollständig mit zimmetbrauner Farbe wieder aus. Von dieser Ausscheidung wurde beim Auskochen mit dem 500-fachen Gewicht Benzol reichlich die Hälfte gelöst und nach der Entfernung des Lösungsmittels in mehreren Fractionen als untrennbare Gemische krystallisirter Substanzen wiedergewonnen. Die nicht in das Benzol gehende Parthie endlich, dunkelbraune Krystalle, zeigte sich gut löslich in siedendem Nitrobenzol. Schon bei geringer Temperaturerniedrigung fiel der bei weitem grösste Theil in Form von braunen Krystallblättchen mit blauem Oberflächenschimmer aus, die eine grosse Neigung zeigten, sich zu festen Häuten und Blättern aufeinander zu lagern. Diese Krystallaggregate, die einen bei 277° liegenden Schmp. besaßen, ganz das Aussehen eines einheitlichen reinen Körpers zeigten, auch bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Nitrobenzol wieder unverändert anschossen, erwiesen sich schliesslich doch als ein besonders fest aneinander haftendes Gemisch zweier ganz verschiedener Verbindungen, deren Trennung nach einer Anzahl vergeblicher Versuche mit allen nur erdenklichen Lösungsmitteln endlich auf rein mechanischem Wege gelang. Man löste die Substanz in einem siedenden Gemisch von

3 Theilen Nitrobenzol und 1 Theil Xylol, welches sie weniger leicht als Nitrobenzol allein aufnimmt, auch nicht so rasch und bei nur geringem Sinken der Temperatur Krystalle abscheidet, und liess die Lösung möglichst langsam erkalten. Nachdem sich dadurch die Krystalle mehr einzeln und nicht mit einander verwachsen ausgeschieden hatten, wurde filtrirt, die Mutterlauge mit Alkohol verdrängt, der Rückstand getrocknet, fein zerrieben und mit Alkohol durchgeschüttelt. Dadurch sonderten sich die sehr leichten, hellgefärbten Krystallfragmente des einen Mischungsbestandtheiles, vom Alkohol aufgewirbelt, von den schweren dunklen, am Gefässboden bleibenden, des anderen Bestandtheiles. Nach ein- bis zwei-maliger Wiederholung dieses Schlämmprocesses war, durch das Mikroskop controllirbar, die Trennung der beiden Verbindungen durchgeführt.

Der specifisch leichtere Körper krystallisirt in blassgelbbraunen, unter dem Mikroskop gelb erscheinenden Nadelchen mit violettem Flächenschimmer, die sich leicht zu zusammenhängenden Häuten verfilzen, er löst sich in siedendem Nitrobenzol und Xylol, in Anilin, Naphtalin und Phenol, sehr viel weniger in Toluol, kaum in Benzol, nicht in Alkohol, Essigester und Chloroform. Er schmilzt bei 337° und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blutrother Farbe und fällt daraus auf Wasserzusatz in gelben Flocken anscheinend unverändert wieder aus. Beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub wird er unter Reduction langsam gelöst. Die Verbindung ist indifferent gegen Säuren und Alkalien, sowie (in Nitrobenzollösung) gegen die oxydirende Wirkung von Quecksilberoxyd. Ein Gemisch gleicher Raumtheile von absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen mit rother Farbe auf, wobei unter Anilinabspaltung eine bräunliche Substanz entsteht, die aus Xylol in viereckigen Täfelchen vom Schmp. 277° krystallisirt. Auch durch trockne Destillation über Zinkstaub wird Anilin abgespalten, und daneben eine in mikroskopischen rothen Nadelchen krystallisirende Substanz gebildet. Die Analyse gab Zahlen, die am besten auf eine Formel $C_{24}H_{18}N_3O_2Cl$ passen:

0.1514 g Sbst.: 0.8864 g CO_2 , 0.0664 g H_2O . — 0.1472 g Sbst.: 0.8686 g CO_2 , 0.0634 g H_2O . — 0.1504 g Sbst.: 0.3860 g CO_2 , 0.0632 g H_2O . — 0.1088 g Sbst.: 9.36 ccm N (15°, 768.4 mm). — 0.1006 g Sbst.: 8.10 ccm N (17°, 763.7 mm). — 0.0990 g Sbst.: 7.84 ccm N (17.2°, 766 mm). — 0.1018 g Sbst.: 7.44 ccm N (18.5°, 758.8 mm). — 0.1257 g Sbst.: 0.04119 g AgCl.

$C_{24}H_{18}N_3O_2Cl$.	Ber. C 69.31,	H 4.33,
	Gef. » 69.61, 68.30, 70.01,	» 4.88, 4.78, 4.67.
	N 10.10,	Cl 8.54.
	» 10.75, 10.06, 9.90, 9.13	» 8.10.

Der specifisch schwerere Körper bildet rechteckige Blättchen von braunschwarzer Farbe mit sehr starkem Glasglanze vom Schmp. 286° und ungefähr den gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie der andere. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit violetter Farbe aufgenommen und durch Wasser daraus wieder gelb ausgefällt. Wässrige Säuren und Alkalien wirken nicht auf ihn, doch scheint er durch Essigsäure-Anhydrid und Acetylchlorid in Eisessig acetyliert zu werden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig tritt langsam Reduction unter Entfärbung ein. Eine Mischung gleicher Raumtheile von concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol löst beim Kochen die Verbindung langsam zu einer gelbgrünen Flüssigkeit, in der freies Anilin nachweisbar ist und aus der gelbe Kryställchen sich abscheiden. Diese sind in Wasser löslich, mit Aether daraus extrahirbar, ferner leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol; sie färben sich nicht mit concentrirter Schwefelsäure und zerfallen beim Erhitzen in ein gelbes, chlorhaltiges Sublimat und einen kohligen Rückstand. Die analytischen Zahlen lassen sich — bis auf die grosse Differenz im Stickstoff — mit einiger Wahrscheinlichkeit auf eine Formel $C_{30}H_{21}N_4Cl_3O_2$ deuten:

0.1518 g Sbst.: 0.3541 g CO_2 , 0.0572 g H_2O . — 0.1548 g Sbst.: 0.3533 g CO_2 , 0.0558 g H_2O . — 0.1088 g Sbst.: 7.067 ccm N (6°, 755 mm). — 0.1016 g Sbst.: 6.82 ccm N (12°, 767 mm). — 0.1000 g Sbst.: 0.01661 g AgCl.

$C_{30}H_{21}N_4Cl_3O_2$. Ber. C 62.55, H 3.65, N 9.73, Cl 18.50.
Gef. » 62.00, 62.22, » 4.19, 4.05, » 8.51, 8.39, » 18.85.

Aus den angeführten Analysenergebnissen und den beschriebenen qualitativen Reactionen, wie sie eben mit den erhaltenen kleinen Mengen der beiden Körpern ausführbar waren, sichere Schlüsse auf ihre Constitution ziehen zu wollen, wäre verfrüht. Doch darf man wohl die Annahme machen — und die beobachteten Thatsachen widersprechen derselben nicht —, dass die ursprünglichen Anilinkerne in beiden Verbindungen noch erhalten sind, sowie dass die zwei Sauerstoffatome in je einem Benzolkern chinonartig gebunden enthalten sind. Weiter wäre mit den bei der Oxydation von Anilin mit Bleisuperoxyd (vergl. die zweitvorbergehende Abhandlung) gemachten Erfahrungen und den obigen Beobachtungen die Hypothese im Einklange, dass die übrigen Anilinreste vermittle ihrer Stickstoffatome an den Kohlenstoffkern des Chinons gebunden seien, während die Chloratome irgendwo Wasserstoff substituirt haben. So käme man zu der Schlussfolgerung, dass diese Nebenproducte des Anilinschwarzes als gechlorte Chinonanilide zu formuliren wären.

Ueber die Berechtigung dieser Annahme und die daraus sich ergebenden Schlüsse bezüglich der Anilinschwarzbildung können nur weitere Versuche entscheiden, die ich hoffe ausführen zu können,

sobald ich wieder über reichlicheres Material verfüge. Bei der Gewinnung des bisher verarbeiteten Materials hatte ich mich der werthvollen Unterstützung der Chemischen Fabrik a. A. (vorm. E. Schering) hier, sowie der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen zu erfreuen, denen ich dafür zu grossem Danke verpflichtet bin.

Bei der Ausführung dieser, zum Theil die grössten Ansprüche an die Geduld des Experimentators stellenden Arbeit hat sich Hr. Dr. Ernst Ziegler mit grosser Sorgfalt und Ausdauer bethätigt.

Berlin, im April 1901.

198. A. Michaelis und A. Flemming: Ueber die Phosphinsäuren des Dibenzylmethans und des Oxymethylencampfers.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April 1901.)

Nachdem von dem Einen von uns die organischen Phosphorverbindungen, welche den Phosphor an Kohlenstoff, an Sauerstoff oder an Stickstoff gebunden enthalten, näher charakterisirt waren, musste es möglich sein, die Natur organischer Phosphorverbindungen, welche zufällig früher von verschiedenen Chemikern erhalten waren, deren Constitution aber noch unbekannt war, näher aufzuklären. Solche Verbindungen sind z. B. die Säure, welche C. Graebe bei der Darstellung des Dibenzylmethans durch Reduction von Dibenzylketon, und der sogenannte Phosphorigsäureester des Oxymethylencampfers, den L. Claisen bei der Darstellung des Oxymethylencampherchlorides als Nebenproduct erhielt. Es ist uns gelungen, die Constitution beider Verbindungen aufzuklären; sie gehören zu den Kohlenstoff¹⁾-Phosphorverbindungen und sind Phosphinsäuren von der Constitution $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(OH)_2$ und $C_9H_{14}O \cdot C:CH \cdot PO(OH)_2$.

1. Dibenzylmethanphosphinsäure und Derivate.

Durch Erhitzen von Dibenzylketon mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhielt, wie schon angeführt, C. Graebe²⁾ neben Dibenzylmethan eine phosphorhaltige Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{17}PO_3$, in welcher er schon damals eine Phosphinsäure vermuthete, ohne jedoch die Constitution derselben festzustellen. Durch Destillation der Säure mit Natronkalk erhielt er der Haupt-

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 194, 195. ²⁾ Diese Berichte 7, 1627 [1874].

sache nach Toluol, dem wenig eines bei 300° siedenden Kohlenwasserstoffs und vielleicht etwas Aethylbenzol beigemischt war.

Zur näheren Untersuchung der Säure stellten wir dieselbe nach der Vorschrift von Graebe in grösserer Menge dar, indem in Einschmelzröhren je 10 g Dibenzylketon mit 12 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.7 und 2.5 g amorphem Phosphor 6 Stunden lang auf 180° erhitzt wurden. Das dickflüssige Reactionsproduct wurde mit concentrirter Natronlauge versetzt, dem erhaltenen Krystallbrei durch Aether der Kohlenwasserstoff entzogen und das Salz in wenig Wasser gelöst.

Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fiel die Phosphinsäure krystallinisch aus und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Sie bildete dicke, grosse Nadeln, schmolz bei 142° und löste sich leicht in Alkohol, Aether und heissem, sehr wenig in kaltem Wasser. Die Analyse bestätigte die von Graebe aufgestellte Formel $C_{15}H_{17}PO_3$.

0.1429 g Sbst.: 0.3421 CO_2 , 0.0798 H_2O . — 0.3998 g Sbst.: 0.1584 $Mg_2P_2O_7$.

$C_{15}H_{17}PO_3$. Ber. C 65.21, H 6.16, P 11.23.

Gef. » 65.68, » 6.86, » 11.05.

Die Säure reducirte Quecksilberchloridlösung nicht, sodass kein Abkömmling der phosphorigen Säure vorliegen konnte. Um festzustellen, ob der Phosphor an Sauerstoff oder an Kohlenstoff gebunden sei, wurde die Säure sowohl mit concentrirter Salzsäure eingedampft, als auch im Einschmelzrohr mit dieser Säure erhitzt. In beiden Fällen wurde keine Phosphorsäure abgespalten, während alle O-Phosphinsäuren in dieser Weise zerlegt werden. Es musste also der Phosphorsäurerest an Kohlenstoff gebunden sein. Bestätigt wurde dies durch das Verhalten der Säure gegen Phosphorpentachlorid; es entstand so ein unter vermindertem Drucke unzersetzt flüchtiges Oxychlorphosphin ($C_6H_5.CH_2)_2CH.POCl_2$ (siehe unten), das mit Wasser die Säure wieder zurückbildete und mit Anilin, Ammoniak, Phenylhydrazin wohlcharakterisirte Derivate lieferte.

Um die Natur des mit dem Phosphinsäurerest verbundenen organischen Radicals festzustellen, wurde die Säure trocken destillirt. Alle Phosphinsäuren spalten sich dabei so, dass ein Kohlenwasserstoff und Metaphosphorsäure entstehen z. B.



Die Untersuchung des gebildeten Kohlenwasserstoffs musste über die Constitution des genannten Radicals Aufschluss geben.

Während Graebe bei der Destillation der Säure mit Natronkalk hauptsächlich Toluol erhielt, ergab die trockne Destillation der Säure für sich nur wenig Toluol und hauptsächlich einen bei 290—300° siedenden Kohlenwasserstoff, der dem Dibenzylmethan

ähnlich sah, dem aber noch ein phosphinartig riechender Körper anhaftete. Dieser konnte durch Schütteln mit Wasserstoffsuperoxyd entfernt werden.

Nach dem Trocknen und wiederholter fractionirter Destillation wurde alsdann ein farbloser, aromatisch riechender, gegen 300° siedender Kohlenwasserstoff erhalten, welcher die Zusammensetzung des Dibenzylmethans besass.

0.1482 g Sbst.: 0.4815 g CO₂, 0.1086 H₂O.

C₁₅H₁₆. Ber. C 91.83, H 8.17.

Gef. » 91.70, » 8.42.

Um nun festzustellen, ob dieser Kohlenwasserstoff in der That mit Dibenzylmethan identisch sei, haben wir von reinem Dibenzylmethan, das neben der Phosphinsäure bei der Reduction des Dibenzylketons erhalten wurde, einige Derivate dargestellt und diese mit den unter den gleichen Bedingungen aus dem abgespaltenen Kohlenwasserstoff erhaltenen Producten verglichen.

Tetranitrodibenzylmethan, C₁₅H₁₂(NO₂)₄. Reines Dibenzylmethan wurde in rauchende Salpetersäure getropft und die Lösung in kaltes Wasser gegossen, wodurch sich ein gelbes Oel abschied, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Die Verbindung wurde mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt und bildete dann weisse Krystallnadelchen, welche bei 162—164° schmolzen. Die Analyse ergab, dass eine Tetranitroverbindung vorlag.

0.1419 g Sbst.: 18.5 ccm N (14°, 762 mm). — 0.1892 g Sbst.: 24.4 ccm N (16°, 766 mm).

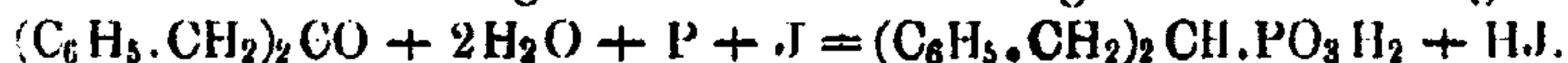
C₁₅H₁₂N₄O₈. Ber. N 14.89. Gef. N 15.31, 15.10.

Dinitrodibenzylmethan, C₁₅H₁₄(NO₂)₂. Die Verbindung wurde durch Eintropfen von rauchender Salpetersäure in eine Lösung von Dibenzylmethan in Eisessig erhalten. Durch Eingiessen in Wasser abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt, bildete die Verbindung weisse Nadelchen, die bei 139° schmolzen.

0.1412 g Sbst.: 12.4 ccm N (16°, 764 mm).

C₁₅H₁₄N₂O₄. Ber. N 9.79. Gef. N 10.08.

Es wurde nun der durch trockne Destillation der Phosphinsäure erhaltene Kohlenwasserstoff in der gleichen Weise wie das Dibenzylmethan mit Salpetersäure behandelt und festgestellt, dass so dieselben Nitroverbindungen entstehen. Danach kann kein Zweifel bestehen, dass die untersuchte Verbindung in der That Dibenzylmethanphosphinsäure ist. Dass der Phosphinsäurerest an das Kohlenstoffatom des Methans bezw. Carbonylrestes getreten ist, erscheint ebenfalls fast zweifellos. Die Bildung der Säure kann in folgender Weise erfolgen:



Das nach dieser Gleichung nöthige Jod bildet sich bei der Reduction des Ketons durch die Jodwasserstoffsäure zu Dibenzylmethan.¹⁾

Zur weiteren Charakterisirung der Säure haben wir noch einige Derivate derselben dargestellt.

Silbersalz, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(OAg)_2$. Versetzt man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit Silbernitrat, so entsteht ein weisser Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet wurde. Die Zusammensetzung desselben entsprach dem neutralen Salz, doch enthält der Niederschlag sehr leicht etwas zu wenig Silber.

0.2314 g Sbst.: 0.1349 g Ag Cl.

$C_{15}H_{15}PO_3Ag_2$. Ber. Ag 44.08. Gef. Ag 43.86.

Anilinsalz, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ O \cdot NH_3 \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Durch Zusammenbringen der Componenten in alkoholischer Lösung erhalten, bildet das Salz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine, seidenglänzende Nadeln und schmilzt bei 126°.

0.1441 g Sbst.: 0.3626 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.1135 g Sbst.: 4.2 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{21}H_{21}NPO_3$. Ber. C 68.29, H 6.50, N 3.79.

Gef. » 68.55, » 5.73, » 4.17.

Das Phenylhydrazinsalz von analoger Zusammensetzung bildet, in gleicher Weise erhalten, weisse Nadeln und schmilzt bei 148—149°.

0.1034 g Sbst.: 6.8 ccm N (23°, 766 mm).

$C_{21}H_{25}N_2PO_3$. Ber. N 7.29. Gef. N 7.47.

Dibenzylmethanoxychlorphosphin, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot POCl_2$. Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. der Säure mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid im offenen Kölbchen erhalten und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

0.1736 g Sbst.: 0.1605 g Ag Cl. — 0.3486 g Sbst.: 0.1167 g Mg₂P₂O₇.

$C_{15}H_{15}POCl_2$. Ber. Cl 22.68, P 9.90.

Gef. » 22.81, » 9.32.

Das Oxychlorphosphin bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit, welche unter einem Drucke von 20 mm bei 228° siedet und ein spec. Gew. von 1.036 bei 15° besitzt. Durch Wasser wird es leicht wieder in die Säure übergeführt.

Dibenzylmethanphosphinsäureanhydrid, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO_2$ entsteht nach der allgemeinen, von dem Einen von uns angegebenen

¹⁾ Es gelang uns bis jetzt nicht, durch Erhitzen von anderen aromatischen Ketonen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor ähnliche Phosphinsäuren zu erhalten. Doch sollen diese Versuche noch fortgesetzt werden.

Methode¹⁾ durch Erhitzen gleicher Mol.-Gew. der Säure und des Oxychlorphosphins in Benzollösung und wird durch Zusatz von Petroläther ausgeschieden.

0.1422 g Sbst.: 0.3642 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₁₅H₁₅PO₂. Ber. C 69.76, H 5.81.

Gef. » 69.85, » 6.08.

Das Anhydrid bildet weisse tafelförmige Krystalle und schmilzt bei 151°.

Anilid der Dibenzylmethanphosphinsäure,
(C₆H₅.CH₂)₂CH.PO(NH.C₆H₅)₂.

Diese Verbindung wird durch Zusammenbringen von 1 Mol.-Gew. des Oxychlorphosphins mit 4 Mol.-Gew. Anilin, Erhitzen bis zur völligen Verflüssigung des Gemisches und Ausziehen des Reactionproductes mit verdünnter Salzsäure erhalten. Das zurückbleibende Anilid wird mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.1868 g Sbst.: 0.5226 g CO₂, 0.1089 g H₂O. — 0.2054 g Sbst.: 12 ccm N (24°, 767 mm).

C₂₇H₂₇PN₂O. Ber. C 76.05, H 6.37, N 6.57.

Gef. » 76.29, » 6.47, » 6.61.

Das Anilid bildet weisse, derbe Nadeln, schmilzt bei 196° und ist leicht in Alkohol, sowie in heissem Benzol und Chloroform löslich.

Durch Einwirkung von concentrirter, wässriger Ammoniakflüssigkeit auf das Oxychlorphosphin entsteht die

Dibenzylmethanphosphinaminsäure, (C₆H₅.CH₂)₂CH.PO<^{OH}/_{NH₂},

welche weisse, glänzende Blättchen bildet, die bei 230° zusammensintern und bei 244° schmelzen.

0.1115 g Sbst.: 5.2 ccm N (25°, 767 mm).

C₁₅H₁₅NPO₂. Ber. N 5.09. Gef. N 5.25.

Auch ein Silbersalz dieser Verbindung wurde als weisser Niederschlag erhalten.

Das Phenylhydrazid, (C₆H₅.CH₂)₂CH.PO(NH.NH.C₆H₅)₂, wird in ähnlicher Weise wie das Anilid, jedoch in ätherischer Lösung dargestellt und scheidet sich beim Verdunsten des Filtrats als rasch erstarrendes Oel aus.

0.1130 g Sbst.: 12.3 ccm N (21°, 762 mm).

C₂₇H₂₉PN₄. Ber. N 12.28. Gef. N 12.43.

Es bildet, aus Alkohol krystallisirt, weisse Nadeln, die bei 164° schmelzen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 207.

Der Diäthylester, $(C_2H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(OC_2H_5)_2$, entsteht durch Auflösen des Oxychlorphosphins in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Rein wird er jedoch nur durch Einwirkung einer ätherischen Lösung des Oxychlorphosphins auf trocknes Natriumäthylat erhalten.

0.2249 g Sbst.: 0.5708 g CO_2 , 0.1589 g H_2O .

$C_{19}H_{25}PO_3$. Ber. C 68.67, H 7.53.

Gef. » 69.01, » 7.84.

Der Ester bildet eine dicke, unter 20 mm Druck bei 240° siedende Flüssigkeit.

Leichter erhält man den

Diphenylester, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(OC_6H_5)_2$,

durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. des Oxychlorphosphins mit 2 Mol.-Gew. Phenol auf $115-120^\circ$. Er bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol weisse, harte Prismen, die bei 120° schmelzen.

0.1120 g Sbst.: 0.3130 g CO_2 , 0.0629 g H_2O .

$C_{27}H_{25}PO_3$. Ber. C 75.70, H 5.80.

Gef. » 75.54, » 6.18.

Der entsprechende Kresolester schmilzt bei 131° .

2. Die Phosphinsäure des Oxymethylencamphers und deren Derivate.

Diese Verbindung wurde von L. Claisen¹⁾ bei der Darstellung des Oxymethylencamphers als Nebenproduct erhalten. Es schien ihm in derselben ein saurer Phosphorigsäureester, $C_{10}H_{14}O \cdot CH \cdot O \cdot P(OH)_2$, vorzuliegen. Wir stellten dieselbe genau nach der Vorschrift Claisen's durch Einwirkung von 2 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid auf 3 Mol.-Gew. Oxymethylencampher und Behandeln des Productes mit Wasser, Aether. Sodalösung dar. Aus der alkalischen Lösung fiel die Säure auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure reichlich aus und wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Diese so dargestellte Verbindung bildete farblose Nadelchen, löslich in heissem Wasser, Alkohol, siedendem Benzol und zeigte den von Claisen angegebenen Schmp. $113-115^\circ$.

Die Formel ergab sich bei der Analyse übereinstimmend mit Claisen (der eine Phosphorbestimmung ausgeführt hatte), zu $C_{11}H_{17}PO_4$, jedoch enthielt die Verbindung lufttrocken $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, das bei 110° entwich.

0.5581 g Sbst.: 0.0217 g Gewichtsverlust bei 110° . — 0.1291 g Sbst.: 0.2478 g CO_2 , 0.0887 g H_2O . — 0.1945 g Sbst.: 0.0851 g $Mg_2P_2O_7$. — 0.4293 g Sbst.: 0.1868 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_{11}H_{17}PO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 3.55, C 52.17, H 7.11, P 12.23.

Gef. » 3.88, » 52.12, » 7.59, » 12.18.

¹⁾ Bishop, Claisen und Sinclair, Ann. d. Chem. 281, 363.

Die bei 110° getrocknete Säure gab für die Formel $C_{11}H_{17}PO_4$ stimmende Zahlen:

0.1166 g Sbst.: 0.2316 g CO_2 , 0.0751 g H_2O . — 0.2865 g Sbst.: 0.1298 g $Mg_2P_2O_7$.

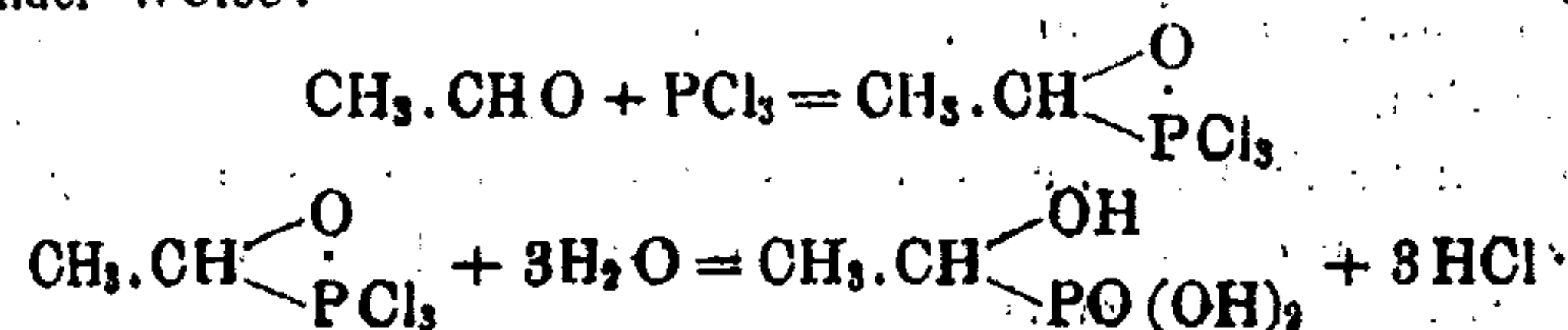
$C_{11}H_{17}PO_4$. Ber. C 54.09, H 6.96, P 12.70.

Gef. » 54.19, » 7.15, » 12.68.

Die Säure erwies sich bei wiederholtem Eindampfen mit concentrirter Salzsäure als völlig beständig, während alle Phosphorigsäureester (oder O-phosphinigen Säuren) sehr unbeständig sind, bezw. unter Abspaltung von phosphoriger Säure zerfallen. Ein solcher Ester ist z. B. die von Kunz¹⁾ vermittelt des Naphtol-O-chlorphosphins dargestellte O-Phosphinige Säure, $C_{10}H_7O.PO_2H_2$. Diese lässt sich nur schwierig darstellen und zerfällt schon beim Erwärmen mit Wasser in Naphtol und phosphorige Säure. Eine phenol-O-phosphinige Säure, $C_6H_5O.P(OH)_2$, ist dagegen überhaupt nicht zu erhalten, indem das Chlorphosphin mit Wasser immer in phosphorige Säure und Phenol zerfällt²⁾.

Die wässrige Lösung der Säure reducirt ferner Quecksilberchloridlösung auch beim Erhitzen nicht und giebt mit Silbernitrat ein weisses Silbersalz, während phosphinige Säuren in beiden Fällen nur reducirend wirkt. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid endlich war ein im luftverdünnten Raume unzersetzt siedendes Oxychlorphosphin, $C_{10}H_{14}O.CH.POCl_2$, zu erhalten, das sich in ein Anilid, Toluid, einen Aethylester u. s. w. überführen liess. Danach kann man es wohl als sicher betrachten, dass in der That in dieser phosphorhaltigen Säure der Phosphor an Kohlenstoff gebunden ist und also eine Kohlenstoff-Phosphinsäure, $C_{10}H_{14}O.CH.PO(OH)_2$, vorliegt. Es fragt sich nun, wie eine solche durch die Wirkung des Phosphortrichlorids entstehen kann. Es giebt in der That Analogiefälle, dass durch dieses Chlorid Phosphinsäuren entstehen, nämlich die Einwirkung desselben auf Aldehyde und Ketone. Im ersteren Fall entstehen die von Fossak³⁾ entdeckten Oxyphosphinsäuren, im letzteren Fall über das Diacetylphosphorchlorid die Diacetonphosphinsäure. Die Bildung der letzteren Verbindung ist völlig aufgeklärt, während bei der Entstehung der Oxyphosphinsäuren das primäre Product nicht isolirt werden konnte.

Nach dem Einen von uns verläuft die Reaction wahrscheinlich in folgender Weise:

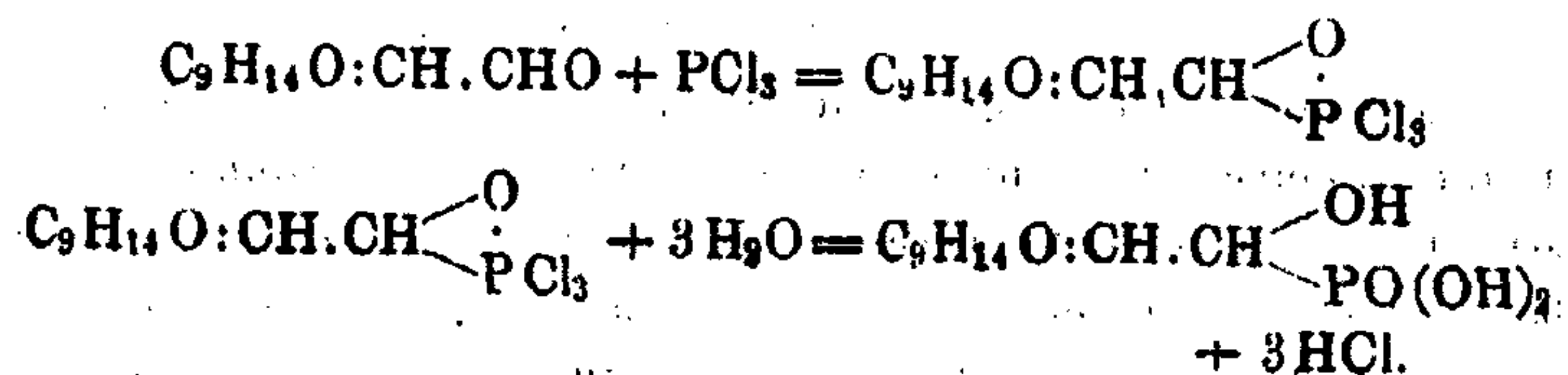


¹⁾ Diese Berichte 27, 2557 [1894].

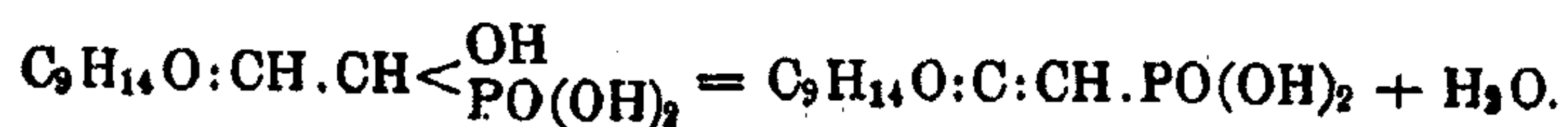
²⁾ E. Noack, Ann. d. Chem. 218, 90.

³⁾ Chem. Centralbl. 1884, 454; 1885, 88; 1886, 391.

Entsprechend dieser Reaction ist es nicht unwahrscheinlich, dass bei der Einwirkung des Phosphortrichlorides auf den Oxymethylen-campher dieser zum Theil in der Aldehydform reagirt und so zunächst eine Oxyphosphinsäure entsteht:



Diese Oxyphosphinsäure verliert dann sofort 1 Mol. Wasser, indem die an CH gebundene Hydroxylgruppe mit dem an das zweite Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatom austritt:



In dieser Weise scheint uns die Bildung der Phosphinsäure völlig erklärt zu sein¹⁾.

Wir haben noch folgende Derivate der Säure dargestellt:

Ammoniumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CH}.\text{PO} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O}.\text{NH}_4 \end{array}$. Das Salz hinter bleibt beim Eindampfen einer Lösung der Säure in wässrigem Ammoniak. Er bildet weisse Blättchen, die sich leicht in Alkohol und in Wasser lösen.

0.1792 g Subst.: 8.5 ccm N (16°, 764 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NPO}_4$. Ber. N 5.36. Gef. N 5.55.

Anilinsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CH}.\text{PO} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{O}.\text{NH}_3.\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. Vermischt man concentrirte alkoholische Lösungen gleicher Mol.-Gew. der Säure und für sich destillirten Anilins, so scheidet sich das Salz krystallinisch aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt es bei 195.—196°.

0.1408 g Subst.: 0.3142 g CO_2 , 0.0924 g H_2O . — 0.1261 g Subst.: 4.8 ccm N (14°, 762 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{PO}_4\text{N}$. Ber. C 60.53. H 7.20. N 4.15.

Gef. » 60.84, » 7.29, » 4.29.

Silbersalz. Versetzt man eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit Silbernitrat, so entsteht ein rein weisser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der bei der Analyse immer 1—2 pCt. weniger Silber lieferte, als dem neutralen Salz entspricht. Es muss daher ein Gemisch des neutralen und sauren Salzes vorliegen.

Bleisalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}:\text{CH}.\text{PO}_2\text{Pb}$. Das Salz fällt als weisser Niederschlag aus, wenn man eine concentrirte wässrige Lösung der Säure

¹⁾ Bei der trocknen Destillation der Säure erfolgt weitgehende Zersetzung.

mit essigsauerm Blei versetzt. Es bildet getrocknet ein weisses krystallinisches Pulver.

0.5610 g Sbst.: 0.3846 g PbSO₄. — 0.8161 g Sbst.: 0.2188 g PbSO₄.

C₂₁H₁₅PbPO₄. Ber. Pb 45.98. Gef. Pb 46.75, 46.28.

Oxychlorphosphin, C₁₀H₁₄O:CH.POCl₂. Die Verbindung wird dargestellt, indem man 1 Mol.-Gew. der Säure mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid erhitzt und das Product im luftverdünnten Raume destillirt. Das Oxychlorphosphin geht dann zwischen 175° und 185° über und erstarrt in der Vorlage sogleich zu einer weissen krystallinischen Masse. Man erhält jedoch nur etwa 40 pCt. der berechneten Menge, da sich ein grosser Theil des Productes bei der Destillation zersetzt.

0.1407 g Sbst.: 0.1426 g AgCl. — 0.3516 g Sbst.: 0.1788 g Mg₂P₂O₇.

C₁₁H₁₅PO₂Cl₂. Ber. Cl 25.26, P 11.04.

Gef. » 25.02, » 10.91.

Das Oxychlorphosphin bildet weisse, tafelförmige Krystalle, schmilzt bei 51° und geht an der Luft durch Feuchtigkeitsanziehung wieder in die Säure über.

Anilid, C₁₀H₁₄O:CH.PO(NH.C₆H₅)₂. Die Verbindung muss durch Einwirkung von 4 Mol.-Gew. Anilin auf eine ätherische Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxychlorphosphins dargestellt werden, da die Substanzen ohne Verdünnung zu heftig auf einander wirken. Das ätherische Filtrat vom ausgeschiedenen salzsauren Anilin hinterlässt eine harzige Masse, die aus alkoholischer Lösung Krystalle des Anilids liefert.

0.1185 g Sbst.: 7.4 ccm N (12°, 766 mm). — 0.8815 g Sbst.: 0.1065 g Mg₂P₂O₇.

C₂₃H₂₇N₂PO₂. Ber. N 7.10, P 7.86

Gef. » 7.47, » 7.71.

Die Verbindung bildet feine, gelbe Nadeln und schmilzt bei 227—228°.

Das *p*-Toluidid, C₁₁H₁₄O:CH.PO(NH.C₇H₇)₂, wird in analoger Weise erhalten und schmilzt bei 210°.

0.1128 g Sbst.: 6.5 ccm N (13°, 759 mm).

C₂₅H₃₁N₂PO₂. Ber. N 6.65. Gef. N 6.80.

Auch das *p*-Diphenetidid, C₁₀H₁₄O:CH.PO(NH.C₆H₄.OC₂H₅)₂, wurde dargestellt und analysirt. Es bildet voluminöse, gelbe Nadeln und schmilzt bei 137°.

Diäthylester, C₁₁H₁₄O:CH.PO(OC₂H₅)₂. Der Ester wird durch Zusatz einer ätherischen Lösung des Oxychlorphosphins zu einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat erhalten und durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

0.1582 g Sbst.: 0.8483 g CO₂, 0.1189 g H₂O.
 C₁₅H₂₆PO₄. Ber. C 60.00, H 8.03.
 Gef. * 60.04, * 8.84.

Der Ester ist eine dickliche Flüssigkeit, die unter 20 mm Druck bei 195—205° siedet und von Wasser zersetzt wird.

Rostock, März 1901.

199. A. Michaelis, U. Voss und M. Greiss: Ueber einige Phenylalkyl-5-halogenpyrazole.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 22. April 1901.)

Im Anschluss an die Untersuchungen von R. Pasternack¹⁾, H. Behn²⁾ und dem Einem von uns haben wir die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf höher alkylirte Phenylmethylpyrazolone untersucht und so in der That eine Reihe wohlcharakterisirter 5-Chlorpyrazole erhalten, die wir im Nachfolgenden kurz beschreiben wollen.

1. 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-chlorpyrazol,



Diese Verbindung ist zuerst von H. Röhmer³⁾ und dem Einem von uns dargestellt, aber nicht weiter untersucht worden. Sie wurde, ganz wie früher angegeben, analog dem Phenylmethylchlorpyrazol erhalten; wir heben nur hervor, dass es nöthig ist, die ätherische Lösung des rohen Chlorpyrazols sorgfältig mit verdünnter Natronlauge auszuschütteln, da sonst bei der Destillation festes salzsaures Salz mit übergehen und das Ablaufrohr verstopfen kann. Die erste Destillation wird immer im luftverdünnten Raume vorgenommen. Die Analyse ergab:

0.0966 g Sbst.: 0.2256 g CO₂, 0.0502 g H₂O. — 0.1275 g Sbst.: 0.3002 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1205 g Sbst.: 13.8 ccm N (12°, 733 mm). — 0.1460 g Sbst.: 0.1004 g AgCl.

C₁₁H₁₁N₂Cl. Ber. C 63.92, H 5.32, N 13.56, Cl 17.19.
 Gef. * 63.66, 63.92, * 5.69, 5.32, * 13.64, * 16.98.

Das Phenylmethylchlorpyrazol bildet eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, siedet unter Atmosphärendruck bei 287° (Quecksilbersäule ganz in Dampf) unter 12 mm Druck bei 147° und erstarrt beim Abkühlen zu dicken, farblosen Krystallen, die bei

¹⁾ Diese Berichte 32, 2998 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2595 [1900].

³⁾ Diese Berichte 31, 3198 [1898].

26° schmelzen, ist aber leicht, auch wenn es nur Spuren von Verunreinigungen enthält, überschmelzen. Mit trockner Salzsäure bildet es ein festes, sublimierbares Salz, das durch Wasser sofort zerstört wird.

Versetzt man eine Lösung in concentrirter Salzsäure tropfenweise mit concentrirter Platinchloridlösung, so scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Krystallnadeln aus, die eine verfilzte Masse bilden und das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}N_2Cl.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, darstellen. Es schmilzt bei 176°.

0.3285 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 105° 0.0153 g. — 0.3132 g wasserfreie Sbst.: 0.0740 g Pt.

$C_{22}H_{24}N_4PtCl_8 + 2H_2O$. Ber. H_2O 4.20. Gef. H_2O 4.63.

$C_{22}H_{24}N_4PtCl_8$. Ber. Pt 23.60. Gef. Pt 23.62.

Das Jodmethylat, $C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_2J$, wird durch 4-stündiges Erhitzen von 10 g Chlorpyrazol mit 10–15 g Jodmethyl im Einschmelzrohr erhalten und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder heissem Wasser weisse Krystallblätter, schmilzt bei 235° und ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

0.1656 g Sbst.: 0.1118 g AgJ.

$C_{12}H_{14}N_2JCl$. Ber. J 36.45. Gef. J 36.48.

Das entsprechende Chlormethylat, durch Erhitzen der wässrigen Lösung des Jodmethylats mit Chlorsilber dargestellt, ist eine sehr hygroskopische Krystallmasse. Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_2Cl)_2PtCl_4$, bildet gelbe Nadeln und ist in Wasser schwer löslich.

Behandelt man das Jod- oder Chlormethylat in früher angegebener Weise mit alkoholischem Kali, so erhält man das 4-Methylantipyrin oder 1-Phenyl-2.3.4-trimethylpyrazolon, jedoch in nicht sehr guter Ausbeute. Dasselbe schied sich aus Toluol in farblosen Krystallen vom Schmp. 82° aus, übereinstimmend mit den Angaben von Knorr¹⁾, der die Verbindung durch Methylieren von 1-Phenyl-3.4-dimethylpyrazolon erhielt.

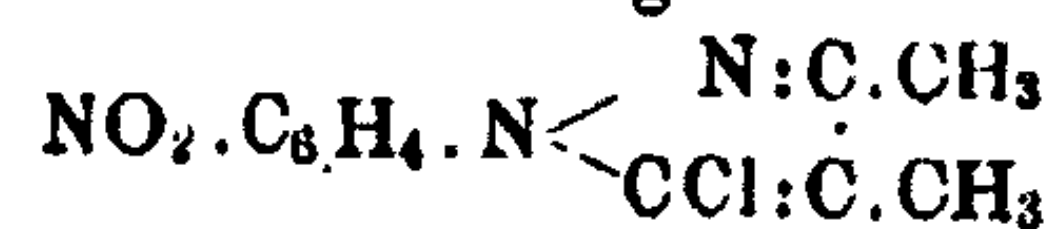
0.0848 g Sbst.: 10.10 ccm N (12°, 747 mm).

$C_{12}H_{14}N_2O$. Ber. N 13.79. Gef. N 13.62.

Durch Reduction des Phenyldimethylchlorpyrazols mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wurde das Phenyldimethylpyrazol, durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung das Phenyldimethylpyrazolin erhalten, Verbindungen, die sich mit den früher von Balbiano und Severini, sowie von K. Steck erhaltenen als identisch erwiesen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 209.

Die Nitrierung des Phenyl dimethylchlorpyrazols wird ganz entsprechend der des Phenylmonomethylchlorpyrazols ausgeführt¹⁾. Die Mononitroverbindung



mit der NO_2 -Gruppe in *p*-Stellung bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 140° und löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether, in Wasser nur spurenweise. In concentrirter Salzsäure ist sie vollkommen löslich.

0.1260 g Subst.: 17.8 ccm N (12° , 763 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. N 16.70. Gef. N 16.63.

Mit Jodmethyl verbindet sich die Nitroverbindung, wenn man dieselbe mit einem grossen Ueberschuss desselben (5 g Nitroverbindung 50 g Jodmethyl) auf 110° erhitzt, indem zugleich das Chloratom in 5-Stellung durch Jod ersetzt wird. Die entstandene gelbrothe Krystallmasse wird aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei rothe, harzige Verunreinigungen, als in Wasser unlöslich, zurückbleiben.

0.1500 g Subst.: 0.0714 g AgJ (Jod an CH_3 gebunden).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_2\text{J}_2$. Ber. J 26.18. Gef. J 25.72.

Die Amidoverbindung, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{C}_3(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, wird durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure und Ausschütteln mit Aether erhalten. Da die Verbindung jedoch nicht leicht in Aether löslich ist, fällt man besser das Zinn durch Schwefelwasserstoff vollständig aus, verdampft zur Trockne und sublimirt das salzsaure Amidochlorpyrazol aus einem Uhrglase in einen darüber gestellten Trichter. Das Salz wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit wässriger Sodalösung versetzt, wobei die Base ganz rein ausfällt.

0.1363 g Subst.: 21.2 ccm N (7° , 766 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. N 18.92. Gef. N 18.96.

Die Amidoverbindung bildet weisse Blättchen, die in Aether und in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind und bei $75-78^\circ$ schmelzen.

Das Dinitrophenyl dimethylchlorpyrazol, $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2\text{C}_3(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, welches in concentrirter Salzsäure unlöslich ist, bildet aus Alkohol oder Ligroin (auch Toluol) umkrystallisirt, derbe glänzende Krystalle, die bei 121° schmelzen. Es wird zugleich mit der Mononitroverbindung bei der Nitrierung des Phenyl dimethylchlorpyrazols erhalten und durch concentrirte Salzsäure von der erst genannten Verbindung getrennt. Allein entsteht es, wenn man das Chlorpyrazol in der 10-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung mit der für 2 Mol.-Gew. Salpetersäure berechneten Menge rauchender

¹⁾ Michaelis und Behn, diese Berichte 33, 2596 [1900].

Salpetersäure etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Giesst man das Ganze in kaltes Wasser, so scheidet sich nur Dinitroverbindung aus, die, wie oben angegeben, durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

0.1217 g Sbst.: 20.2 ccm N (12° , 749 mm).

$C_{11}H_9N_4O_4Cl$. Ber. N 18.88. Gef. N 19.23.

Die Darstellung einer Diamidoverbindung gelang nicht.

1-Phenyl-3-methyl-4-carboxyl-5-chlorpyrazol,



Diese Verbindung, welche mit der von Michaelis und Sudendorf¹⁾ dargestellten 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-*Bz*-carbonsäure isomer ist, wird ähnlich wie die angeführte Säure durch Oxydation des Phenyldimethylchlorpyrazols mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung erhalten. Man verfährt am besten in folgender Weise:

Eine Lösung von 5 g Chlorpyrazol in 80 g concentrirter Schwefelsäure wird unter Kühlung mit Eiswasser und häufigem Umschütteln allmählich mit wässriger Chromsäure (25 g Chromsäure, 50 g Wasser) versetzt und die Mischung, sobald eine Probe derselben sich mit Wasser nicht milchig trübt, sondern flockig ausfällt, in viel Wasser gegossen. Die abgeschiedene Säure wird dann abfiltrirt, auf den Saugfilter ausgewaschen und mit Eisessig umkrystallisirt.

0.1250 g Sbst.: 0.2554 g CO_2 , 0.0458 g H_2O . — 0.2173 g Sbst.: 0.1303 g AgCl.

$C_{11}H_9N_2O_2Cl$. Ber. C 55.81, H 3.80, Cl 15.01.

Gef. » 55.70, » 4.07, » 14.88.

Die Säure bildet blättrige Krystalle, schmilzt bei $228-229^{\circ}$ und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig. Sie vereinigt sich auch beim Erhitzen nicht mehr mit Jodmethyl, im Unterschied zu der von Michaelis und Sudendorf beschriebenen isomeren Verbindung, welche die Carboxylgruppe in dem Phenylrest enthält.

Dass in der vorliegenden Säure die Carboxylgruppe in 4-Stellung ist, also das Methyl des Phenyldimethylchlorpyrazols dieser Stellung oxydirt wird, geht schon mit grösser Wahrscheinlichkeit daraus hervor, dass in dem Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol das Methyl überhaupt nicht zu einer Carboxylgruppe oxydirt werden kann²⁾. Zum sicheren Nachweis wurde die Säure im Einschmelzrohr auf $230-240^{\circ}$ erhitzt und das unter Abspaltung von Kohlensäure entstandene Phenylmethylchlorpyrazol mit Wasserdampf destillirt. Es wurde hierdurch das

¹⁾ Diese Berichte 33, 2619 [1900].

²⁾ Michaelis und Sudendorf, diese Berichte 33, 3629 [1900].

von Michaelis und Pasternack beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol erhalten, wie sowohl aus dem Vergleich der Chlorpyrazole selbst wie auch ihrer Jodmethylate hervorging.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure stellten wir noch folgende Derivate dar.

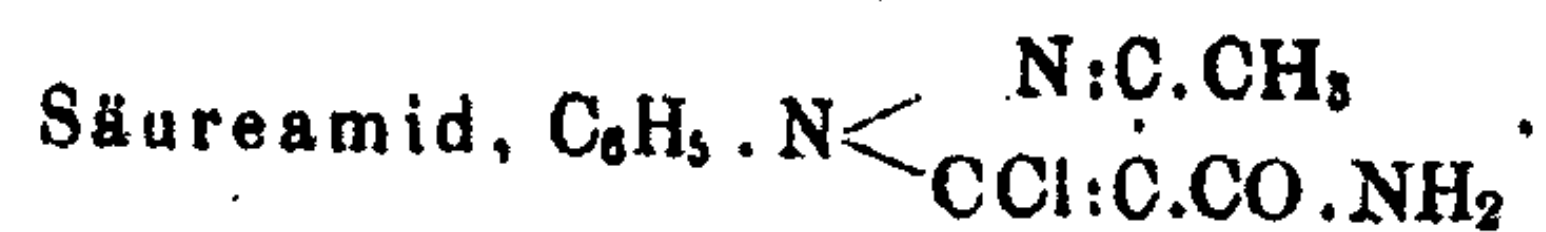


Aequimolekulare Mengen Säure und Phosphorpentachlorid wurden in einem Destillirkölbchen zusammengebracht, wobei schon lebhaftere Erwärmung und theilweise Verflüssigung eintrat, durch Erhitzen auf 120° im Oelbad das gebildete Phosphoroxychlorid entfernt und der beim Erkalten erstarrende Rückstand aus heissem Benzol umkrystallisirt.

0.1686 g Sbst.: 0.0971 g AgCl (Chlor an CO geb.). — 0.1304 g Sbst.: 0.1476 g AgCl (Gesammtchlor).

$C_{11}H_8N_2OCl_2$, Ber. 1 Cl 13.92, 2 Cl 27.84.
Gef. » 14.24, » 27.91.

Das Chlorid schmilzt bei 85°, wird leicht durch Feuchtigkeit wieder in die Säure übergeführt und giebt mit Anilin ein Anilid, mit Phenol einen Ester. Genauer untersucht wurde das



Dasselbe entsteht leicht beim Zusammenreiben des Chlorids mit Ammoniumcarbonat und Behandeln des Productes mit Wasser. Aus Benzol umkrystallisirt, ist es analysenrein.

0.1821 g Sbst.: 21.4 ccm N (24°, 767 mm).

$C_{11}H_{10}N_3OCl$, Ber. N 17.83. Gef. N 17.98.

Das Amid schmilzt bei 188° und ist leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich.

2. 1-Phenyl-3.4-dimethyl-5-brompyrazol,



Man erhält diese Verbindung am einfachsten durch 12-stündiges Erhitzen des entsprechenden Chlorpyrazols mit überschüssigem Bromäthyl auf 210° im Einschmelzrohr. Es wird dann unter Bildung von Chloräthyl das Chloratom des Chlorpyrazols durch Brom ersetzt, ohne dass das gebildete Brompyrazol sich mit dem überschüssigen Bromäthyl vereinigt. Auch bildet es sich bei der Destillation des unten beschriebenen Brommethylates unter Entweichen von Brommethyl. In beiden Fällen wird es durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt.

0.1509 g Sbst.: 15.2 com N (14.5°, 757 mm). — 0.2288 g Sbst.: 0.1726 g AgBr.

$C_{11}H_{11}N_2Br$. Ber. N 11.20, Br 31.90.
Gef. » 11.76, » 32.08.

Das Phenylmethylbrompyrazol bildet durchsichtige, derbe Krystalle, schmilzt bei 51° und siedet unter 100 mm Druck bei 210—220°, unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei 295°, jedoch mit geringer Zersetzung.

Das Brommethylat, $C_{16}H_{11}N_2Br, CH_3Br$, entsteht, wenn man das Phenylmethylchlorpyrazol mit einem Ueberschuss von Brommethyl 4 Stunden auf 100° erhitzt, unter gleichzeitiger Bildung von Chlormethyl. Es krystallisiert aus Alkohol oder heissem Wasser in weissen Blättchen, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

0.1777 g Sbst.: 0.1872 g AgBr (Gesamtbrom).

$C_{12}H_{14}N_2Br_2$. Ber. Br 45.90. Gef. Br 45.47.

3. 1-Phenyl-3.4-dimethyl-5-Jodpyrazol,



Ein directer Ersatz des Chloratoms in dem Phenylmethylchlorpyrazol, etwa durch Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Jodkalium, gelingt nicht. Erhitzt man das Chlorpyrazol mit Jodäthyl, so erfolgt wohl Substitution des Chlors durch Jod, aber das Jodpyrazol verbindet sich mit dem Jodäthyl und Letzteres lässt sich auch beim Erhitzen des entstandenen Jodäthylates im luftverdünnten Raum ohne weitgehende Zersetzung unter Abscheidung von Jod nicht wieder abspalten. Dagegen gelang die Darstellung des Jodpyrazols durch Ueberführung des Jodäthylats in das Chloräthylat und Abspaltung des Chloräthyls.

Zu diesem Zwecke wurde das unten beschriebene Chloräthylat unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen. Bei einer Temperatur von 140—150° begann die Entwicklung des Chloräthyls, indem das Manometer rasch stieg, und nachdem diese beendet, destillierte zwischen 180° und 190° unter 25—30 mm Druck ein schweres, braunes Oel über, das beim Erkalten zu einer schmutzig braunen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde durch Abpressen auf Thonplatten, Behandeln mit Natronlauge und schwefliger Säure (zur Entfernung anhängenden Jods), sowie Umkrystallisiren aus Aether gereinigt und so das reine Jodpyrazol erhalten.

0.1792 g Sbst.: 0.1430 g AgJ.

$C_{11}H_{11}N_2J$. Ber. J 42.62. Gef. J 43.08.

Dasselbe bildet schwach gelb gefärbte Krystalle, die gegen 78° schmelzen und in Aether, Alkohol sowie in concentrirter Salzsäure löslich sind.

Das Jodäthylat, $C_{11}H_{11}N_2J, C_2H_5J$, dieser Verbindung wird, wie schon angegeben, durch Erhitzen des Chlorpyrazols (10 g) mit Jodäthyl (8 g) erhalten, und zwar erhitzt man zweckmässig 4 Stunden auf 100° . Das Rohr ist nach dem Erkalten mit einem Haufwerk braungelber Krystalle erfüllt, die mit Aether abgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

0.2652 g Sbst.: 0.1376 g AgJ (J an CH_3 geb.).
 $C_{13}H_{16}N_2J_2$. Ber. J 27.97. Gef. J 28.03.

Die Verbindung bildet perlmutterglänzende, weisse Blättchen, die bei $222-223^\circ$ unter Zersetzung schmelzen.

Das entsprechende Chloräthylat, $C_{11}H_{11}N_2J, C_2H_5Cl + 4H_2O$, erhält man leicht durch Schütteln der heissen, wässrigen Lösung des Jodäthylats mit überschüssigem Chlorsilber und Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade. Es krystallisirt dann in kleinen, weissen Prismen, die krystallwasserhaltig bei 85° , wasserfrei bei 190° schmelzen.

1.0868 g Sbst.: 0.1832 g Gewichtsverlust beim 48-stündigen Erhitzen auf 60° . — 0.2026 g wasserfreie Sbst.: 0.0840 g AgCl.
 $C_{13}H_{16}N_2JCl + 4H_2O$. Ber. H_2O 16.96. Gef. H_2O 16.85.
 $C_{13}H_{16}N_2JCl$. Ber. Cl 9.80. Gef. Cl 10.16.

In gleicher Weise lässt sich auch aus dem von Michaelis und Pasternack dargestellten Jodäthylat des Phenylmonomethyljodpyrazols das entsprechende 5-Jodpyrazol rein darstellen. Auch hier wurde zuerst das Jodäthylat in das Chloräthylat übergeführt und dieses im luftverdünnten Raum destillirt¹⁾. Das so erhaltene 1-Phenyl-3-methyl-5-jodpyrazol bildete ein fast farbloses Oel, das auch in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrt.

0.2081 g Sbst.: 0.1758 g AgJ.
 $C_{10}H_9N_2J$. Ber. J 44.72. Gef. J 45.36.

Es ist nur im luftverdünnten Raum unzersetzt flüchtig.

4. 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-chlorpyrazol,



Das Chlorpyrazol wurde unter Anwendung des von Knorr aus Phenylhydrazin und Monoäthylacetessigester erhaltenen Phenylmethyl-äthylpyrazolons²⁾, entsprechend der Dimethylverbindung, dargestellt. Es bildet weisse Krystalle, schmilzt bei 40° und siedet unter 50 mm Druck bei 175° , unter Atmosphärendruck bei 285° . Die Ausbeute beträgt 80—90 pCt.

¹⁾ Frühere Versuche dieser Art ergaben es in zu geringer Menge (diese Berichte 32, 2409 [1899]).

²⁾ Diese Berichte 17, 2051 [1884].

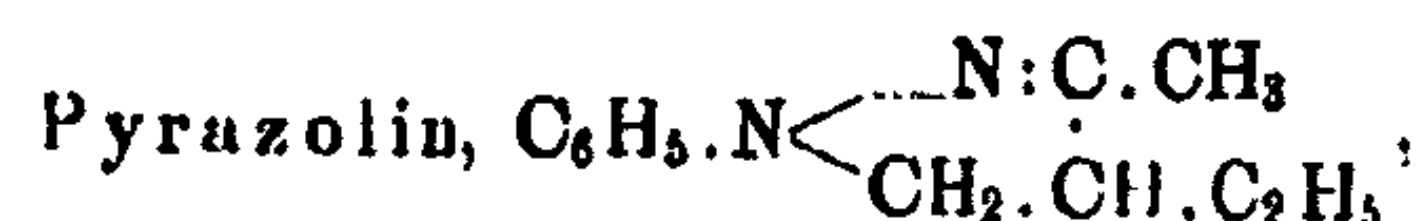
0.1640 g Sbst.: 0.8910 g CO₂, 0.0867 g H₂O. — 0.1081 g Sbst.: 11.5 ccm N (15°, 765.1 mm).

C₁₂H₁₃N₂Cl. Ber. C 65.31, H 5.90, N 12.70, Cl 16.10.

Gef. » 65.04, » 5.92, » 13.15, » 16.05.

Das Platindoppelsalz, (C₁₂H₁₃N₂Cl, HCl)₂PtCl₄ + H₂O, bildet grosse, rothe Krystalle und schmilzt bei 173°. Das Jodmethylat schmilzt bei 176°, das Brommethylat bei 197° und das Chlormethylat bei 162°. Behandelt man eines derselben mit alkoholischem Kali, so erhält man das 4-Aethylantipyrin¹⁾, das bei 68° schmolz und auch die übrigen von Knorr angegebenen Eigenschaften besass. Die Mononitroverbindung, NO₂.C₆H₄.N₂C₂CH₃.C₂H₅Cl, bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 71° und geht durch Reduction in die bei 107° schmelzende Amidoverbindung über. Die Dinitroverbindung schmilzt bei 138°. Oxydirt man das Phenylmethyläthylchlorpyrazol mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, so wird nur die Aethylgruppe oxydirt, indem das oben beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-4-carboxyl-5-chlorpyrazol, welches sich durch Oxydation des Phenyl-dimethylchlorpyrazols bildete, entsteht.

Durch Reduction des Phenylmethyläthylchlorpyrazols in alkoholischer Lösung mit Natrium und Destillation mit Wasserdampf erhält man das (noch nicht bekannte) entsprechende



als schwach gelb gefärbte, bei 294° siedende Flüssigkeit, die auch bei -10° noch nicht erstarrt.

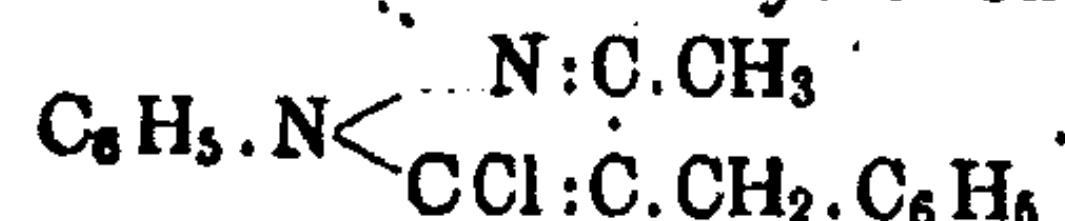
0.1485 g Sbst.: 0.4163 g CO₂, 0.1060 g H₂O.

C₁₂H₁₆N₂. Ber. C 76.42, H 8.51, N 14.99.

Gef. » 76.60, » 7.99, » 15.33.

Die Verbindung zeigt die Pyrazolinreaction sehr schön, indem sich die schwefelsaure Lösung mit chromsaurem Kalium roth färbt. Durch Eingiessen in rauchende Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser erhält man die Mononitroverbindung, C₁₂H₁₅(NO₂)N₂, die in schönen gelben Nadeln krystallisirt und bei 121° schmilzt.

5. 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-chlorpyrazol,



Das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzylpyrazolon ist von Walker²⁾ durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenylmethylpyrazolon erhalten worden. Wir stellten es durch Condensation von Benzylacetessigester

¹⁾ Cohn, Tabellarische Uebersicht der Pyrazolderivate, S. 428.

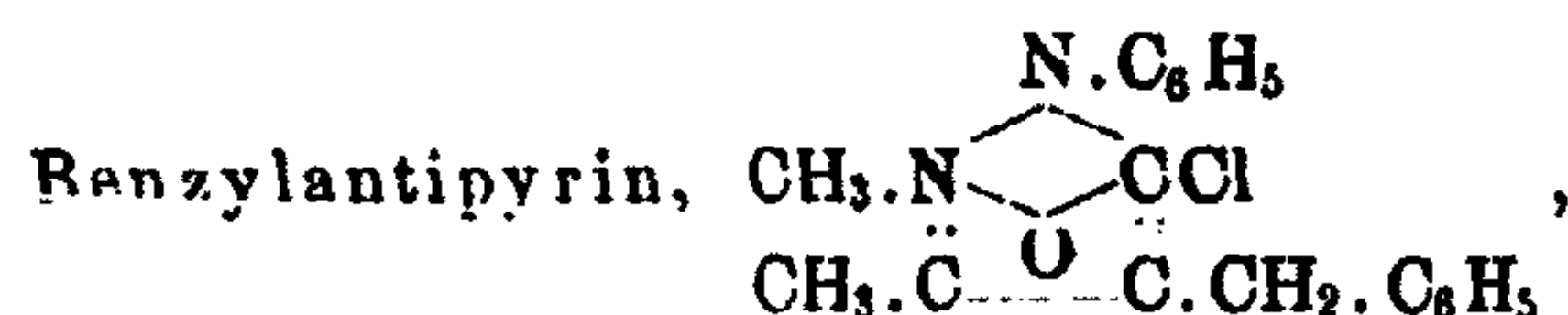
²⁾ Amer. chem. Journ. 16, 442.

mit Phenylhydrazin dar, indem das Gemisch molekularer Mengen $1\frac{1}{2}$ Stunden im Oelbad auf 140° erhitzt wurde. Durch Behandeln der erstarrten Masse mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildete es schuppenförmige Krystalle, die bei 136° schmolzen. Dieses Pyrazolon wurde durch Erhitzen mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen molekularen Menge Phosphoroxchlorid auf 130 in das entsprechende Chlorpyrazol übergeführt, das aus Petroläther in farblosen, gut ausgebildeten Prismen krystallisirte.

0.1810 g Sbst.: 0.4774 g CO_2 , 0.0984 g H_2O . — 0.1158 g Sbst.: 10.4 ccm N (20° , 750 mm). — 0.2832 g Sbst.: 0.1459 g AgCl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 72.21, H 5.30, N 9.90, Cl 12.56.
Gef. » 71.95, » 5.59, » 10.13, » 12.74.

Das Chlorpyrazol schmilzt bei 50° , löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln, sowie in concentrirter Salzsäure und ist auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destillirbar. Das Jodmethylat bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, bei 167° schmelzende Krystalle und geht durch alkoholisches Kali leicht in das



über, welches aus Wasser in Nadeln krystallisirt, die bei 70° schmelzen.

0.1240 g Sbst.: 11 ccm N (18° , 758 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.22.

Die wässrige Lösung des Benzylantipyrins zeigt mit Eisenchlorid nur schwache Rothfärbung. Leitet man in die ätherische Lösung desselben Salzsäuregas, so scheidet sich das salzsaure Salz $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ als Krystallpulver aus.

0.1914 g Sbst.: 0.0904 g AgCl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OCl}$. Ber. Cl 11.28. Gef. Cl 11.68.

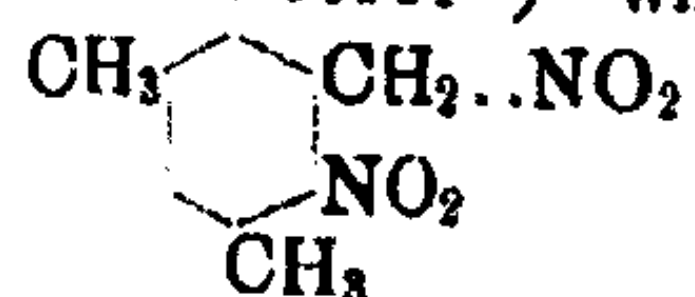
Das Salz schmilzt bei 167° und ist leicht zersetzlich. Die schwer zu erhaltende Nitroverbindung des Chlorpyrazols bildet ein gelbes, bei 128° schmelzendes Pulver und geht bei der Reduction in die bei 100° schmelzende Amidoverbindung über, welche weisse Blättchen bildet.

Rostock, März 1901.

200. Eug. Bamberger und Ed. Demuth: Studien über orthoamidirte Benzaldoxime.

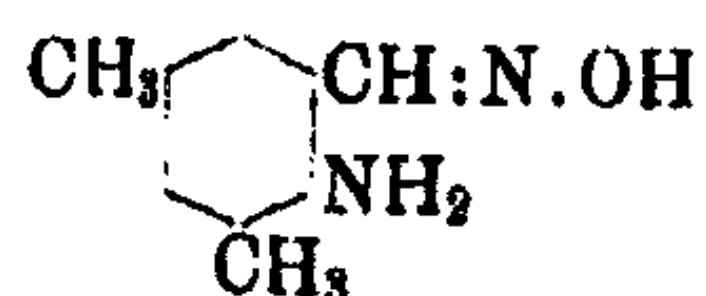
(Eingegangen am 18. April 1901.)

Nach unlängst veröffentlichten Beobachtungen von Bamberger und Weiler¹⁾ wird das aromatisch-aliphatische Dinitromesitylen

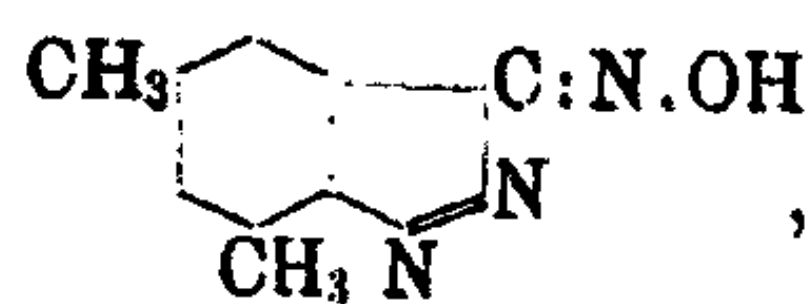


durch Schwefelammonium zu einer Säure von der

Formel $C_9H_{12}N_2O$ reducirt, welche sich bei eingehender analytischer Untersuchung als das Oxim des dimethylirten Orthoamidobenzaldehyds



herausgestellt hat. Das Diazotirungsproduct dieses Körpers ist nicht ein Diazoniumsalz, sondern eine aus Letzterem secundär entstehende cyclische Azoverbindung



von Bamberger und Weiler als Dimethyl-Indiazonoxim bezeichnet, indem das zu Grunde liegende (noch hypothetische) Ringsystem



den Namen »Indiazen« erhielt.

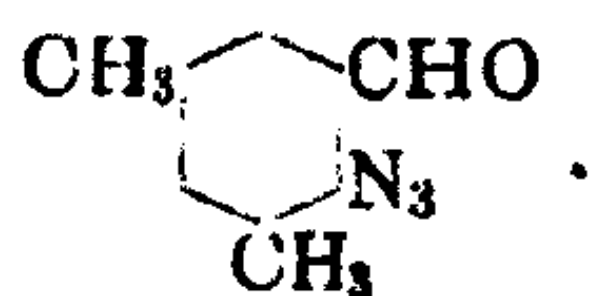
In der Charakteristik, welche das Dimethyl-Indiazonoxim von Seiten der Entdecker erfahren hat, findet sich unter Anderem die beiläufige Bemerkung, dass Aetzlauge »in sehr eigenthümlicher Weise auf dasselbe einwirkt«; sie verwandelt das gelbe, alkalilösliche Oxim in eine farblose, äusserst leicht mit Dampf flüchtige Verbindung von neutralem Charakter.

An diesem Punkte setzt unsere heutige Arbeit ein. Wir haben die Natur jenes Umwandlungsproductes aufgeklärt und damit eine eigenartige, für orthoamidirte Benzaldoxime allgemein gültige Reaction kennen gelernt.

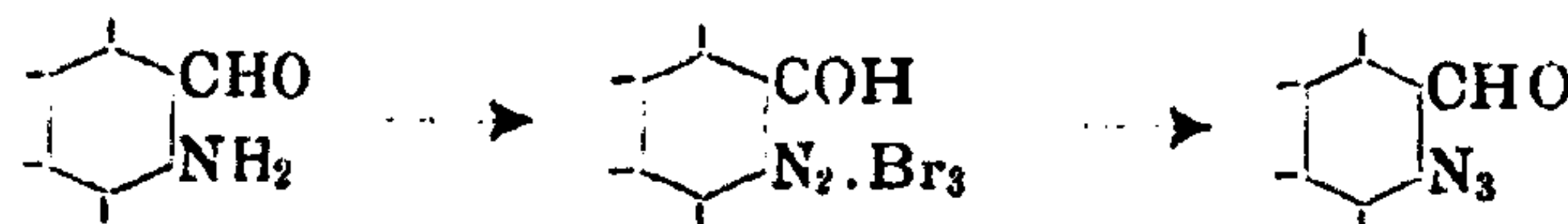
¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 58, 333. Hr. Hantzsch möge sich dort (S. 334) überzeugen, dass ich ihn citire, wo er ein Anrecht hat, citirt zu werden. B. (Vgl. diese Berichte 33, 2543 [1900]).

Jene farblosen, aus dem gelben Dimethylindiazonoxim unter der Einwirkung von Aetzlauge (wir können hinzufügen: auch von heissem Wasser) entstehenden Krystalle besitzen die gleiche procentuale Zusammensetzung wie das Oxim ($C_9H_9N_3O$), sind also das Product einer Umlagerung. Sie zeigen ausgesprochenen Aldehydcharacter: röthten fuchsinschweflige Säure, reduciren ammoniakalisches Silbernitrat, lösen sich in Bisulfitsolution, nehmen unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln ein Atom Sauerstoff auf unter Bildung einer einbasischen Säure $C_9H_9N_3O_2$ und condensiren sich in äquimolecularem Verhältniss mit Hydrazinbasen.

Auf Grund dieser wenigen Thatsachen kann man sich schon ein Bild von der Art jener Umlagerung machen; denn ein Aldehyd, der durch intramoleculare Atomverschiebung aus dimethylirtem Indiazonoxim entsteht, kann kaum etwas Anderes sein als das Orthoazidoderivat¹⁾ des Dimethylbenzaldehyds



Die Berechtigung dieser Interpretation war leicht festzustellen — freilich nicht auf directe Weise, denn die Umwandlung von Orthoamidobenzaldehyden in Orthoazidoaldehyde



und damit die einfachste Synthese unseres Umlagerungsproductes liess sich (wenigstens auf dem üblichen Wege) nicht bewerkstelligen²⁾. Der Beweis war aber indirect unschwer zu erbringen:

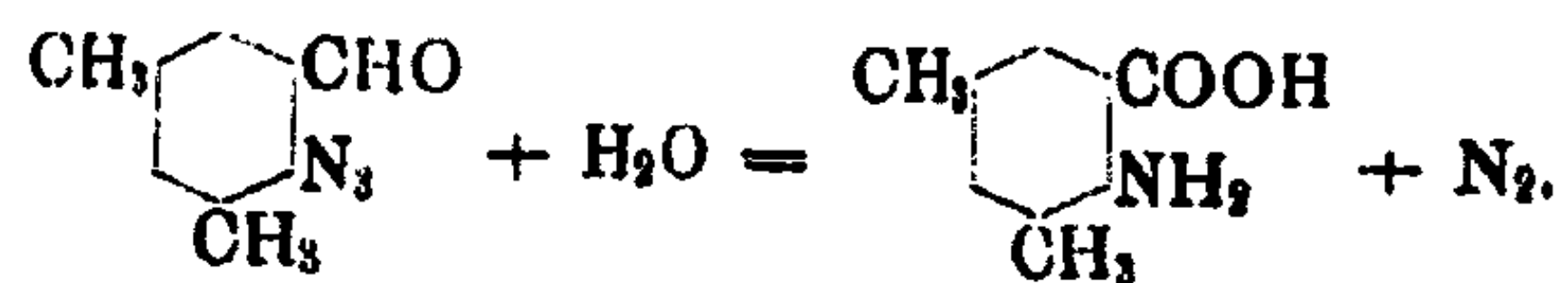
1. Das Umlagerungsproduct $C_9H_9N_3O$ verwandelt sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Entwicklung von Stickstoff in die durch Schmitz³⁾ und Jacobsen⁴⁾ bekannt gewordene Dimethyl-

¹⁾ Die Atomgruppe (N_3) wird im Beilstein'schen Handbuch als »Triazo« bezeichnet. Wir meinen aber, man sollte das von Curtius für Abkömmlinge der Stickstoffwasserstoffsäure eingeführte Nomenclaturprincip consequent durch führen und jenen Verband von drei Stickstoffatomen »Azido« nennen. Diazo benzolimid wäre beispielsweise als Azidobenzol zu bezeichnen.

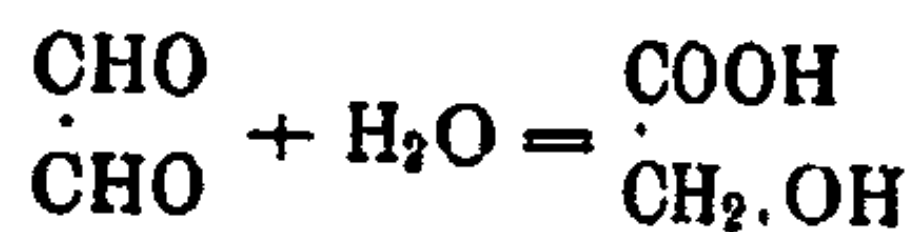
²⁾ Wir haben den Versuch allerdings nicht mit dem Dimethyl-*o*-amido-benzaldehyd angestellt, sondern uns nur bemüht, den Orthoamidobenzaldehyd selbst mittels des Diazoniumperbromids in Orthoazidobenzaldehyd zu verwandeln. Ueber das Ergebniss ist im Anhang des experimentellen Theils berichtet.

³⁾ Ann. d. Chem. 193, 160. ⁴⁾ Diese Berichte 11, 2052 [1878].

anthranilsäure; diese Reaction ist nur mit der Annahme vereinbar, dass der Träger derselben dimethylirter Orthoazidobenzaldehyd ist:

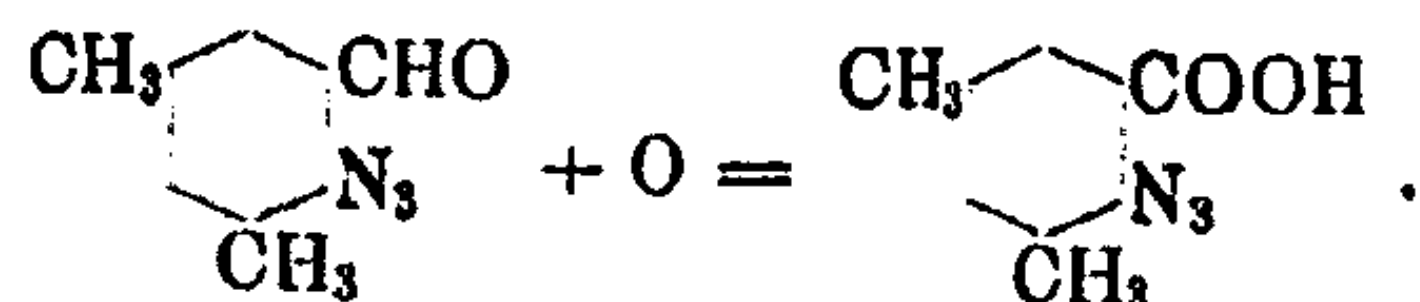


Es handelt sich um eine intramolekulare Oxydation und Reduction, welche etwa dem (ebenfalls durch Alkalien erzielbaren) Uebergang des Glyoxals in Glycolsäure



an die Seite zu stellen ist.

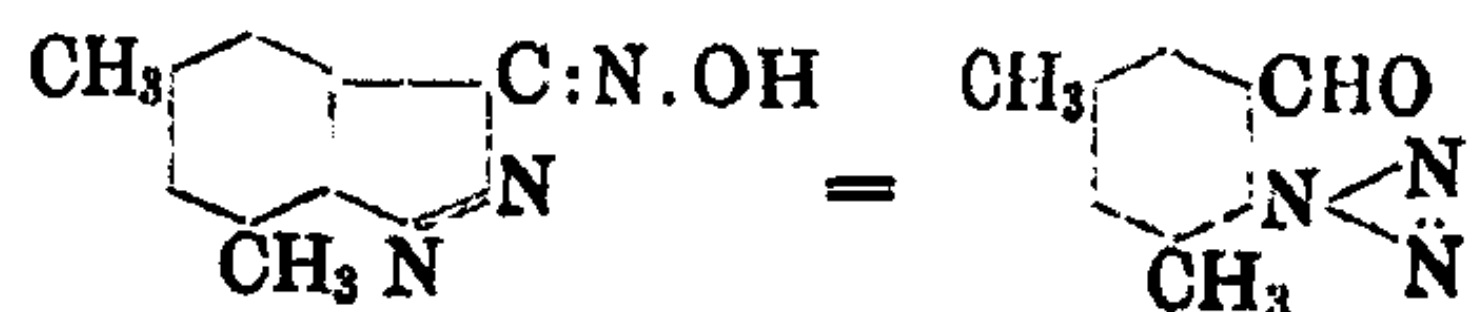
2. Aus dem Umlagerungsproduct des Dimethylorthoamidobenzaloxims, $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$, entsteht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat eine einbasische Säure $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, welche zweifellos Dimethylorthoazidobenzoësäure ist; die Oxydation entspricht daher der Gleichung:



Die Constitution dieser Säure ergibt sich aus der Synthese: man erhält sie auch aus der Dimethylanthranilsäure auf dem Umwege über das Diazoniumperbromid



Nach alledem kann über die Natur des Umlagerungsproductes $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ kein Zweifel sein. Die Atomverschiebung, welcher es seine Entstehung verdankt, ist durch die Symbole

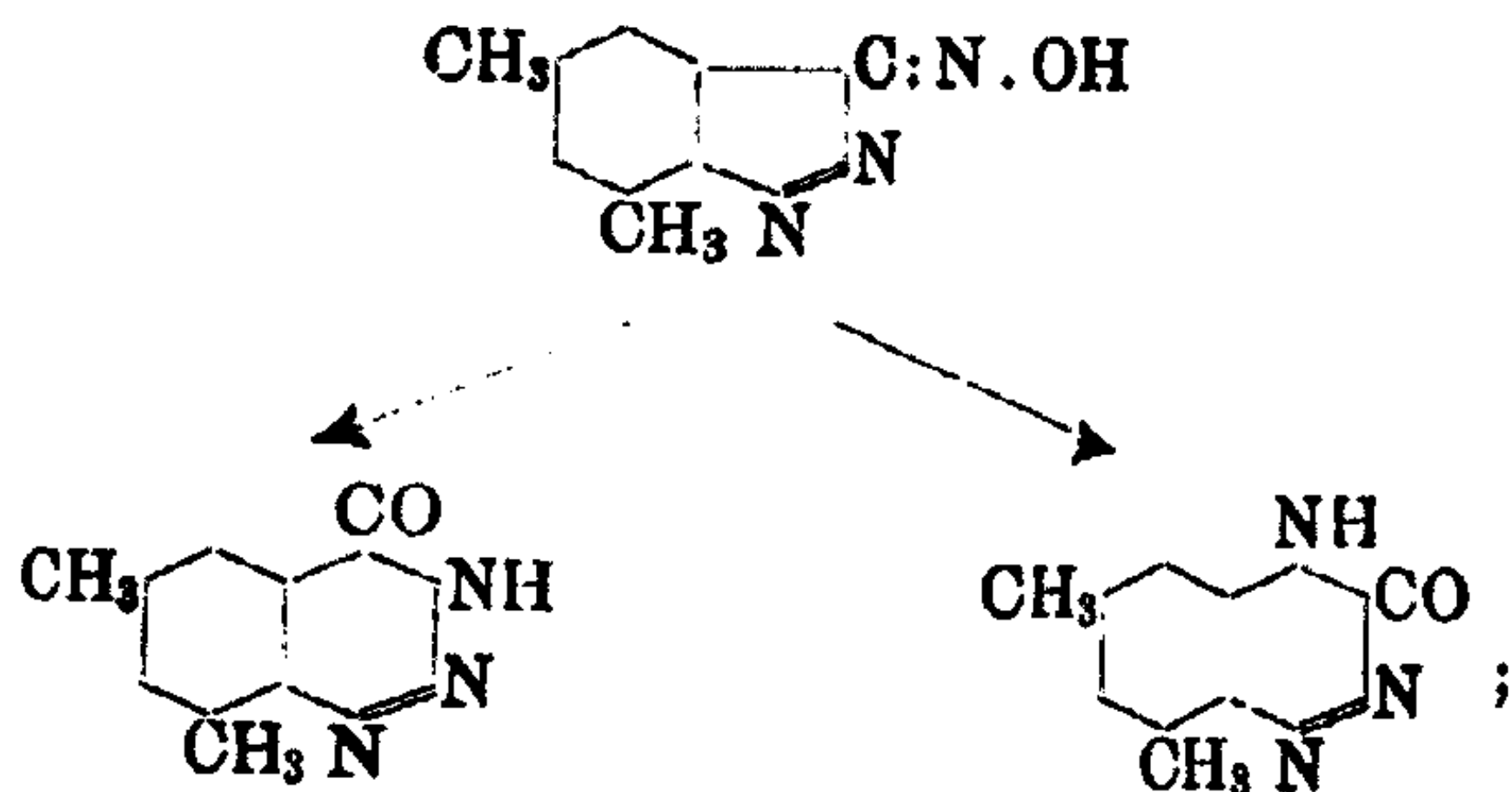


auszudrücken.

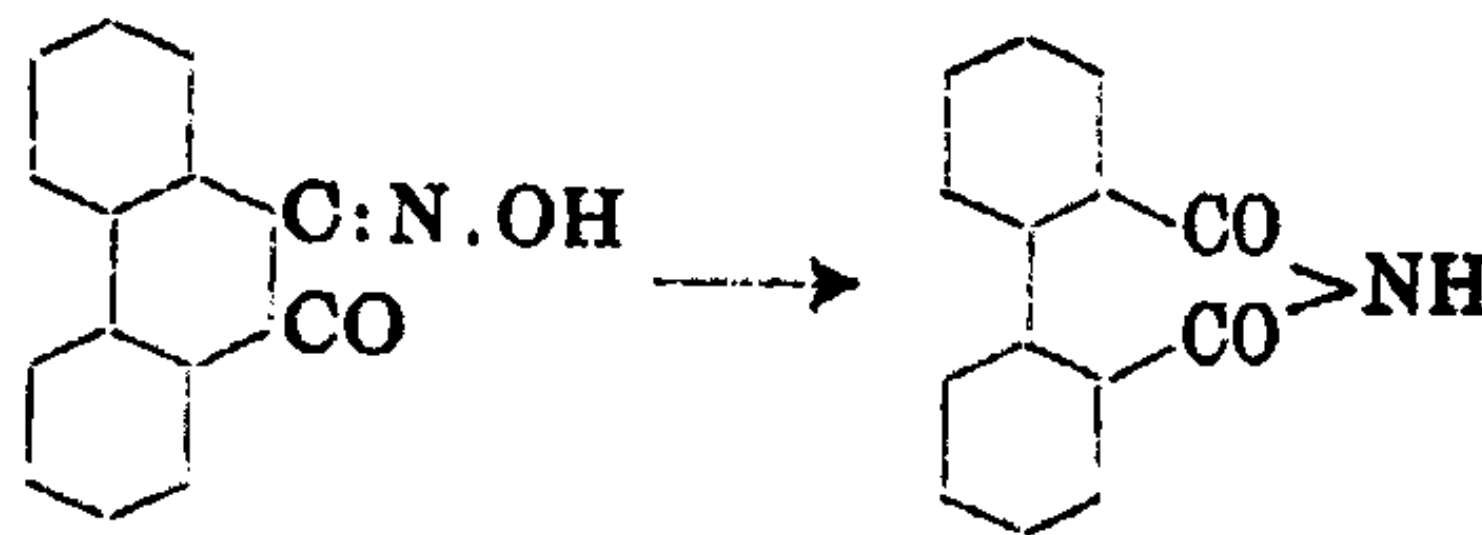
Das eine Stickstoffatom scheidet also aus dem Verband des Oximradicals — dasselbe als Aldehydgruppe zurücklassend — aus, um zur benachbarten Azogruppe hinüberzuwandern und dieselbe zum Azidoring aufzuweiten. Diese ganz eigenartige Isomerisation eines Oxims fällt nicht unter das Schema »Beckmann'scher Umlagerungen«, von welchen sie sich schon äusserlich dadurch unterscheidet, dass sie in

alkalischer Lösung stattfindet, also unter Bedingungen, unter welchen die Beckmann'sche Reaction unseres Wissens bisher nicht beobachtet wurde.

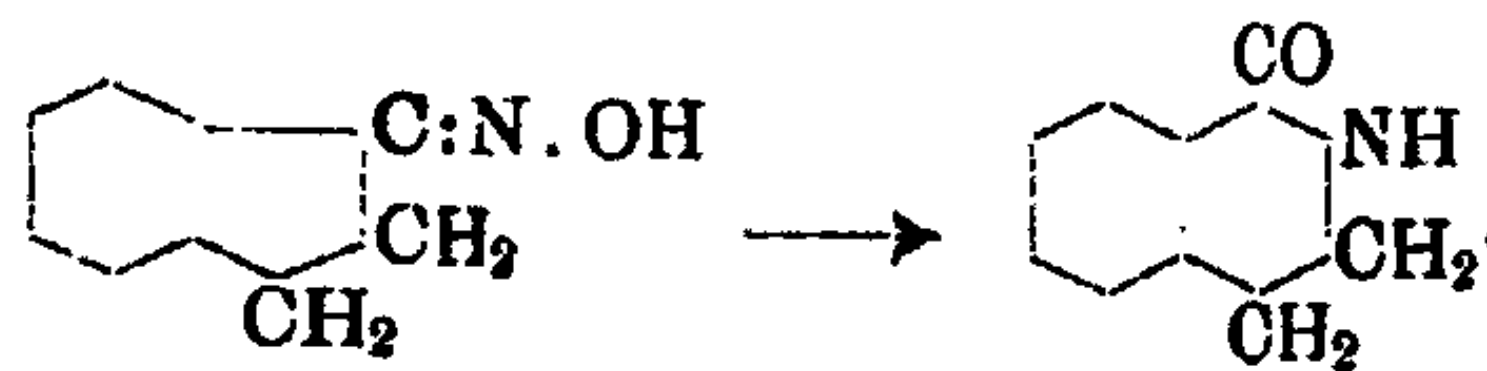
Eine Umlagerung des Dimethylindiazonoxims in Beckmann'schem Sinne würde Isomerisationsproducte ganz anderer Art, nämlich Homologe des α - oder β -Oxyphenotriazins erwarten lassen:



denn Phenanthrenchinonoxim lagert sich bekanntlich nach Beckmann um in Diphenimid¹⁾



und α -Hydrindonoxim in entsprechender Weise in Hydrocarbostyryl²⁾



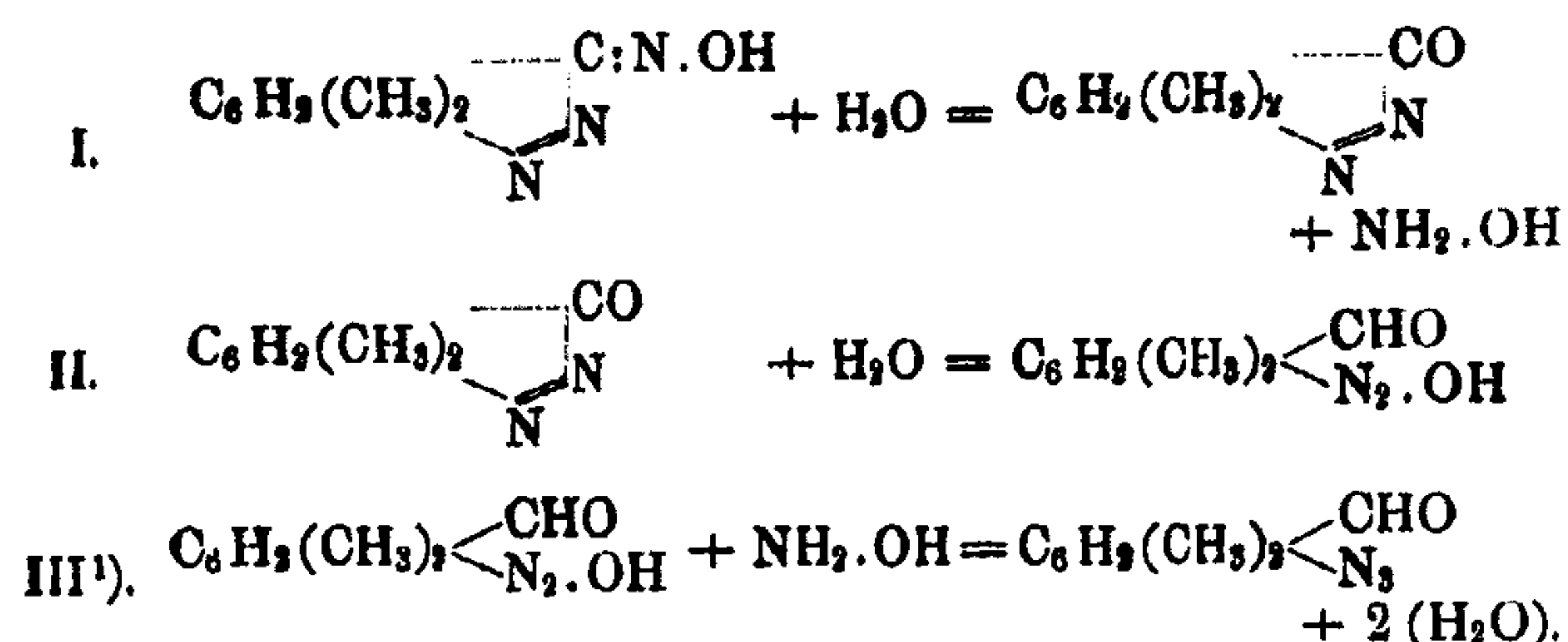
Dieser Art von Isomerisation, welche sich durch zahlreiche Beispiele der allerneuesten Litteratur³⁾ des Weiteren illustriren liesse, ist die Umlagerung des Dimethylindiazonoxims in Dimethylorthoazidobenzaldehyd — wie man sieht — nicht analog.

Man könnte die von uns beobachtete Reaction vielleicht als das Resultat einer Reihe von Theilvorgängen betrachten (deren jeder Einzelne bekannte Analogieen hätte), nämlich der folgenden:

¹⁾ Beckmann und Wegerhoff, Ann. d. Chem. 252, 1 u. ff.

²⁾ Kipping, diese Berichte 27, R. 598 [1894].

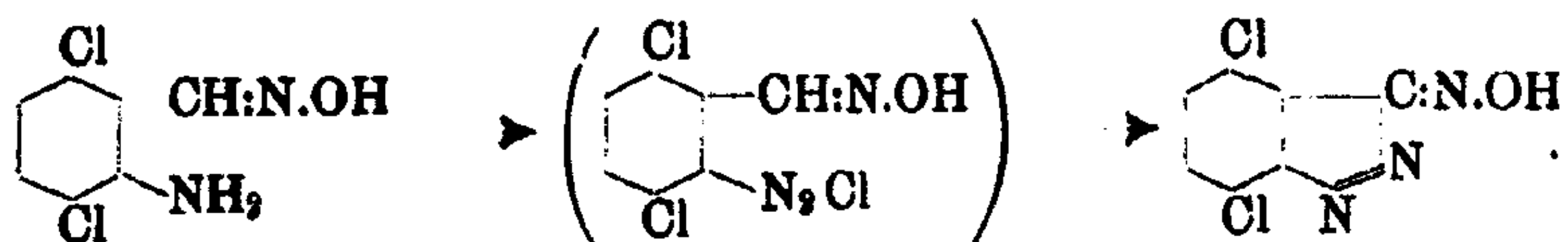
³⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 312, 171.



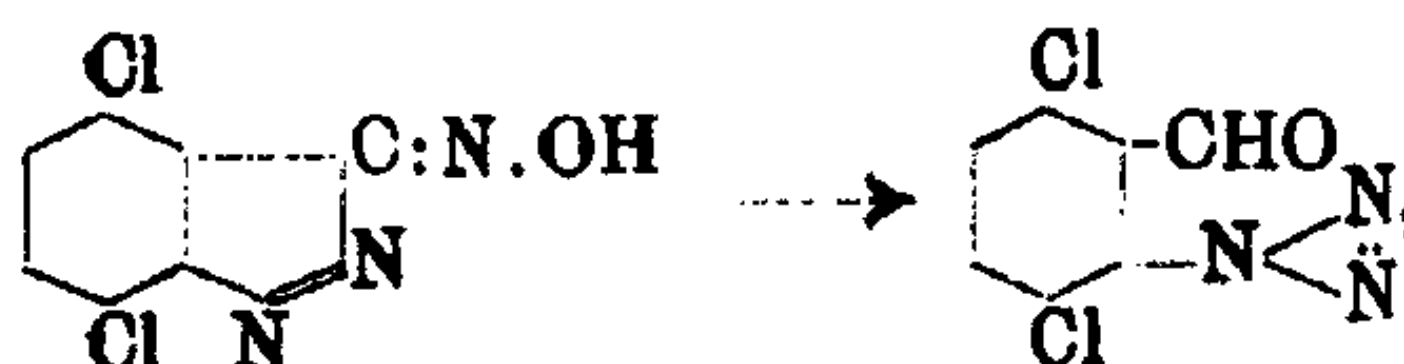
Einer solchen Auffassungsweise stehen aber wohl die äusseren Umstände im Wege, unter welchen sich — so besonders beim Dichlorindiazonoxim — die Umlagerung in den Azidoaldehyd vollzieht: man kann kaum annehmen, dass die Hydrolysen I und II bereits unter der Einwirkung siedenden Wassers im Verlauf kaum einer Minute stattfinden. Auch die Erfolglosigkeit unserer (freilich nicht lange fortgesetzten) Bemühungen, diazotirten Orthoamidobenzaldehyd mittels alkalischer Hydroxylaminlösung in Orthoazidobenzaldehyd bzw. dessen Oxim zu verwandeln, spricht gegen die in obigen Gleichungen ausgedrückte Hypothese.

Es wurde bereits angedeutet, dass die von uns bzw. Bamberger und Weiler entdeckte Reaction allen orthoamidirten Benzaloximen eigenthümlich ist.

Dichlororthoamidobenzaldehyd wird durch salpetrige Säure zum Dichlorindiazonoxim diazotirt:



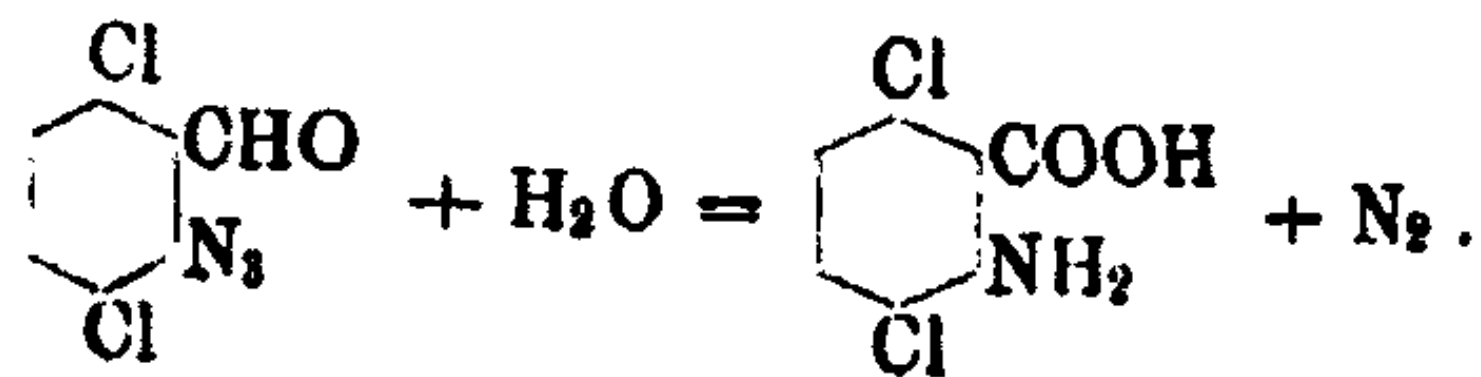
Ueberlässt man dasselbe kurze Zeit der Einwirkung kalter Natronlauge oder auch nur kochenden Wassers, so lagert es sich zu etwa 90 pCt. oder mehr in Dichlororthoazidobenzaldehyd um



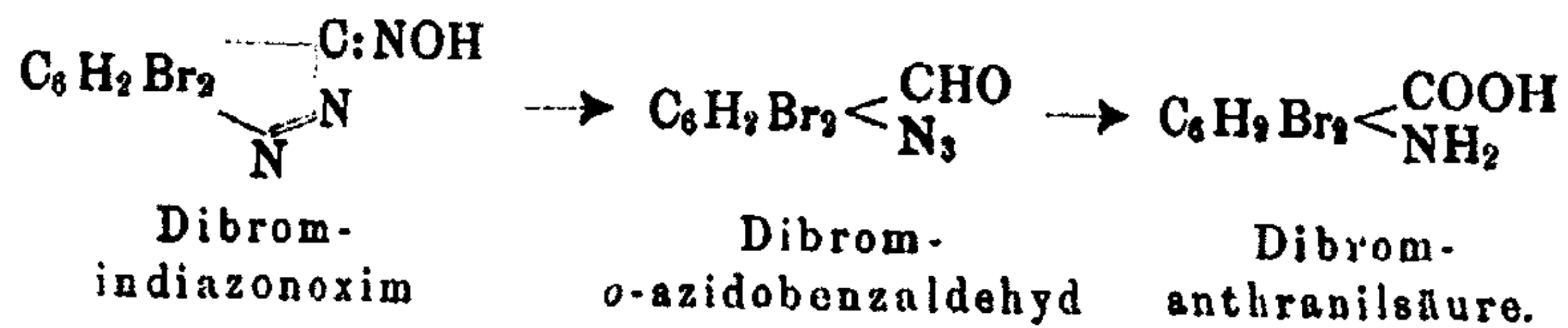
einen leicht flüchtigen, sehr charakteristisch riechenden, prächtig krystallisirenden Körper, in allen Stücken dem dimethylirten Azidoaldehyd analog — auch darin, dass er durch kochende Aetzlauge unter Stick-

¹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 96.

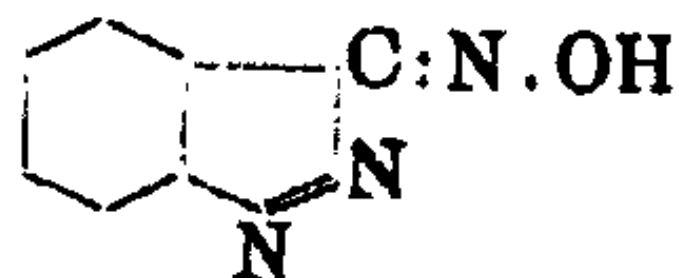
stoffentwicklung eine correlative Oxydation und Reduction erfährt, deren Resultat in diesem Fall eine paradichlorirte Anthranilsäure ist:



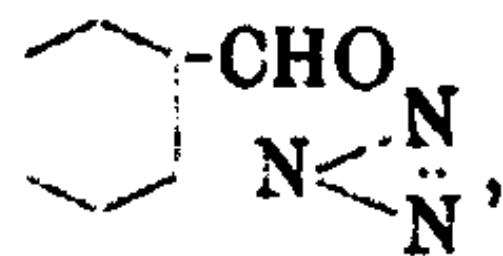
In ganz analoger Weise liess sich Dibromorthoamidobenzaldoxim $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 < \begin{array}{l} \text{CH:N.OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ successiv umwandeln in



Begreiflicher Weise wurden die einschlägigen Verhältnisse auch beim einfachsten Vertreter orthoamidirter Benzaldoxime untersucht. Das farblose Orthoamidobenzaldoxim ist in concentrirter Salzsäure zu einem prächtig krystallisirenden, gelben, in Alkalien löslichen Körper diazotirbar, der sich als Indiazonoxim

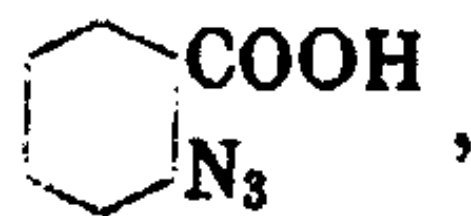


erwiesen hat. Aetzlaugen, desgleichen siedendes Wasser, lagern dasselbe äusserst leicht in Orthoazidobenzaldehyd,



um, einen wohlkrystallisirten Körper, welcher in physikalischer und chemischer Beziehung dem oben erwähnten Dimethylhomologen täuschend ähnlich ist und wie dieses charakteristische Hydrazone liefert.

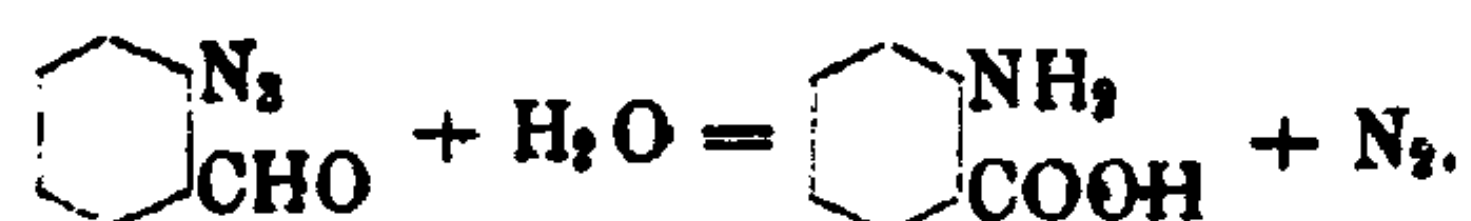
Dass das Umlagerungsproduct Orthoazidobenzaldehyd ist, dafür bürgt die Natur seines Oxydationsproductes, einer Säure $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$, welche nur Orthoazidobenzoësäure,



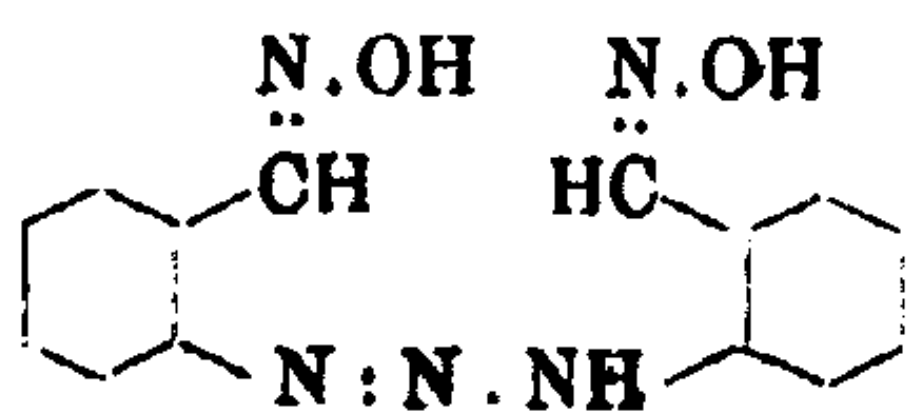
sein kann, denn sie ist synthetisch aus Anthranilsäure (über das Diazoniumperbromid) herstellbar:



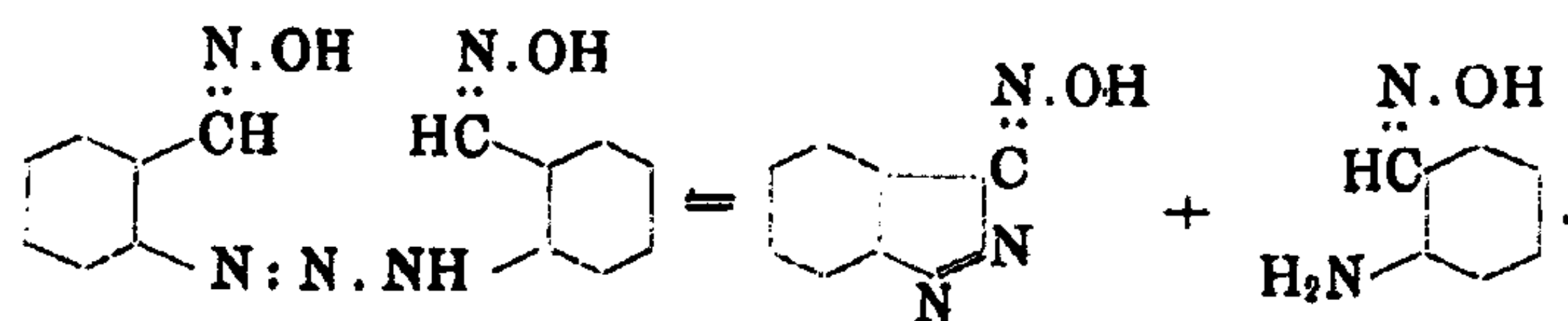
Mit Natronlauge gekocht, verwandelt sich Orthoazidobenzaldehyd unter Verlust einer Molekel Stickstoff in Anthranilsäure:



Oben wurde angedeutet, dass die Ueberführbarkeit des Orthoamidobenzaldoxime in Indiazonoxim (durch salpetrige Säure) die Anwendung einer concentrirt salzsauren Lösung zur Voraussetzung hat. Bei Benutzung verdünnterer Säure entsteht nämlich eine zwar auch gelbgefärbte, aber nicht krystallisirbare (pulvrige) Substanz, welche auf Grund ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften als ein Azoamid (Diazoamidverbindung) des Benzaldoxims



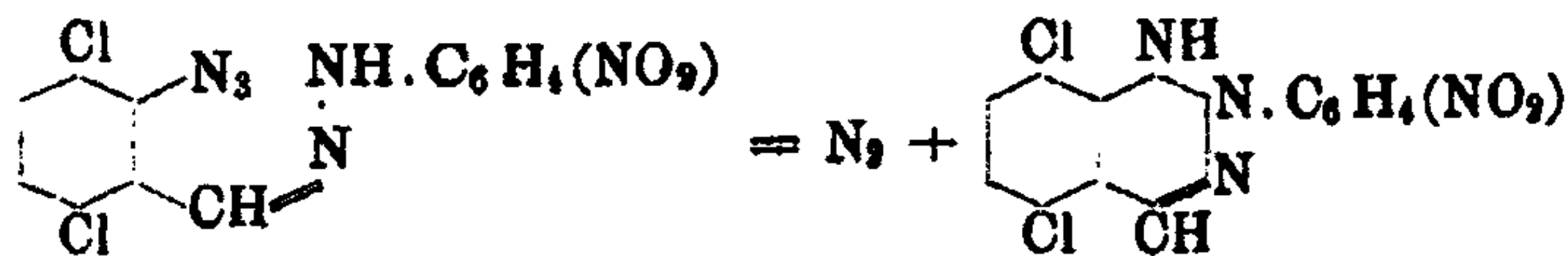
anzusprechen ist. Unter der Einwirkung von Aetzlaugen verwandelt sich auch dieser Körper in Orthoazidobenzaldehyd, dessen Entstehung vielleicht ein Zerfall in Indiazonoxim und Amidobenzaldoxim vorausgeht



Die Umlagerung der Indiazonoxime zu den äusserst charakteristischen Orthoazidoaldehyden durch Aetzlauge oder Wasser ist ein so typischer Vorgang, dass wir ihn als brauchbare Reaction zum Nachweis von Orthoamidobenzaldoximen empfehlen können: man füge zu dem in wenig Wasser suspendirten Oxim (1 mg genügt) ein bis zwei Tropfen doppelt normaler Salzsäure (wenn die Löslichkeitsverhältnisse es erfordern, auch noch etwas Eisessig), dann einen Tropfen Nitritlösung und constatire die dabei entstehende Gelbfärbung (Indiazonoxim oder auch, wie eventuell beim Amidobenzaldoxim selbst, Azoamid). Nun alkalisire man und überzeuge sich, dass das (in Folge von Salzbildung) zunächst intensiver werdende Gelb beim Erhitzen verblasst, und dass beim Abkochen mit dem Wasser ein farbloser, sehr eigenthümlich und stark riechender Körper übergeht (Orthoazidoaldehyd), welcher mit salzsaurem Paranitrophenylhydrazin rasch eine gelbe Fällung erzeugt.

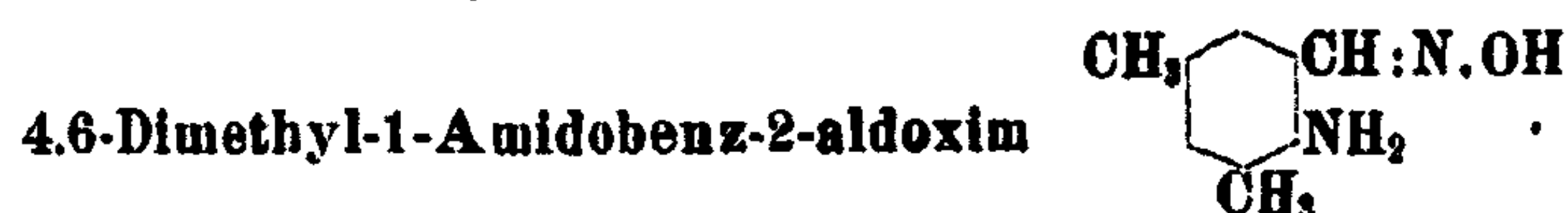
Zum Schluss noch ein — wenn auch nur vorläufiges — Wort über die Orthoazidoaldehyde, welche wir nach verschiedenen Rich-

tungen zu untersuchen gedenken. Erhitzt man das Paranitrophenylhydrazon des Dichlororthoazidobenzaldehyds, so verwandelt es sich in eine neue, in prächtigen, goldgelben Nadeln krystallisierende Substanz. Ob dieser Vorgang, wie es den Anschein hat, eine Phentriazinsynthese darstellt:



und ob er typisch ist für Orthoazidoaldehydhydrazone, muss noch festgestellt werden.

Experimenteller Theil.



Der Weg, welcher Bamberger und Weiler zur Entdeckung dieses Körpers geführt hat (Reduction des Dinitromesitylens $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NO}_2$) ist zu seiner Darstellung ungeeignet. Als solche benütze man vielmehr die Nitrierung des Mesitylenaldehyds, der durch Oxydation von Mesitylen mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten werden kann.



Eigenschaften und Herstellungsweise sind bereits von Bamberger und Weiler im Journ. für prakt. Chem. 58, 360 beschrieben. Ihr Verfahren hat den Uebelstand, dass zugleich weisse Nadeln vom Schmp. 101—102° entstehen, welche in dem nach der Dampfdestillation des flüchtigen Dimethylorthonitrobenzaldehyds hinterbleibenden Rückstand vorgefunden werden. Ihr Stickstoffgehalt:

0.1447 g Subst.: 16 ccm N (16°, 710 mm)

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.06

deutet darauf hin, dass sie Dinitromesitylenaldehyd, $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{CHO}$, sind.

Geringere Mengen dieses unerwünschten Nebenproductes entstehen, wenn man die auf 1 g Mesitylenaldehyd verwendete Menge Salpeter etwas herabmindert (von 1.2 g auf 1 g).

Auf diese Weise werden insgesamt 0.93 g reiner Nitromesitylenaldehyd vom Schmp. 102—103° erhalten.



Die Anweisungen von Bamberger und Weiler zur Reduction des Nitromesitylenaldehyds und zur Oximierung des Amidokörpers haben wir in einigen unerheblichen Punkten abgeändert und dadurch etwas bessere Ausbeuten erzielt:

0.3 g Dimethylorthonitrobenzaldehyd (nicht mehr auf ein Mal!), vertheilt in 10 ccm heissem Wasser, werden in die Lösung von 8 g Eisenvitriol in 20 ccm heissem Wasser eingegossen. Nachdem man soviel concentrirtes Ammoniak hinzugefügt hat, dass die alkalische Reaction nach dem Umschütteln bestehen bleibt, lässt man die Mischung 15 Minuten unter beständigem Umschwenken in kochendem Wasser, um sie sofort darauf der Dampfdestillation zu unterwerfen. Sobald der verdichtete Ablauf farblos ist, stellt man den Dampf ab, behandelt die Condensate zweier Portionen, so wie sie sind (d. h. das Oel sammt dem Condenswasser), mit 6 g Eisenvitriol, 30 ccm Wasser und der erforderlichen Menge Ammoniak und treibt den Kolbeninhalt, nachdem er zuvor noch 10 Minuten in siedendem Wasser verweilt hat, abermals mit Dampf über und zwar in eine Vorlage, in welcher sich bereits die zur Oximierung erforderlichen Stoffe — 0.84 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2 g Kali, je in 5 ccm Wasser gelöst — befinden. Das eintropfende gelbe Oel löst sich bei gutem Rühren unter gleichzeitiger Entfärbung sehr bald zum grössten Theil auf. Zur Vervollständigung des Processes wird die Vorlage, sobald das eintropfende Condensat kaum mehr gelb ist, entfernt und unter fortwährendem Umrühren kurze Zeit auf etwa 60° erwärmt. Man erhält eine völlig klare und farblose Lösung, welche — noch warm mit Eisessig angesäuert — das Dimethylorthoamidobenzaloxim in Form schneeweisser, seidenglänzender, keiner weiteren Reinigung bedürftiger Nadeln (Schmp. 170—171.5°) abscheidet. Ausbeute an dem bei 0° abfiltrirten Oxim, einschliesslich der geringen, durch Ausäthern des Filtrats gewinnbaren Menge, = 81 pCt. der Theorie (im Durchschnitt).

Die Ueberführung des Dimethylamidobenzaloxims in das Dimethylindiazonoxim mittels salpetriger Säure erfolgte genau nach der Vorschrift¹⁾ von Bamberger und Weiler.



Durch 0.5 g Dimethylindiazonoxim wird unmittelbar, nachdem dieselben sorgfältig mit 40 ccm einfach normaler Natronlauge verrührt

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 58, 349.

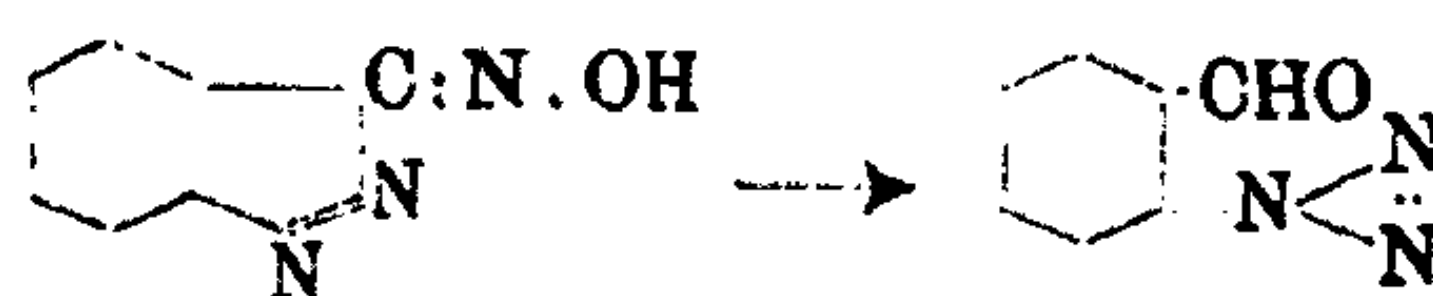
sind, ein kräftiger Dampfstrom geblasen. Der Kolbeninhalt wird milchig, entfärbt sich und in die Vorlage gehen rasch krystallinisch erstarrende Oeltröpfchen über; sobald das Destillat mit *p*-Nitrophenylhydrazin nicht mehr reagirt (s. unten), unterbricht man die Operation, und kühlt das Condensat auf 0° ab, um so noch eine weitere Menge Dimethylazidoaldehyd in Form wolkenartig aussehender Nadelhäufchen zur Abscheidung zu bringen. Der auf einem Filter gesammelte Inhalt der Vorlage wiegt — auf Thon getrocknet — 0.34 bis 0.37 g und ist fast ganz reiner Azidoaldehyd; die im wässrigen Filtrat (F) und im Kolbenrückstand (R) verbleibenden Nebenproducte werden weiter unten abgehandelt.

Dimethylorthoazidobenzaldehyd krystallisirt aus erkaltendem Petroläther in langen, seidglänzenden Nadeln vom Schmp. 33.5—34°, welche äusserst leicht mit Dampf flüchtig sind und demselben einen sehr intensiven, süsslich stechenden Geruch ertheilen; in den meisten organischen Solventien schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht, in Wasser in der Kälte recht schwer, bei Siedetemperatur schwer löslich; röthet fuchsin-schweifige Säure nach kurzem Stehen und wird von Natriumbisulfidlösung klar aufgenommen, um auf Zusatz von Soda wieder auszufallen. Seine wässrige Lösung giebt mit salzsaurem Paranitrophenylhydrazin eine gelbe Fällung (s. unten).

0.1524 g Sbst.: 0.8436 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.0902 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 724 mm).

C₉H₉N₃O. Ber. C 61.71, H 5.14, N 24.00.
Gef. » 61.49, » 5.30, » 24.07.

Die Hauptreaction



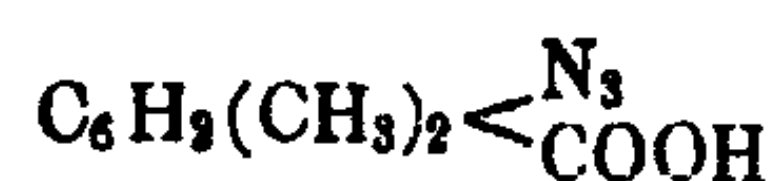
wird von einigen Nebenprocessen begleitet, deren Producte sich in F und R finden.

Ersteres giebt an Aether 0.03—0.05 g eines gelblichen Oeles ab, welches Dimethylazidobenzaldehyd und Dimethylorthoamidobenzaldehyd enthält. Durch Schütteln des Extractes mit verdünnter Salzsäure sind beide trennbar¹⁾. Der Azidokörper wurde mit Permanganat oxydirt und in Form der unten beschriebenen Dimethylazidobenzoësäure (Schmp. 156°) identificirt; der Amidoaldehyd gab, mit

¹⁾ Zum Zweck der Trennung wurden grössere Mengen angesammelt. Der Amidoaldehyd entsteht vermuthlich aus Diazoaldehyd, welcher leicht durch Hydrolyse des Indiazonoxims erzeugt werden könnte. Vergl. Journ. für prakt. Chem. 58, 338 u. 351.

Kalilauge und Hydroxylamin behandelt, das bekannte Oxim¹⁾ vom Schmp. 170—171°.

Die orangebraune, von wenig Harz abfiltrirte Lösung R lässt auf Salzsäurezusatz braune Flocken fallen, welche durch Krystallisation aus kochendem Ligroin (Thierkohle) die Form glänzender farbloser Nadeln vom constanten Schmp. 156° annehmen und sich als die unten näher beschriebene Dimethylorthoazidobenzoësäure,



erweisen.

0.0697 g Subst.: 13.7 ccm N (14.5°, 718 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 22.00. Gef. N 21.91.

Das grüngelbe Filtrat gab an Aether ein braunes Oel (O) ab, welches ganz kurze Zeit mit heisser verdünnter Salzsäure ausgezogen wurde; beim Erkalten krystallisirten farblose Nadelchen der eben erwähnten Azidosäure (Schmp. 156°). Sowohl die Mutterlauge derselben wie die wässrige, nach Entfernung des Aetherextractes O hinterbleibende Schicht wurde mit Kaliumacetat versetzt und ausgeäthert. Man erhielt einen öligen Aetherrückstand, welcher seinen Reactionen nach sehr wohl Amidomesitylensäure sein könnte. Die Menge der Nebenproducte ist gering: aus 10 g Dimethylamidobenzaloxim kaum 0.2 g Dimethylazidobenzoësäure und Spuren von Amidomesitylensäure (?); Letztere entsteht wohl durch die Einwirkung der Natronlauge auf den Azidoaldehyd (s. später).

Paranitrophenylhydrazon des Dimethylazidobenzaldehyds.

Orange gelber dicker Niederschlag, bei Zusatz der berechneten Menge einer wässrigen Lösung von salzsaurem Paranitrophenylhydrazin zur alkoholischen Lösung des Azidoaldehyds ausfallend. Man verdünnt mit Wasser und saugt das ca. 90 pCt. der theoretischen Menge betragende Hydrazon ab.

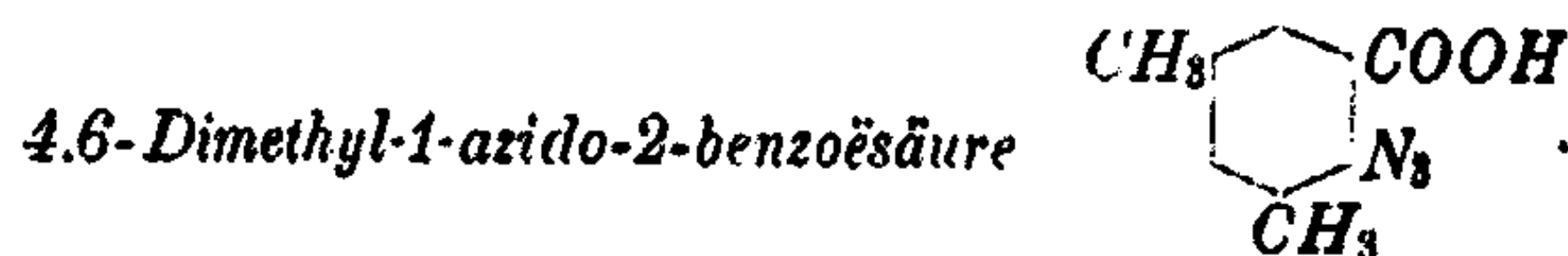
Aus langsam verdunstendem Alkohol scheiden sich bräunlich orange gefärbte, glänzende Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer ab, welche je nach der Erhitzungsart innerhalb 153.5—156.5° unter Aufschäumen schmelzen; wenige Grade unter dem Schmelzpunkt beobachtet man Uebergang der gelbbraunen Farbe in Roth. Benzol und Alkohol lösen in der Kälte ziemlich leicht, siedend erheblich leichter, Aceton schon kalt sehr leicht, Wasser, Ligroin und Petroläther fast garnicht. Die Lösungen sind gelb gefärbt.

0.1408 g Subst.: 34.8 ccm N (19°, 725.5 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2$. Ber. N 27.01. Gef. N 27.06.

¹⁾ Bamberger und Weyler, Journ. für prakt. Chem. 58, 341.

Oxydation des Dimethylorthoazidobenzaldehyds,



0.3 g in etwas Wasser suspendirter Dimethylazidobenzaldehyd (1 Mol.) wurde bei 100° tropfenweise mit einer einprocentigen Lösung von 0.18 g ($\frac{2}{3}$ Mol.) Kaliumpermanganat in der Weise versetzt, dass neue Portionen erst nach Entröthung der früheren nachfolgten. Als nach Verbrauch des Oxydationsmittels (ca. 2 Stunden) ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet wurde, nahm er noch etwa 0.1 g unveränderten Aldehyd mit fort. Die kochend vom Mangandioxyd abfiltrirte, stark eingeeengte und event. dann nochmals filtrirte Lösung schied beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure farblose krystallinische Flocken ab (0.18 g), welche mit nicht zu grossen Mengen siedenden Ligroins extrahirt und dadurch von kleinen Mengen einer in diesem Solvens sehr schwer löslichen, auf dem Filter zurückbleibenden Säure befreit wurden, deren sehr hoher Schmp. (über 280° liegend) auf eine Azidotri- oder -dicarbonsäure hinweist. Aus dem erkaltenden Ligroinextract krystallisirte die in der Ueberschrift bezeichuete Substanz in reinem Zustand aus.

Büschelförmig gruppirte, seideglänzende Nadelchen, bei 156° unter Braunwerden und Aufschäumen schmelzend, in heissem Wasser sehr schwer, in kaltem Wasser schwer löslich und daraus in verfilzten Nadeln anschliessend. Alkohol und Benzol lösen schon in der Kälte leicht, Ligroin kalt sehr schwer, kochend ziemlich leicht. Längeres Erhitzen mit Ligroin oder Wasser oder gar Mineralsäuren ist zu vermeiden, da Zersetzung eintritt. Sowohl die Säure wie ihre Lösungen färben sich am Licht allmählich gelb bis braun.

0.1449 g Sbst.: 0.3005 g CO₂, 0.065 g H₂O. — 0.1078 g Sbst.: 21.4 ccm N (16.5°, 728 mm).

C₉H₉N₃O₂. Ber. C 56.54, H 4.71, N 22.00.
Gef. » 56.56, » 4.99, » 22.06.

Synthetische Darstellung der 4.6-Dimethyl-1-azido-2-benzoësäure



0.5 g α -Amidomesitylensäure¹⁾ (Schmp. 191° corr.), in 0.75 ccm conc. Salzsäure + 2.5 ccm Wasser klar gelöst, wurden mit 0.22 g Natriumnitrit + 5 ccm Wasser diazotirt, von ganz geringen Mengen

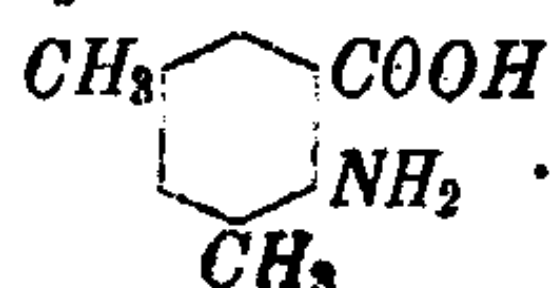
¹⁾ Schmitz, Ann. d. Chem. 193, 160. Jacobsen, diese Berichte 11, 2052 [1878]; Bamberger und Demuth, diese Berichte 34, 27 [1901].

gelblich weisser Krystallflocken¹⁾ abfiltrirt und bei 0° mit einer entsprechend gekühlten Lösung von 0.9 g Bromkalium und 1.2 g Brom in 1.4 ccm Wasser versetzt. Das als orangegelber Krystallbrei ausfallende Diazoniumperbromid löste sich, als es nach gründlichem Auswaschen portionenweise in 5 ccm eiskaltes, concentrirtes Ammoniak langsam eingetragen wurde, klar auf. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Azidosäure in voluminösen Flocken aus (0.2 g); weitere Mengen (0.1 g) können dem Filtrat durch Aether entzogen werden. Einmal aus kochendem Ligroin krystallisirt, zeigt das Reactionsproduct den constanten Schmp. von 156° und alle übrigen, oben angegebenen Eigenschaften der Dimethylorthoazidobenzoësäure.

0.1015 g Sbst.: 20.7 ccm N (24.5°, 722 mm).

$C_9H_9N_3O_2$. Ber. N 22.00. Gef. N. 21.62.

Dimethylorthoazidobenzaldehyd und Aetzlaugen: α -Amidomesitylensäure



1.5 g Dimethylazidobenzaldehyd blieben 8 Stunden lang der Einwirkung von 45 ccm siedender normaler Natronlauge ausgesetzt. Nachdem ganz geringe Mengen eines aus unverändertem Ausgangsmaterial und aus Dimethyl- α -amidobenzaldehyd²⁾ bestehenden Oeles durch Wasserdampf entfernt waren, wurde die alkalische, durch Filtration geklärte Lösung mit Eisessig schwach angesäuert und dadurch eine reichliche, fast weisse, krystallinische Fällung erzielt, welche mit dem unbedeutenden, in der Lösung verbleibenden und durch Aether extrahirbaren Antheil zusammen 1.25 g wog. Nachdem die Säure aus siedendem Benzol unter Thierkohlezusatz, dann aus kochendem Alkohol umkrystallisirt war, schmolz sie constant bei 191° (corr.) und entsprach auch sonst den Angaben der von Schmitz und

¹⁾ Glatt in Alkalien löslich, nicht mit α -Naphtholat, wohl aber mit essigsaurem α -Naphthylamin kuppelnd, daher wohl



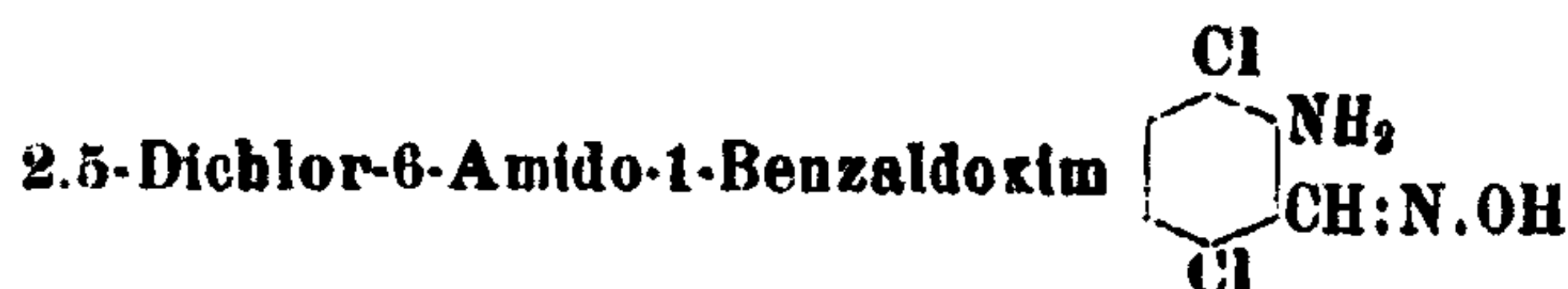
²⁾ Als Paranitrophenylhydrazon identificirt. Letzteres fällt bald in gelben Flocken aus, wenn man 0.2 g Dimethylorthoamidobenzaldehyd in wenig verdünnter Salzsäure löst und mit der erforderlichen Menge von Paranitrophenylhydrazinchlorhydrat versetzt. Wäscht man es mit Wasser aus, so geht die gelbe Farbe in Scharlachroth über (Dissociation des Salzes, daher Rückkehr der gelben Farbe beim Betupfen mit Salzsäure). Aus erkaltendem Alkohol oder Benzol (reichlich) scharlachrothe, seidglänzende Nadeln, auf Thon mit dem Spatel verrieben dunkelblauen, metallischen Oberflächenschimmer zeigend. Schmp. 223—224°.

Jacobsen¹⁾ dargestellten » α -Amidomesitylensäure«; wie diese zeigte auch sie bei directer Sonnenbeleuchtung eine prächtig blauviolette Fluorescenz. Löslichkeit:

Wasser: kalt sehr schwer, heiss ziemlich schwer. — Benzol: kochend schwer, kalt sehr schwer. — Alkohol: kochend leicht, kalt viel weniger. — Mineralsäuren: leicht; Kaliumacetat fällt reichlich. — Alkalien und Soda: leicht.

0.1523 g Sbst.: 0.3659 g CO₂, 0.0939 g H₂O. — 0.1129 g Sbst.: 9.1 ccm N (20°, 721 mm).

C₉H₁₁NO₂. Ber. C 65.45, H 6.66, N 8.48.
Gef. » 65.52, » 6.84, » 8.73.



wurde aus dem nach Gnehm's Angaben²⁾ leicht darstellbaren Dichlororthonitrobenzaldehyd vom Schmp. 137° erhalten:

Je 3 g Dichlornitrobenzaldehyd werden mit einer warmen Lösung von 30 g Eisenvitriol und unter Schütteln mit so viel concentrirtem Ammoniak versetzt, dass die Dämpfe deutlich alkalische Reaction zeigen. Nachdem die Mischung noch einige Minuten auf 90—100° erhitzt war, nahm ein Dampfstrom den Dichlororthoamidobenzaldehyd³⁾ in schwach gelblichen Massen mit fort, welche sich beim Stehen im Eisschrank durch Ausscheidung wolkenartig zusammengehäufert, gelber

¹⁾ siehe die früheren Citate.

²⁾ Diese Berichte 17, 753 [1884]. Gnehm und Bänziger, diese Berichte 29, 876 [1896]. E. Bänziger, »Zur Kenntniss des 2.5-Dichlorbenzaldehyds«, Inaug.-Diss., Zürich 1896.

³⁾ Das Paranitrophenylhydrazon des Dichlororthoamidobenzaldehyds scheidet sich aus dem Gemisch concentrirt-alkoholischer Lösungen äquimolecularer Mengen von Paranitrophenylhydrazin (0.46 g) und Dichloramidobenzaldehyd (0.57 g) auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salzsäure als pulvrig-krySTALLINISCHER, rother Niederschlag ab (0.8 g, Schmp. 293°); aus dem Filtrat durch Wasser weitere 0.8 g fällbar.

Einmal aus kochendem Pyridin + Xylol umkrystallisirt, ist das Präparat rein. Bräunlichrothe, aus Nadelchen bestehende Wäzchen, Schmp. 295° (uncorr.); vor dem Schmelzen tritt Sintern und Bräunung, nach dem Schmelzen schwache Gasentwicklung ein. Alkohol und Benzol lösen auch siedend schwer, leichter kochendes Xylol oder Camol: Pyridin löst kalt leicht, heiss sehr leicht, Amylalkohol löst kalt schwer, siedend leichter, Ligroin löst fast garnicht.

0.1398 g Sbst.: 0.2468 g CO₂, 0.043 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 31 ccm N (15°, 719 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₂Cl₂. Ber. C 48.00, H 3.08, N 17.23.
Gef. » 48.15, » 3.41, » 17.41.

Nadelchen auf insgesamt 2.3 g (Schmp. ca. 70°) vermehrten. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz der Aldehyd, wie Bänziger in seiner Dissertation angiebt, bei 84—85°.

Zum Zweck der Oximirung wurden 5 g (ganz rein) in 50 ccm warmem Alkohol gelöst und mit 3.7 g salzsaurem Hydroxylamin, in 5 ccm Wasser + 15 ccm heissem Alkohol befindlich, und dann mit soviel concentrirtem Ammoniak versetzt, dass der Geruch desselben eben deutlich hervortrat; ein Theil des Oxims krystallisirte über Nacht in farblosen Nadeln aus, der Rest schied sich beim Ansäuern mit Eisessig und Verdünnen mit Wasser ab. Ausbeute an (bei 175—176° schmelzendem, also reinem) Rohproduct 5 g.



Eine durch ganz schwaches Erwärmen hergestellte Lösung von 5g Dichlororthoamidobenzaloxim in 180ccm Eisessig + 40ccm Aether wird nach Zusatz von 5 ccm Wasser unter fleissigem Rühren auf — 5° abgekühlt und ohne Rücksichtnahme auf die breiartige Abscheidung von Oximkrystallen mit einer sehr concentrirten Lösung von 1.73 g Natriumnitrit tropfenweise derartig versetzt, dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Die schliesslich klare und orangeroth gefärbte Lösung giesst man, nachdem sie 10 Minuten bei 0° gestanden hat, in viel Eiswasser, wodurch 4.2 g ockergelbe Krystallflocken (Schmp. 130°) gefällt werden (Filtrat L₁). Kocht man dieselben kurze Zeit mit 30 ccm siedendem Alkohol (Gasentwicklung?) und filtrirt nach dem Erkalten, so bleiben von jenen 4.2 g nur noch 1.7 g zurück, aber in so reinem Zustand (Schmp. 166°), dass sie zur Darstellung des Dichlorazidobenzaldehyds direct verwendbar sind; das alkoholische Filtrat = L₂.

Um das Dichlorindiazonoxim vollends zu reinigen, wird es aus kochendem Xylol umkrystallisirt. Goldbronzefarbige, metallisch schimmernde Nadelchen, unter Aufschäumen und Bräunung bei 168.5° (corr.) schmelzend.

Löslichkeit: Wasser: kalt schwer, heiss ziemlich leicht (beim Abkühlen goldgelbe, glänzende Nadeln). Alkohol: kalt schwer, heiss viel leichter (beim Abkühlen goldgelbe, glänzende Nadeln). Benzol: kalt ziemlich schwer, heiss leicht. Xylol: kalt schwer, heiss leicht. Ligroïn: kalt sehr wenig, heiss schwer.

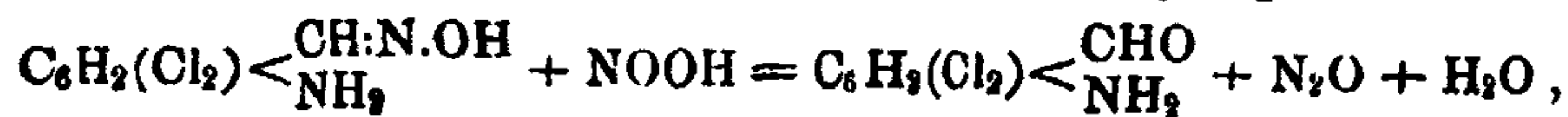
0.1812 g Sbst.: 0.2578 g CO₂, 0.0278 g H₂O. — 0.1344 g Sbst.: 24.9 ccm N (23.5°, 724 mm). — 0.1414 g Sbst.: 26.1 ccm N (25°, 723 mm).

C₇H₃N₃Cl₂O. Ber. C 38.89, H 1.39, N 19.45.

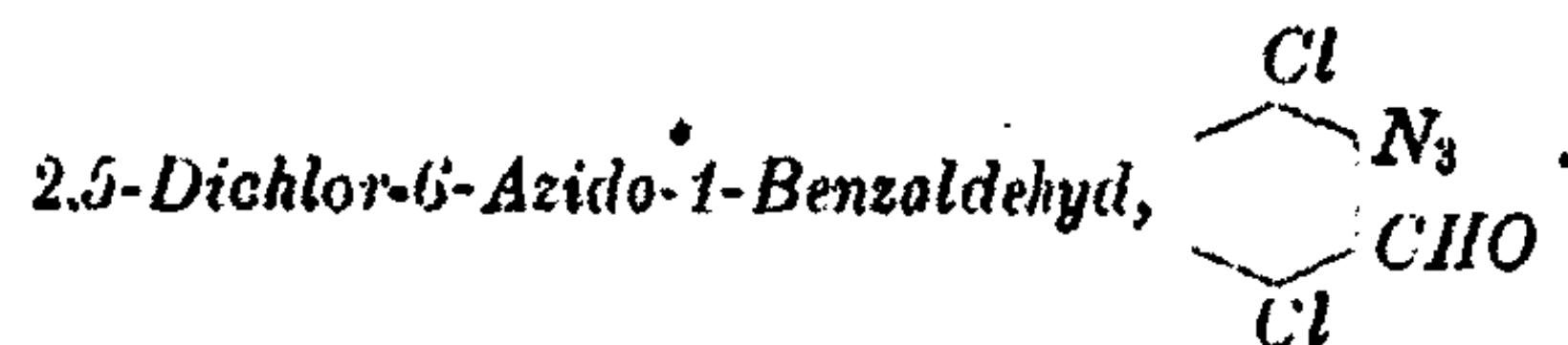
Gef. * 38.80, * 1.70, * 19.70, 19.52.

Die essigsäure Lösung färbt sich, ähnlich wie die des Dimethylindiazonoxims von Bamberger und Weiler, nach Zusatz von α -Naphthylamin, beim Erwärmen roth. Verdünnte Mineralsäuren lösen in der Kälte nicht, beim Erwärmen wirken sie zersetzend. Aetzalkalien nehmen das Dichlorindiazonoxim in der Kälte schwierig, warm leicht auf; doch trübt und entfärbt sich die gelbe Lösung sehr bald in Folge der Umlagerung in den Dichlorazidobenzaldehyd.

Neben dem Dichlorindiazonoxim entsteht bei der Diazotirung des Dichloramidobenzaloxims Dichlororthoamidobenzaldehyd¹⁾. Zur Isolirung desselben wird L_1 nach dem Neutralisiren ausgeäthert und der Rückstand des Aetherextractes (0.5 g) zusammen mit dem Verdunstungsrückstand von L_2 (2.2 g) der Dampfdestillation unterworfen. Zuerst geht noch ein wenig Azidoaldehyd vermischt mit Dichloramidobenzaldehyd, später nur noch dieser über, im Kühler zu gelben Krystallen erstarrend. Durch Filtration des zuvor auf 0° abgekühlten Condensats erhält man 1.3 g Dichlororthoamidobenzaldehyd (Schmp. $81-83^\circ$), der nach einmaligem Umkrystallisiren bei $84-85^\circ$ schmilzt, also rein ist. Seine Bildung aus dem Amidobenzaloxim und salpetriger Säure:



entspricht den bekannten Beobachtungen von Claisen und Manasse²⁾ über die Wechselwirkung zwischen Isonitrosokörpern und salpetriger Säure.



Wenn man das Dichlorindiazonoxim (0.4 g) mit Wasser (10 ccm) und 60-procentigem Kali (1.5 ccm) verrührt, so löst es sich zu einer trüben, rothbraunen Flüssigkeit auf, welche sofort die Anwesenheit des dabei entstehenden Azidoaldehyds durch den höchst charakteristischen Geruch verräth. Treibt man nach etwa 18-stündigem Stehen einen kräftigen Dampfstrom durch die Lösung, so nimmt er das Umlagerungsproduct in weissen Krystallen mit sich; nebenher entstehen ganz geringe Mengen Dichloramidobenzaldehyd.

Zweckmässiger benutzt man als umlagerndes Agens kochendes destillirtes Wasser; die gelbe Lösung, welche beim Eintragen des Dichlorindiazonoxims in dieses entsteht, entfärbt sich nach wenigen Augenblicken, wird milchig und enthält nun an Stelle des Oxims den Azidoaldehyd. Als durch eine wässrige Suspension von 0.3 g

¹⁾ und andere Körper, deren Menge zur Untersuchung nicht ausreichte.

²⁾ Diese Berichte 21, 2176 [1888] und 22, 530 [1889]. Vgl. auch Ann. d. Chem. 274, 71.

Dichlorindiazouoxim ein Dampfstrom gesendet wurde, entführte er 0.27 g krystallisirten, ganz farblosen Dichlororthoazidobenzaldehyd, welcher — aus dem auf 0° gekühlten Condensat abfiltrirt — direct bei 84° schmolz, während der Schmelzpunkt des ganz reinen Präparats bei 86—86.3° (corr.) liegt.

Aus erkaltendem Petroläther lange, seidenglänzende, weisse Nadeln, leicht mit Dampf flüchtig und demselben einen intensiven, süsslich stechenden Geruch (*Orthoazidoaldehyd-Geruch) ertheilend; in Wasser bei Siedetemperatur schwer, in der Kälte sehr schwer löslich und daraus in wolkenartig angehäuften Nadeln krystallisirend. Alkohol löst in der Hitze sehr leicht, kalt viel schwerer, Benzol schon in der Kälte leicht. Bisulfidlösung nimmt die Krystalle auf und scheidet sie auf Zusatz von Soda wieder ab.

0.1754 g Sbst.: 0.2502 g CO₂, 0.0268 g H₂O. — 0.182 g Sbst.: 24 ccm N (22°, 722 mm). — 0.114 g Sbst.: 20.9 ccm N (22°, 722 mm). — 0.1395 g Sbst.: 0.1839 g AgCl. — 0.24 g Sbst.: 0.3182 g AgCl.

Eine weitere Chlorbestimmung wurde in der Weise nach Carius ausgeführt, dass die Menge des unverbrauchten Silbernitrats durch Titration mit Rhodankalium festgestellt wurde; Näheres darüber in der Dissertation von Ed. Demuth¹⁾ S. 83. Resultat: 32.9 pCt. statt 32.87 pCt. Chlor.

C₇H₂N₃Cl₂O. Ber. C 88.89, H 1.39, N 19.45, Cl 32.87.
Gef. » 38.90, » 1.69, » 19.51, 19.67, » 32.61, 32.8, 32.9.

Dichlorazidobenzaldehyd-Paranitrophenylhydrazon.

Möglichst concentrirte, alkoholische Lösungen vom Azidoaldehyd (0.43 g) und Paranitrophenylhydrazin (0.31 g) werden gemischt und mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt; es entsteht ein orangegelber Krystallbrei, welcher nach zwei Stunden abgesaugt 0.4 g wiegt und ohne Weiteres rein ist; dem Filtrat können, durch Wasser ausfällbar, weitere 0.2 g entnommen werden.

Aus erkaltendem Alkohol orangegelbe, flockige Nadelchen, sich etwa gegen 155° unter Aufblühen zu einer bräunlichen Masse zersetzend, welche sich bei 233—234° (corr.) zu einer rothbraunen Schmelze verflüssigt. Alkohol löst kalt schwer, heiss leichter; Xylol löst kalt ziemlich schwer, kochend leicht (mit weingelber Farbe), Pyridin löst leicht; ein Tropfen des Letzteren wird von den Krystallen des Hydrazons aufgesaugt, indem die Farbe derselben in Schwefelgelb umschlägt (Additionsproduct?). Wasser und Ligroin nehmen fast nichts auf. In verdünnter Natronlauge ist es kaum löslich, auf Alkoholzusatz tritt tiefe Violettfärbung ein, beim Verdünnen mit Wasser wieder Umschlag in Orange (Hydrolyse des Salzes).

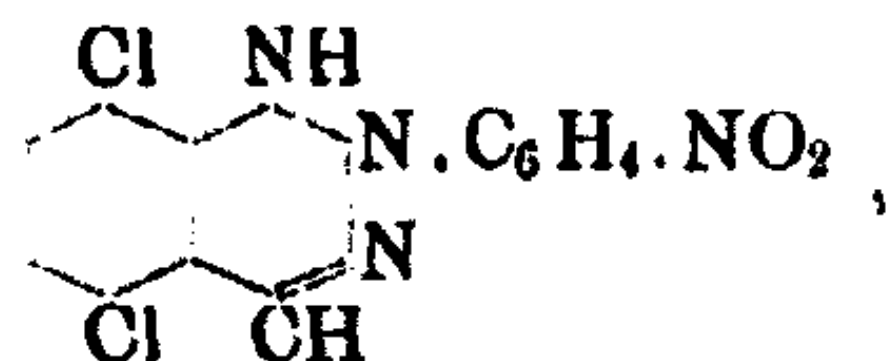
¹⁾ Reichenberg-Zürich 1899.

0.1201 g Sbst.: 0.1955 g CO₂, 0.026 g H₂O. — 0.1172 g Sbst.: 25.9 ccm N (18.5°, 717 mm).

C₁₃H₈N₆Cl₂O₂. Ber. C 44.44, H 2.28, N 23.93.

Gef. „ 44.39, „ 2.40, „ 23.95.

Erhitzt man das in Glycerin suspendirte (weniger gut das trockne) Hydrazon allmählich auf 170° und belässt es einige Zeit auf dieser Temperatur, so zersetzt es sich unter Stickstoffentwicklung, und man erhält eine orangegelbe, bei ganz geringer Abkühlung zu einem Krystallbrei erstarrende, klare Flüssigkeit. Wenn man nun soviel Alkohol in der Hitze hinzufügt, dass Alles in Lösung geht, so scheiden sich bei langsamem Erkalten lange, seidenglänzende, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 233—234° ab, deren Menge durch Zusatz von Wasser zum Filtrat noch zu vermehren ist. Durch Krystallisation aus siedendem Benzol steigt der Schmelzpunkt auf die constant bleibende Höhe von 234—235° (corr.). Ob dieses Umwandlungsproduct des *p*-Nitrophenylhydrazons ein Phentriazinderivat ist,

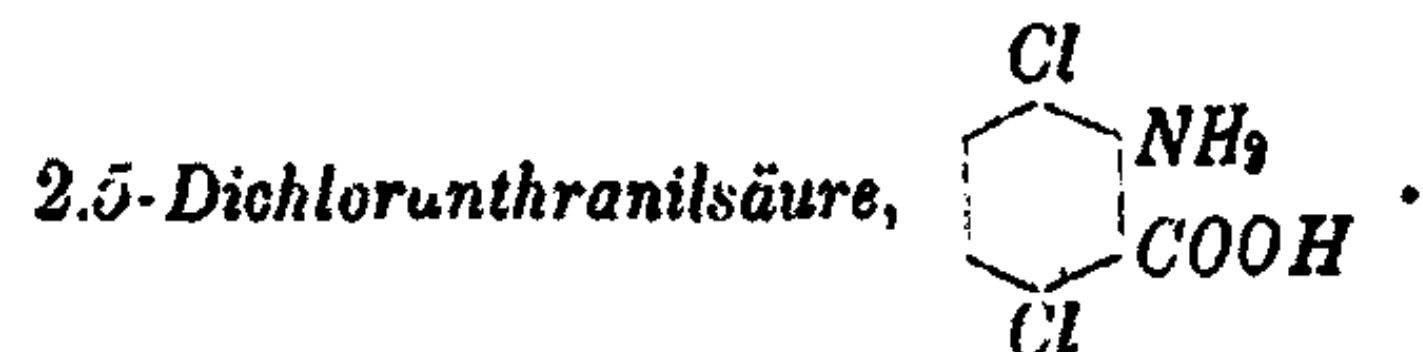


was das Resultat der Stickstoffbestimmung:

C₁₃H₈N₄Cl₂O₂. Ber. N 17.33. Gef. N 17.71,

als möglich erscheinen lässt, muss noch festgestellt werden.

2.5-Dichlor-6-Azido-1-Benzaldehyd und Aetzlaugen.



0.9 g Dichlorazidobenzaldehyd wurden 8 Stdn. der Einwirkung von 20 ccm kochender normaler Natronlauge überlassen und dann mit Dampf destillirt; die übergehenden Oeltröpfchen werden weitere 7 Stdn. mit Lauge gekocht und abermals mit Dampf behandelt. Das nun noch Uebergehende (0.03 g) scheint den Reactionen nach Dichloramidobenzaldehyd (und vielleicht auch Dichloramidobenzylalkohol?) zu enthalten. Die rückständige, von braunen (wegen Substanzmangel nicht näher untersuchten) Flocken durchsetzte Lösung wurde, nachdem sie zur Entfernung von Spuren nichtsaurer Beimengungen durch Ausäthern befreit war, auf dem Wasserbade eingeengt, nochmals filtrirt und nach dem Abkühlen schwach mit Salzsäure angesäuert. Der dadurch ausgefällte Krystallbrei (0.45 g, Schmp. 148°), dem sich durch Ausäthern des Filtrats weitere 0.15 g hinzugesellen lassen, wird aus kochendem Wasser (Thierkohle) umkrystallisirt.

Weisse, seidenglänzende, bei 154.5—155°(corr.) schmelzende Nadeln, deren alkoholische oder Glycerin-Lösung auch bei directer Sonnenbeleuchtung nicht fluorescirt. Wasser löst kalt ziemlich schwer, kochend leicht, Alkohol löst sehr leicht, Benzol löst kalt mässig, siedend leicht, Ligroin löst schwer in der Kälte, etwas leichter in der Hitze. Die Säure giebt, in verdünnter Salzsäure suspendirt und mit Nitrit versetzt, eine Diazoniumlösung.

0.1429 g Sbst.: 0.2125 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1780 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 731 mm).

C₇H₅NCl₂O₂. Ber. C 40.77, H 2.42, N 6.80.
Gef. » 40.55, » 2.75, » 7.00.

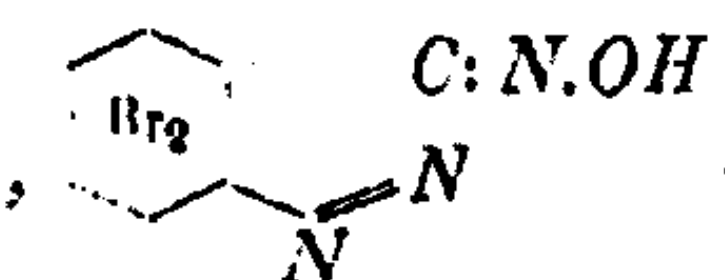
Dibrom-Orthoamidobenzaldoxim, 

Die Lösung von 1 g (1 Mol.) Dibromorthoamidobenzaldehyd (Darstellung s. im Anhang) in 50 ccm warmem Alkohol wird mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 0.5 g Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) und soviel starkem Ammoniak versetzt, dass der Geruch des Letzteren scharf hervortritt. Nachdem die Mischung mehrere Stunden bei etwa 90° in einem bedeckten Gefäss gestanden hat, ist die anfänglich gelbe Farbe verblasst, und beim Abkühlen krystallisiren 0.8 g des in der Ueberschrift bezeichneten Oxims in reinem Zustand aus. Das Filtrat liefert beim Verdünnen mit Wasser weitere 0.23 g, aus welchen durch Alkoholkrystallisation noch 0.14 g reines Oxim zu erhalten sind.

Farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 189° (corr.). Wasser löst fast garnicht, Alkohol löst kochend leicht, kalt mässig, Ligroin löst siedend recht leicht, kalt viel weniger, Benzol löst kalt wenig, heiss viel reichlicher.

0.3171 g Sbst.: 11.4 ccm N (16.5°, 716 mm).

C₇H₅Br₂N₂O. Ber. N 9.52. Gef. N 9.35.

Dibromindiazonoxim, 

Die Lösung von 1 g (1 Mol.) des Vorigen in 60 ccm warmem Eisessig wird mit wenig Wasser und nach dem Abkühlen auf 0° mit der concentrirten Lösung von 0.25 g (1 Mol.) Natriumnitrit versetzt. Etwas zuvor auskrystallisirtes Aldoxim löst sich während der (bei 0° durchzuführenden) Diazotirung wieder auf; zum Schluss hat man eine orangegelbe, klare Flüssigkeit, aus welcher sich beim Reiben der Gefässwand ein gelbes Krystallpulver auszuscheiden beginnt. Nach viertelstündigem Stehen wird mit Eiswasser verdünnt und abgesaugt.

(Das gelbe Filtrat liefert, nach dem Alkalisiren der Dampfdestillation unterworfen, wenig unreinen Dibromazidobenzaldehyd, s. unten.)

Der Filterinhalt — 0.9 g fast reines Dibromindiazonoxim — wird zum Zwecke der Analyse mit wenig Holzgeist ausgekocht, nach dem Erkalten filtrirt und nun aus Benzol umkrystallisirt.

Goldgelbe, seidenglänzende Nadeln, welche bei etwa 178° unter Bräunung zu sintern beginnen und bei 182° (corr.) unter ziemlich lautem Knall detoniren; das Schmelzröhrchen ist mit Russ überzogen.

Wasser löst kalt fast garnicht, beim Kochen lagert es das Oxim in den Azidoaldehyd um (milchige Emulsion). Aethyl- und Methyl-Alkohol nehmen es kalt schwer, siedend etwas leichter, Aceton löst auch in der Hitze schwer, Xylol löst kalt ziemlich leicht, kochend sehr leicht (Zersetzung?) auf.

α-Naphtylamin färbt die essigsäure Lösung erst beim Erwärmen roth, beim Abkühlen wird die Farbe intensiver.

Aetzlaugen nehmen das Oxim in der Kälte sehr schwierig, viel leichter in der Wärme mit orangegelber Farbe auf; doch verwandelt sich die klare Lösung sehr rasch unter gleichzeitiger Entfärbung in eine Emulsion infolge der Umlagerung des Dibromindiazonoxims in den Dibromorthoazidobenzaldehyd; eigenthümlich ist die Plötzlichkeit, mit welcher diese Emulsionsbildung in der klaren Flüssigkeit eintritt.

0.1588 g Sbst.: 20 ccm N (17°, 715 mm.)

$C_7H_3Br_2N_3O$. Ber. N 13.77. Gef. N 13.71.

Dibromorthoazidobenzaldehyd, 

Lässt sich aus dem Dibromindiazonoxim durch Behandlung mit kochendem Wasser herstellen; zweckmässiger benutzt man aber zur Umlagerung Aetzlaugen und zwar in folgender Weise:

Das aus 0.5 g Dibromamidobenzaloxim in oben angegebener Weise bereitete Indiazonoxim wird noch filterfeucht in 50 ccm Wasser suspendirt und mit 0.6 ccm Kalilösung (1 : 3 H₂O) versetzt. Leitet man in diese Suspension einen Dampfstrom bis fast zum beginnenden Sieden, so erhält man zunächst eine orangegelbe Lösung des Dibromindiazonoximsalzes, welche sich indess sehr schnell entfärbt und milchig wird. Man kühlt nun rasch mit Wasser ab und erzielt auf diese Weise eine Abscheidung feiner, weisser, seidenglänzender Nadelchen (0.41 g) von unreinem, bei etwa 60° schmelzendem Azidoaldehyd. Beim Einengen seiner, mit etwas Thierkohle entfärbten, heissen, petrolätherischen Lösung krystallisirt er in glänzenden, farblosen Prismen; in der Mutterlauge befindet sich Dibromorthoamidobenzaldehyd.

Schmp. 75.5—76° (corr.); gegen 100° beginnt Gasentwicklung. Mit Dampf ziemlich leicht flüchtig und demselben den charakteristi-

ichen Orthozidoaldehydgeruch ertheilend. Wasser löst in der Kälte äusserst wenig, siedend schwer (beim Erkalten wolkenartig angehäuften Nadelchen); Alkohol löst kalt mässig, kochend sehr leicht, Benzol löst schon kalt sehr leicht, Petroläther löst kalt sehr wenig, heiss viel reichlicher.

0.2066 g Sbst.: 0.2098 g CO₂, 0.0205 g H₂O. — 0.1581 g Sbst.: 19.6 ccm N (15.5°, 729.5 mm). — 0.1601 g Sbst.: 0.1968 g AgBr.

C₇H₃N₂Br₂O. Ber. C 27.54, H 0.98, Br 52.46, N 13.77.

Gef. » 27.69, » 1.10, » 52.87, » 13.87.



0.95 g Dibromorthoazidobenzaldehyd — wir mussten aus Substanzmangel die aus den Mutterlaugen stammenden, nicht ganz reinen Parthien verwenden — wurden 12 Stdn. lang mit 30 ccm Kalilauge (1:3) unter Rückfluss gekocht, dann durch einen Dampfstrom von 0.3 g eines gelben, unscharf unter 100° schmelzenden, hauptsächlich aus Dibromorthoamidobenzaldehyd bestehenden Körpers befreit, von 0.1 g braunem Harz abfiltrirt und auf dem Wasserbade etwas eingeengt. Beim Erkalten schieden sich prächtig perlmutterglänzende Blättchen von dibromanthranilsäurem Kalium aus, leicht in Wasser löslich und durch Lauge in hübsch krystallisirter Form wieder fällbar. Das Salz erscheint aus verdünnter, heisser Kalilauge beim Erkalten in weissen, borsaureähnlichen Schüppchen. Die aus der wässrigen Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Dibromanthranilsäure wurde aus kochendem, verdünntem Alkohol (Thierkohle) umkrystallisirt:

Weisse, seidenglänzende Nadeln, bei 235–236° (corr., Bad auf 200° vorgeheizt) unter Gasentwicklung schmelzend. Löslichkeit:

Wasser: kochend sehr schwer, kalt äusserst schwer. Alkohol: kalt leicht, heiss sehr leicht. Xylol: kalt schwer, heiss sehr leicht. Ligroin: heiss sehr schwer, kalt fast garnicht. Die Säure ist diazotirbar.

0.1998 g Sbst.: 9 ccm N (17.5°, 713 mm).

C₇H₃Br₂NO₂ Ber. N 4.74. Gef. N 4.88.

Wir verfügten gerade über soviel Substanz, um diese eine Analyse ausführen zu können.



Da wir bei der Reduction des Orthonitro- zum Orthoamido-Benzaldehyd etwas bessere Ausbeuten erzielt haben als unsere Vorgänger¹⁾, so theilen wir unsere Versuchsanordnung mit:

¹⁾ Friedländer, diese Berichte 15, 2572 [1882]; Friedländer und Göhring, diese Berichte 17, 456 [1884]; Friedländer und Eliasberg, diese Berichte 25, 1752 [1892].

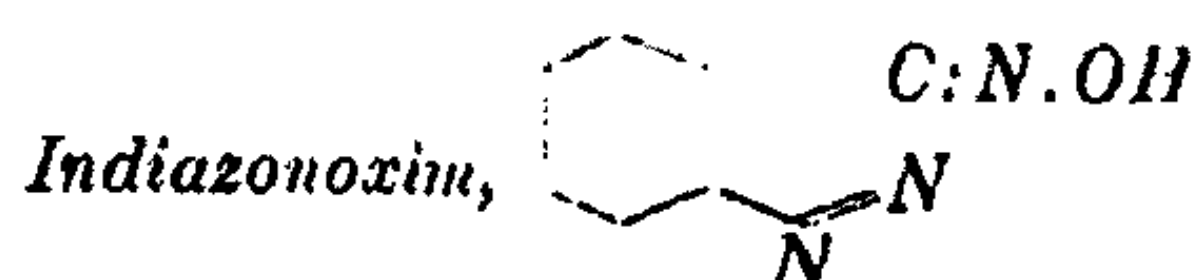
8 g ganz reiner *o*-Nitrobenzaldehyd wurden in einer etwa 90° heissen Lösung von 140 g Eisenvitriol in 240 ccm Wasser + 3 ccm $\frac{1}{6}$ -normaler Salzsäure suspendirt und unter Schütteln mit 25 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt; der mit Pfropfen und Luftkühlrohr verschlossene Kolben wurde so lange in 90° warmem Wasser umgeschwenkt (wenige Minuten), bis sein Inhalt gelb war; nach Zusatz weiterer 10 ccm Ammoniak wiederum Schütteln bei 90° bis zum abermaligen Umschlag von Grün in Gelb. Diese Operation wird ein drittes Mal wiederholt (Gesamtverbrauch also 55 ccm Ammoniak) und dann noch so viel Ammoniak hinzugefügt, dass die nach Wegnahme des Korks entweichenden Dämpfe Lakmuspapier deutlich bläuen. Der wesentliche Vortheil des Verfahrens liegt in der stufenweisen Zugabe des Ammoniaks.

Sofort nach beendigter Reduction wird der Amidobenzaldehyd mit Dampf abdestillirt, welcher ihn in Gestalt ganz schwach grünlichgelber, fast weisser, perlmutterglänzender Blätter (Schmp. 39–40°. Sintern bei 37°, also rein) mit sich nimmt; sobald das Destillat klar ist, wechselt man die Vorlage. Fraction I, auf 0° abgekühlt, liefert beim Filtriren 3.45 g; Fraction II wird zusammen mit dem Filtrat von I mit Kochsalz gesättigt und für sich abdestillirt; sie ergiebt weitere 1.2 g in Krystallen abgeschiedenen Aldehyds (Schmp. 36–39°). Rechnet man noch die aus der wässrigen Mutterlauge durch Aetherextraction hinzukommenden Antheile von 0.12 g hinzu, so ergiebt sich eine Gesamtausbeute von ca. 75 pCt. der theoretischen. Nebenbei bemerkt, lässt sich der ganz reine Amidobenzaldehyd Monate lang (vielleicht auch länger) unzersetzt aufbewahren.

Zum Zweck der Oximirung wurden 8 g des reinen Präparats (1 Mol.) mit einer 30° warmen Mischung von 13.8 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.), gelöst in 40 ccm Wasser + 33.3 g Aetzkali (Alkohol depuratum, 9 Mol.) in 100 ccm Wasser versetzt. Wenn man die Oeltröpfchen des geschmolzenen Aldehyds durch fleissiges Rühren gut vertheilt und die Temperatur langsam auf 60° erhöht, so erzielt man durch halbstündige Digestion eine völlig klare und farblose Lösung, welche — unter 0° abgekühlt und mit Eisessig unter Vermeidung wesentlicher Temperatursteigerung tropfenweise angesäuert — das Amidobenzaldoxim in tadelloser reinem Zustand (Schmp. 134–135°) als schneeweissen Krystallbrei ausscheidet (8.3 g); der Filtratanteil wird mit Aether gesammelt und durch Auflösen in verdünnter Lauge und Wiederfällen mit Essigsäure gereinigt (0.26 g, Schmp. 132–133°). Gesamtausbeute demnach 95 pCt. der Theorie.

Uebrigens ist die Isolirung des Orthoamidoaldehyds — falls es sich um die Darstellung des Aldoxims handelt — unnothig. Wir reducirten 4 g Orthonitrobenzaldehyd und leiteten den, den Amidoaldehyd mit sich führenden Dampfstrom in eine Vorlage, in welcher sich

bereits 6.9 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol.) und 16.6 g Kali (9 Mol.), in ganz wenig Wasser gelöst, befanden. Wenn man das Condensat in diese Mischung unter fleissigem Schütteln eintropfen lässt, verschwindet die gelbe Farbe und das suspendirte Oel erstarrt sehr bald fast vollständig. Sobald der Ablauf nicht mehr gefärbt ist, unterbricht man den Dampfstrom und erwärmt die Vorlage noch einige Minuten auf 50°. Die nun ganz farblose und klare Flüssigkeit scheidet bei der Neutralisation mit Eisessig 2.78 g schneeweisse, seideglänzende Nadeln des reinen Orthoamidobenzaldoxims ab. (77 pCt. der theoretischen, auf Nitroaldehyd berechneten Ausbeute.)



0.5 g Orthoamidobenzaldoxim (nicht mehr auf ein Mal) werden mit 5 ccm unter 0° abgekühlter concentrirter Salzsäure verrieben und bei -5° tropfenweiss mit 1.5 ccm Natriumnitritlösung (1:5 H₂O) (1 Mol.) unter fleissigem Umrühren versetzt; der anfangs farblose Brei verwandelt sich dabei in eine klare, orangegelbe Lösung. Zur Abscheidung des Indiazonoxims neutralisire man den grössten Theil der Salzsäure bei 0° mit Kalilauge (1:3 H₂O), den Rest mit gesättigter Kaliumacetatlösung; dabei scheiden sich reichlich 0.4 g eines gelben, bei 110—115° schmelzenden Krystallpulvers ab. [Das (mit α -Naphtholat kuppelnde) Filtrat verarbeite man direct auf Orthoazidobenzaldehyd, indem man es nach der Neutralisation mit Dampf behandelt; man erhält etwa 0.06 g Aldehyd.] Diese 0.4 g müssen wiederholt (abwechselnd) aus Alkohol und aus Benzol umkrystallisirt werden, um ganz reines Indiazonoxim (0.1 g) zu liefern. Die Trockenrückstände der alkoholischen und benzolischen Mutterlaugen liefern — mit Dampf destillirt — 0.08 g Orthoazidobenzaldehyd (s. unten).

Indiazonoxim erscheint aus erkaltendem Alkohol in diamantglänzenden, goldgelben Nadeln, welche bei 160—160.5° (corr.) unter Bräunung und Gasentwicklung schmelzen. Kaltes Wasser löst es schwierig, aber merkbar; beim Erwärmen erhält man eine klare goldgelbe Lösung, welche sich jedoch sehr rasch (auffallend plötzlich) unter Entfärbung in eine Emulsion des gleich zu beschreibenden Orthoazidobenzaldehyds verwandelt. Aetzlaugen lösen Indiazonoxim mit orangegelber Farbe auf und setzen es auf sofortigen Zusatz von Salzsäure in gelblichen Nadelchen wieder ab; lässt man aber die alkalische Lösung einige Zeit stehen oder erwärmt man sie einige Secunden, so trübt und entfärbt sie sich in Folge der Umlagerung des Oxims in den Azidoaldehyd. (Bei dem oben beschriebenen Dimethylindiazonoxim verläuft die entsprechende Isomerisation noch geschwinder.)

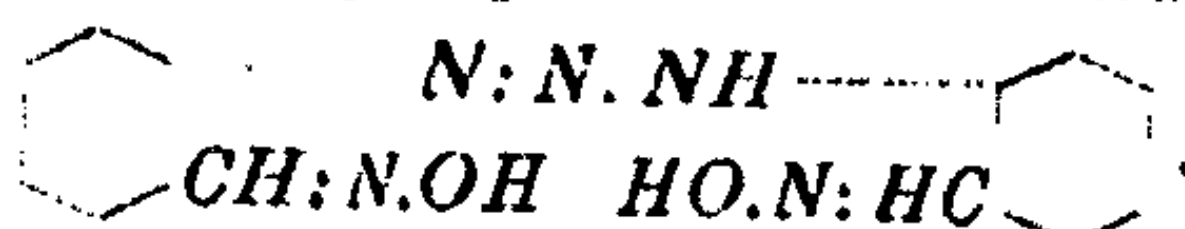
α -Naphthylamin röthet die eisessigsäure Lösung schon nach wenigen Secunden (beim Homologen noch nicht nach mehreren Minuten); beim Erwärmen wird die Farbe sehr intensiv.

0.1583 g Sbst.: 0.8833 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1270 g Sbst.: 33.4 ccm N (16°, 714 mm).

C₇H₅N₃O. Ber. C 57.14, H 3.40, N 28.60.
Gef. » 57.24, » 3.52, » 28.72.

Diazotirt man Orthoamidebenzaloxim in verdünnt-salzsaurer Lösung, so erhält man statt des Indiazonoxims

Orthoaldoximophenylazo-orthoaldoximoanilid,



1 g Orthoamidobenzaloxim wird mit der äquimolekularen Menge $\frac{1}{3}$ -normaler Salzsäure (37.8 ccm) unter schwacher Erwärmung (bis höchstens 50°) verrieben und dadurch allmählich klar in Lösung gebracht. Setzt man zu der auf — 5° abgekühlten Flüssigkeit 0.52 g in wenig Wasser befindliches Natriumnitrit (die Temperatur bleibe dabei unter — 3°) so fallen eigelbe Flocken aus, welche, nach viertelstündigem Stehen bei 0° abfiltrirt, etwa 80 pCt. der für C₁₄H₁₃N₃O₂ berechneten Ausbeute betragen; da das Filtrat, nach dem Alkalisiren der Dampfdestillation unterworfen, etwas Orthoazidobenzaldehyd liefert, ist der Ertrag noch grösser.

Das eigelbe, sich mit der Zeit bräunlich färbende Reactionsproduct konnte auf keine Weise krystallisirt erhalten werden; aus den verschiedensten Solventien kam es stets nur amorph heraus. Es beginnt sich bei 73—74° zu zersetzen (Volumzunahme und Gasentwicklung) und verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen in ein braunes Harz. Zum Unterschied vom Dimethylindiazonoxim wird es — selbst filterfeucht — von verdünnter Salzsäure nicht aufgenommen; allmählich eintretende Lösung beruht offenbar auf gleichzeitiger Zersetzung; die so erhaltene Flüssigkeit kuppelt tief roth mit α -Naphtholat und enthält vermuthlich das Diazoniumsalz des Amidobenzaloxims.

α -Naphthylamin ruft in der eisessigsäuren Lösung schon in der Kälte augenblicklich intensiv violettere Färbung hervor, welche sich beim Erwärmen vertieft, um beim Abkühlen eine violettere Nuance anzunehmen.

Alle diese Erscheinungen — zusammen mit dem Resultat der Analyse — veranlassen uns, das amorphe (ob ganz reine?) Diazotirungsproduct als Azoamid (Diazonamidokörper) anzusprechen. In Petroläther und Wasser ist es fast garnicht, in Benzol und Aether in der Kälte schwer, leichter beim Erwärmen und in Chloroform und Aceton leicht (mit röthlich brauner Farbe) löslich.

Da Gewichtconstanz im Vacuum nicht erzielt wurde, kam die Substanz nach 12-stündigem Verweilen über Schwefelsäure zur Analyse.

0.1850 g Sbst.: 0.293 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1489 g Sbst.: 0.3111 g CO₂. — 0.0859 g Sbst.: 19.2 ccm N (14.5°, 726 mm). — 0.0687 g Sbst.: 15.3 ccm N (15.5°, 726 mm).

C₁₄H₁₃N₅O₂. Ber. C 59.8, H 4.6, N 24.7.
Gef. » 59.2, 58.97, » 4.95, » 25.0, 24.80.

Orthoazidobenzaldehyd,



Nachdem 2 g Orthoamidobenzaloxim in eben angegebener Weise diazotirt sind, lässt man zu dem (nicht erst abzufiltrirenden) auf —5° abgekühlten Brei des amorphen eigelben Azoanilids 20 ccm zehnfach-normaler Kalilauge zufließen, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen soll. Die sich alsbald völlig klärende, orangegefärbte Flüssigkeit trübt sich im Verlauf etwa einstündigen Stehens, entwickelt den charakteristischen Geruch der Orthoazidoaldehyde und beginnt farblose, seidglänzende Nadeln abzuscheiden. Nachdem der Ansatz bei Zimmertemperatur 5 Stunden sich selbst überlassen ist, treibt man den Azidoaldehyd (in langhalsigem Kolben, starkes Aufschäumen!) mit Dampf über und erhält aus dem auf 0° abgekühlten Destillat 0.76 g vom Schmp. 35 — 36.5°; das Filtrat liefert, nach dem Sättigen mit Kochsalz für sich destillirt, eine weitere Menge festen Aldehyds.

Die Mutterlauge des Condensats giebt an Aether ein gelbes Oel (B) ab (3.25 g aus 40 g Anidobenzaloxim), von welchem ebenso wie von der dunkelrothbraunen Rückstandslauge (C) sogleich die Rede sein wird.

Orthoazidobenzaldehyd erhält man ferner aus dem Indiazonoxim sowohl beim Erwärmen seiner rein wässrigen wie der ätzalkalischen Lösung. Schon oben wurde erwähnt, mit welcher Plötzlichkeit die Umlagerungserscheinung eintritt.

Am einfachsten stellt man den Orthoazidobenzaldehyd dar, indem man 0.5 g Orthoamidobenzaloxim in concentrirt salzsaurer Lösung (s. oben unter »Indiazonoxim«) diazotirt und nach beendetem Nitritzusatz die orangegelbe Lösung bei einer unter 0° liegenden Temperatur mit Kalilauge (1:3) bis zur alkalischen Reaction versetzt. Leitet man nun durch die mit gelbem Indiazonoxim durchsetzte Flüssigkeit (L) einen kräftigen Dampfstrom, so wird sie zunächst klar, trübt sich aber alsbald milchig und giebt an den Wasserdampf Orthoazidobenzaldehyd ab, welcher in glänzend weissen Kryställchen übergeht. Ausbeute durchschnittlich 0.38 g.

Orthoazidobenzaldehyd krystallisirt aus Alkohol oder Petroläther in glasglänzenden, wasserhellen, dicken Platten, welche ähnlich wie

Kochsalzkrystalle lamellar übereinandergeschichtet sind und bei 37.5° schmelzen. Leicht mit Dampf flüchtig und demselben einen sehr intensiven und eigentümlichen, stechend süßlichen Geruch ertheilend. Heißes Wasser löst ziemlich schwierig und setzt den Aldehyd beim Erkalten in langen Nadeln ab; in Alkohol und warmem Petroläther ist er leicht, in Aether, Benzol, Aceton spielend löslich.

Die Krystalle des Orthoazidobenzaldehyds sind nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Professor Grubenmann anscheinend asymmetrisch und von sämtlichen Pinakoidflächen begrenzt.

Zur Analyse ist zu bemerken, dass die Substanz auch in trockenem Zustand flüchtig ist: 0.5 g nahmen in 24 Vacuumstunden über concentrirter Schwefelsäure um 0.8 mg ab.

0.0825 g Sbst.: 22.3 ccm N (22° , 718 mm). — 0.1347 g Sbst.: 0.2821 g CO_2 , 0.049 g H_2O . — 0.1941 g Sbst.: 0.4071 g CO_2 , 0.0688 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 57.14, H 3.4, N 28.60.
Gef. 57.12, 57.2, » 4.03, 3.94¹⁾ » 28.84.

*Nebenproducte von der Darstellung des Orthoazidobenzaldehyds aus Orthoaldoximophenylazo-orthoaldoximoanilid.
(Orthoamidobenzaldehyd und Anthranilsäure.)*

B wurde in ätherischer Lösung mit verdünnter Salzsäure extrahirt. Der Aetherextract hinterlässt 1.64 g eines dunklen Oeles, in welchem die Gegenwart von Orthoazidobenzaldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (4 Mol.) festgestellt wurde; man erhielt reine Orthoazidobenzoësäure vom Schmp. 144.5° (s. unten).

Die salzsaure Schicht, unmittelbar nach der Trennung von der ätherischen Schicht alkalisirt und mit Aether extrahirt, ergiebt ein gelbes harziges Oel (1.07 g), das, in alkoholischer Lösung mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt, einen scharlachrothen, flockigen Niederschlag abscheidet. Nach wiederholter Krystallisation aus Xylol, Benzol und Alkohol erhält man diamantglänzende, rothe Blättchen vom Schmp. 218° , welche identisch sind mit dem Product der Einwirkung von *p*-Nitrophenylhydrazin auf reinen Orthoamidobenzaldehyd. Löslichkeit:

Ligroin und Petroläther: fast garnicht. Benzol: kalt sehr schwer, heiss leichter (weingelb, beim Abkühlen rothe Nadeln). Xylol: siedend leicht, kalt schwer (weingelb). Alkohol: kalt schwer, heiss mässig leicht (beim Erkalten nicht zu concentrirter Lösungen rubinrothe, metallisch glänzende Prismen mit blauem Oberflächenschimmer).

0.1204 g Sbst.: 24.2 ccm N (17° , 718 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. N 21.87. Gef. N 21.82.

¹⁾ Die H-Bestimmungen sind zu hoch ausgefallen, weil (wie sich erst zu spät ergab) der bei der Verbrennung benutzte, käufliche Sauerstoff Wasserstoff enthielt.

Die alkalische Lösung C wurde eben angesäuert, von voluminösen rothbraunen Flocken F abfiltrirt und ausgeäthert; aus dem Aetherrückstand liessen sich beträchtliche Mengen reiner Anthranilsäure (Schmp. 144—145°) isoliren, deren Entstehung bei Berücksichtigung des später folgenden Abschnitts über die Einwirkung von Aetzlauge auf Orthoazidobenzaldehyd ohne Weiteres verständlich ist. F scheint Orthoamidobenzaloxim zu enthalten, doch gelang es nicht, dies mit Sicherheit festzustellen. Näheres darüber in der Dissertation von Ed. Demuth, S. 40—43.

Phenylhydrizon des Orthoazidobenzaldehyds, $C_6H_4 < \begin{matrix} N_2 \\ CH \end{matrix} : N_2H.C_6H_5$.

Fällt beim Vermischen concentrirt alkoholischer Lösungen äquimolekularer Mengen von Azidoaldehyd und Phenylhydrazin (event. nach Zusatz von wenig Wasser) als gelber Krystallbrei aus (93 pCt. der Theorie), welcher sich nach zwölfstündigem Stehen in compacte, glänzende Säulen verwandelt.

Aus erkaltendem Alkohol oder Ligroïn erhält man strohgelbe, dicke, glasglänzende Prismen von starkem Lichtbrechungsvermögen, bei 101.5—102° schmelzend. Löslichkeit:

Alkohol: kalt ziemlich schwer, heiss sehr leicht. Ligroïn: heiss leicht, kalt schwer. Benzol: sehr leicht. Petroläther: kalt schwer, heiss viel leichter.

0.1193 g Sbst.: 0.2877 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.0804 g Sbst.: 21.6 ccm N (18°, 726 mm).

C₁₃H₁₁N₃. Ber. C 65.82, H 4.64, N 29.58.
Gef. » 65.77, » 4.97, » 29.58.

Paranitrophenylhydrizon des Orthoazidobenzaldehyds,

$C_6H_4 < \begin{matrix} N_2 \\ CH \end{matrix} : N_2H.C_6H_4.NO_2$.

Eine concentrirte alkoholische Lösung von Orthoazidobenzaldehyd (0.6 g) setzt, wenn sie mit einer wässrigen Lösung von Paranitrophenylhydrazinchlorhydrat (0.95 g) vermischt wird und einige Zeit stehen bleibt, beim Verdünnen mit Wasser einen orangegelben Niederschlag (1.1 g, Schmp. 187°) ab, welcher durch Krystallisation aus Alkohol leicht zu reinigen ist.

Lange, orangerothe, seideglänzende, etwas verfilzte Nadeln, unter Aufschäumen bei 191—192° schmelzend und sich schon bei etwa 150° bräunend. Löslichkeit:

Wasser: sehr wenig. Alkohol: und ebenso Benzol: kalt schwer, heiss viel leichter. Ligroïn: äusserst wenig. Amylalkohol: kalt schwer, heiss ziemlich leicht.

0.1622 g Sbst.: 0.3284 g CO₂, 0.0587 g H₂O. — 0.178 g Sbst.: 0.3609 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.092 g Sbst.: 24.83 ccm N (17.5°, 725 mm).

C₁₃H₁₀N₂O₂. Ber. C 55.31, H 3.54, N 29.78.
Gef. » 55.22, 55.23, » 4.02, 3.84¹⁾, » 29.74.

Orthoazidobenzaldoxim, C₆H₄<^{N₃}CH:N.OH.

Verrührt man 0.5 g Azidobenzaldehyd (1 Mol.) mit der etwa 30° warmen Mischung von 1.71 g Kali (9 Mol.) in 15 ccm Wasser + 0.71 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol.) in 5 ccm Wasser, so geht er klar in Lösung, um, auf 0° abgekühlt und tropfenweise mit Eisessig bis zur schwach-sauren Reaction versetzt, das Oxim als Krystallbrei im Gewicht von 0.52 g in reinem Zustand abzuscheiden.

Zur Darstellung des Orthoazidobenzaldoxims braucht man übrigens den Azidoaldehyd nicht erst zu isoliren; man treibt durch die oben (unter »Orthoazidobenzaldehyd«) als »L« bezeichnete, aus 0.5 g Orthoamidobenzaldoxim, concentrirter Salzsäure und Nitrit erhaltene, mit Kali bis zur schwachen Alkalität versetzte Lösung einen Dampfstrom und lässt das Condensat so, wie es ist, in eine Lösung von 0.7 g salzsaurem Hydroxylamin in 5 ccm Kalilauge (1:3) unter gutem Rühren eintropfen, bis das Destillat mit Paranitrophenylhydrazin keine deutliche Fällung mehr giebt. Der grösste Theil des suspendirten Azidoaldehyds geht dabei, wenn man tüchtig rührt, in Lösung, der Rest bei kurzem Erwärmen auf etwa 30°. Aus der so erhaltenen, klaren, farblosen Flüssigkeit scheidet sich, sobald man sie eben mit concentrirter Salzsäure ansäuert, das Azidoaldoxim in farblosen, bei 102° schmelzenden, also fast reinen Nadelchen aus; Gewicht 0.42–0.45 g, wenn man vor dem Filtriren auf 0° abkühlt.

Aus erkaltendem Benzol krystallisirt es in weissen, seideglänzenden, bei 103–103.5° constant schmelzenden Nadeln (Bad auf 85° vorgeheizt), bei sehr langsamer Abkühlung in wasserhellen, glasglänzenden, schweren Prismen. Benzol löst kalt mässig, heiss sehr leicht, Ligroin kalt schwer, kochend sehr reichlich, Wasser kalt recht schwer, heiss etwas leichter.

0.0812 g Sbst.: 25.4 ccm N (16°, 724).

C₇H₈N₄O. Ber. N 34.57. Gef. N 34.66.

Aetzlaugen nehmen das Azidoaldoxim leicht auf und setzen es auf Säurezusatz in glänzenden Krystallflocken wieder ab. Durch kochende verdünnte Schwefelsäure wird es rasch hydrolysirt.

¹⁾ H-Gehalt aus dem in der früheren Fussnote (S. 1884) angegebenen Grund etwas zu hoch.

Oxydation des Orthoazidobenzaldehyds.

Man lässt zu einer im siedenden Kochsalzbad befindlichen Suspension von 1 g Azidobenzaldehyd (1 Mol.) in 20 ccm Wasser langsam und unter öfterem Durchschütteln 60 ccm einer warmen Lösung von Kaliumpermanganat (1.45 g = 2 Mol.) zutropfen. Nach einer Stunde ist sämtlicher Aldehyd bis auf 0.05 g (mit Dampf leicht entfernbar) oxydirt. Das bräunlich-gelbe Braunsteinfiltrat wird etwas eingeengt, nochmals filtrirt und in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei die Azidosäure als schwach grau gefärbter Krystallbrei ausfällt; die Mutterlauge giebt an Aether noch ein wenig davon ab. Ausbeute 0.85 g vom Schmp. 142°. Das filterfeuchte Product wird unter Thierkohlezusatz aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Farblose, wollige, bei 144.5° (Bad auf 130° vorgeheizt) unter Aufschäumen schmelzende Nadeln. Löslichkeit:

Wasser: kochend mässig leicht, kalt sehr schwer. Beim Abkühlen papierartiger Filz. Benzol: kochend leicht, kalt ziemlich schwer. Beim Abkühlen seideglänzende Nadeln. Ligroïn: kalt sehr schwer, siedend ziemlich leicht. Alkohol: leicht.

0.1239 g Sbst.: 0.2342 g CO₂, 0.0365 g H₂O. — 0.0863 g Sbst.: 20.15 ccm N (16°, 726 mm).

C₇H₅N₃O₂. Ber. C 51.53, H 3.07, N 25.77.
Gef. » 51.55, » 3.27, » 25.94.

Synthese der Orthoazidobenzoësäure aus Anthranilsäure.

Wir bemerkten erst nach Beendigung unserer Versuche, dass die Synthese bereits von Peter Griess¹⁾ ausgeführt worden ist; da sich aber in der Literatur keine experimentellen Angaben vorfinden, sei darüber Folgendes erwähnt:

Eine durch Erwärmen hergestellte Lösung von 10 g Anthranilsäure in 15 ccm concentrirter Salzsäure + 50 ccm Wasser wird auf — 3° abgekühlt und, ungeachtet der reichlichen Ausscheidung von Krystallen des Chlorhydrats, langsam mit 5.18 g Natriumnitrit diazotirt. (Temperatur höchstens 0°.) Zu der inzwischen klar gewordenen Flüssigkeit giebt man langsam eine zuvor abgekühlte Lösung von 17.3 g Bromkalium + 23.3 g Brom in 27 ccm Wasser. Das sofort ausfallende, ölige, alsbald zu einem orangegelben Krystallbrei erstarrende Diazoniumperbromid wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und in kleinen Portionen und unter gutem Rühren in 85 ccm concentrirtes, auf — 5° abgekühltes Ammoniak eingetragen (heftige

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1867, 165.

Reaction). Versetzt man nun die von wenig Harz abfiltrirte Lösung unter Kühlung mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich ein bräunlicher, krystallinischer Niederschlag ab, welcher, aus siedendem Wasser und dann aus Ligroin unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt, reine Orthoazidbenzoesäure vom Schmp. 144.5° mit allen oben angegebenen Eigenschaften darstellt. Ausbeute 70 pCt. der Theorie.

0.1180 g Sbst.: 0.2233 g CO_2 , 0.0363 g H_2O . — 0.092 g Sbst.: 22.3 ccm N (22° , 722 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 51.53, H 3.07, N 25.77.
Gef. » 51.61, » 3.41, » 26.00.

Orthoazidobenzaldehyd und Aetzlaugen.

Anthranilsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{<NH}_2\text{COOH}$.

0.5 g Orthoazidobenzaldehyd blieben 6 Stunden lang der Einwirkung von 10 ccm siedender, doppeltnormaler Natronlauge + 5 ccm Wasser überlassen. Nachdem ein geringer Rest des Aldehyds mit Wasserdampf entfernt war, wurde die von einer schwachen Trübung durch Filtration befreite Lösung in der Kälte mit Essigsäure angesäuert, von wenigen weissen Flocken¹⁾ abfiltrirt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand brauchte nur einmal aus kochendem Wasser (Thierkohle) umkrystallisirt zu werden, um ganz reine Anthranilsäure (Schmp. $144 - 145^{\circ}$) darzustellen. Sie wurde durch directen Vergleich mit einem Sammlungspräparat, als Kupfersalz und in Form der Acetylverbindung (Schmp. $184 - 185^{\circ}$) identificirt.

Anhang.

Einwirkung von Ammoniak auf das Diazoniumperbromid des Orthoamidobenzaldehyds.

Dibromorthoamidobenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{<NH}_2\text{CHO}$.

Wie aus der Einleitung ersichtlich, bearbeiteten wir diese Reaction in der Absicht einer Synthese des Orthoazidobenzaldehyds; statt des Letzteren erhielten wir einen dibromirten Orthoamidobenzaldehyd, welchen wir dann (wie im Vorhergehenden erörtert ist) successive in Dibromamidobenzaloxim, Dibromindiazonoxim, Dibromazidobenzaldehyd und Dibromanthranilsäure verwandelt haben.

3 g (ganz reiner) Orthoamidobenzaldehyd wurden mit möglichst wenig Eisessig bis zu völliger Lösung verrieben und unter Rühren in einer Kältemischung mit 20 ccm, auf -5° abgekühlter, starker Salzsäure versetzt; als man nun die concentrirte Lösung von 2 g

¹⁾ Eine in heissem Wasser kaum lösliche, aus Alkohol in glanzlosen Wäzchen krystallisirende Säure. Schmp. 220° (nicht auf Constanz geprüft).

Natriumnitrit hinzutropfen liess, entstand eine klare, orangegelbe, über dem Bodensatz von ausgeschiedenem Kochsalz befindliche Diazoniumlösung. Man verdünnte mit Wasser und brachte das Perbromid, $C_6H_4 \begin{matrix} N_2 Br_3 \\ \diagdown \\ CHO \end{matrix}$, durch Zusatz von Kaliumtribromid (8 g BrK + 30 ccm Wasser + 8 g Brom) in Form eines dicken, gelben Krystallbreis zur Abscheidung. Derselbe wurde abgesaugt, mit Eiswasser gut ausgewaschen und sofort in stark gekühltes, concentrirtes Ammoniak portionenweise eingetragen (heftige Reaction). Man erhält 4.8 g einer unscharf bei 110° schmelzenden, deutlich nach Orthoamidobenzaldehyd riechenden Ausscheidung, aus welcher sich durch ca. 20-stündige Dampfdestillation 3.18 g roher Dibromamidobenzaldehyd abtreiben lassen (im Rückstand 0.9 g schwarzes Harz). Nach einmaligem Umlösen aus siedendem Alkohol ist der Aldehyd rein (2.5 g).

Centimeterlange, hellgelbe, diamantglänzende Prismen vom Schmp. 137—137.5°. Alkohol löst kochend leicht, kalt erheblich schwerer, Ligroin siedend leicht, in der Kälte schwierig, Wasser kalt kaum, beim Kochen wenig.

Salzsaures Paranitrophenylhydrazin bewirkt in der concentrirt-alkoholischen Lösung Abscheidung orangerother Krystalle.

Nitrit wirkt auf die Suspension des Aldehyds in concentrirter Salzsäure diazotirend.

0.1499 g Sbst.: 0.0302 g H₂O, 0.1658 g CO₂. — 0.1208 g Sbst.: 6.1 ccm N (22.5°, 721 mm). — 0.1418 g Sbst.: 6.9 ccm N (23°, 723 mm). — 0.2439 g Sbst.: 0.3283 g AgBr.

$C_7H_5NBr_2O$. Ber. C 30.1, H 1.80, N 5.02, Br 57.80.
Gef. » 30.1, » 2.23, » 5.39, 5.25, » 57.28.

Zürich, Anal.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

201. M. Conrad und H. Reinbach:

Condensationen von Barbitursäure und Aldehyden.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der forstlichen Hochschule Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 29. April 1901.)

Vor geraumer Zeit wurde gleichzeitig von Claisen¹⁾ und dem Einen von uns²⁾ festgestellt, dass der Malonsäureester mit Benzaldehyd unter dem wasserabspaltenden Einfluss von Chlorwasserstoff zu Benzalmalonsäureester sich vereinigt. Kürzlich führte E. Knöve-

¹⁾ Diese Berichte 14, 344 [1881].

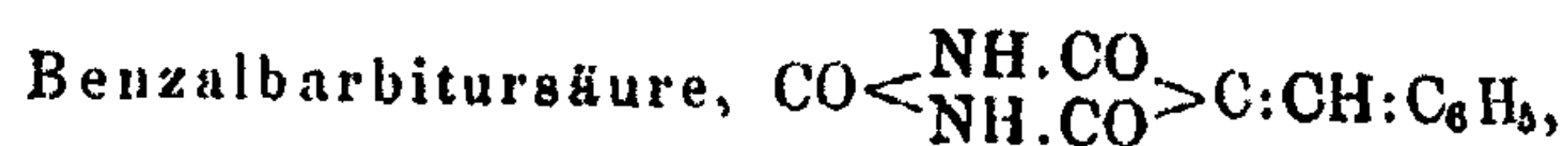
²⁾ Diese Berichte 14, 620 [1881].

nagel¹⁾ den Nachweis, dass dieselbe Condensation mit gleich guter Ausbeute und in bequemerer Weise mittels Ammoniak oder organischer Basen durchführbar ist. Die Benzalmalonsäure, die Claisen und Crismer²⁾ zuerst aus Benzaldehyd und Malonsäure durch Erwärmen mit Eisessig darstellten, hat Knövenagel³⁾ neuerdings aus einer alkoholischen Lösung von malonsaurem Ammonium und Bittermandelöl bei einer Temperatur von 55–65° erhalten. Dieses letztere Ergebniss machte es wahrscheinlich, dass die Barbitursäure ohne jegliches Condensationsmittel mit Aldehyden reagiren würde. Die angestellten Versuche lieferten das erwartete Resultat.

1. Benzaldehyd und Barbitursäure.

Eine heisse wässrige Lösung von 5 g Barbitursäure wurde mit 5 g Benzaldehyd versetzt und unter häufigem Umschütteln in einem verschlossenen Gefäss etwa 1–2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das ausgeschiedene, weisse, krystallinische Product konnte durch Waschen mit heissem Wasser, mit Alkohol und Aether von Spuren überschüssig zugesetzten Benzaldehyds leicht befreit werden.

Die nahezu in theoretischer Ausbeute gewonnene



ist unlöslich in Aether, Weingeist und Wasser, dagegen löslich in siedendem Eisessig, aus dem sie beim Erkalten in farblosen, bei 256° schmelzenden Prismen krystallisirt.

0.1615 g Sbst.: 0.3615 g CO₂, 0.054 g H₂O. — 0.1433 g Sbst.: 16.3 ccm N (15°, 748 mm).

C₁₁H₈O₃N₂. Ber. C 61.11, H 3.70, N 12.91.

Gef. » 61.05, » 3.74, » 13.27.

Bei der Behandlung mit Natronlauge oder mit wässrigem Ammoniak zersetzt sich die Substanz schon in der Kälte unter Abspaltung von Benzaldehyd.

Dass das erhaltene Condensationsproduct wirklich als Benzalbarbitursäure aufzufassen ist, konnte leicht durch einen Reductionsversuch dargethan werden. Die Substanz wurde in siedender Eisessiglösung mit Zinkstaub reducirt. Nach dem Verdunsten der Essigsäure verblieben weisse Krystalle, die in heissem Wasser und noch mehr in siedendem Weingeist löslich waren.

0.165 g Sbst.: 0.3645 CO₂, 0.0688 H₂O.

C₁₁H₁₀N₂O₃. Ber. C 60.51, H 4.61.

Gef. » 60.25, » 4.67.

Durch die Analyse, sowie durch den bei 206° liegenden Schmelzpunkt erwies sich das Reductionsproduct als Benzylbarbitur-

¹⁾ Diese Berichte 31, 2591 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 218, 135 [1883].

³⁾ Diese Berichte 31, 2605 [1898].

säure, die Conrad und Guthzeit¹⁾ aus Benzylmalonsäure und Harnstoff mittels Phosphoroxychlorid dargestellt haben.

2. *o*-Nitrobenzaldehyd und Barbitursäure.

Wir verfahren genau wie beim Benzaldehyd und erhielten ein weisses, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver, das aus siedendem Eisessig umkrystallisirt wurde. Es bräunt sich bei 240° und schmilzt unter Zersetzung und starker Gasentwicklung bei 250—252°.

0.1943 g Sbst.: 0.3605 g CO₂, 0.0584 g H₂O. — 0.2473 g Sbst.: 33.5 ccm N (15°, 748 mm).

C₁₁H₇O₅N₃. Ber. C 50.54, H 2.70, N 16.13.

Gef. » 50.60, » 3.07, » 15.81.

Die *o*-Nitrobenzalbarbitursäure löst sich in wässriger Ammoniakflüssigkeit mit gelber Farbe auf und scheidet nach kurzem Erwärmen einen gelben Niederschlag ab, der bei 242° unter Zersetzung schmilzt und wahrscheinlich ein Ammoniakadditionsproduct darstellt.

0.1702 g Sbst.: 0.2948 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.2289 g Sbst.: 33.3 ccm N (15°, 743 mm).

C₁₁H₁₀O₅N₁. Ber. C 47.44, H 3.62, N 20.18.

Gef. » 47.24, » 3.96, » 19.39.

3. *o*-Amidobenzaldehyd und Barbitursäure.

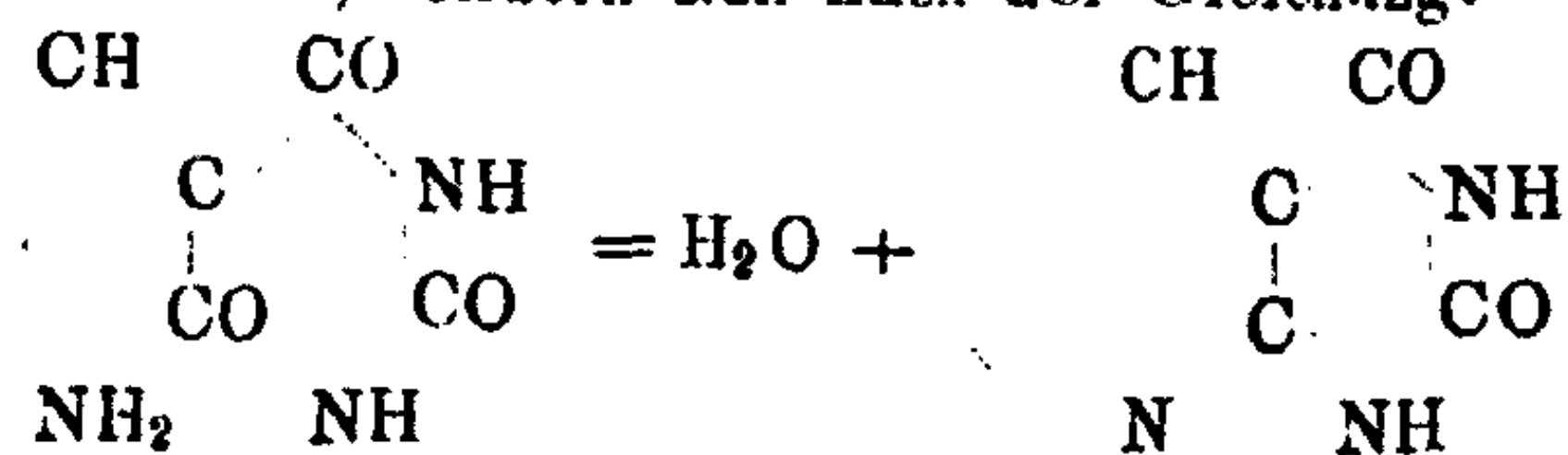
Versetzt man eine warme wässrige Lösung von Barbitursäure mit der äquimolekularen Menge von *o*-Amidobenzaldehyd, so schmilzt dieser zunächst zu einer rothen Flüssigkeit, nach mehrmaligem Schütteln bildet sich ein gelblich gefärbtes Pulver, dem eine geringe Verunreinigung mit einem röthlichen Körper anhaftet. Zur Vollendung der Reaction erhitzt man noch eine Stunde in einer verschlossenen Flasche auf dem Wasserbade. Das erhaltene Condensationsproduct lässt sich durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und Alkohol und Lösen in siedendem Eisessig leicht reinigen.

0.1733 g Sbst.: 0.3920 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.2469 g Sbst.: 41.8 ccm N (17°, 747 mm).

C₁₀H₇N₃O₂. Ber. C 61.91, H 3.29, N 19.76.

Gef. » 61.69, » 3.54, » 19.59.

Die Analyse ergibt, dass die *o*-Amidobenzalbarbitursäure als solche nicht fassbar ist, sondern sich nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 15, 2846 [1882].

unter Austritt von Wasser zu einem Körper condensirt, dem als Analogon das Ketothiotetrahydrochinazolin¹⁾ zur Seite gestellt werden kann. Die Substanz, die, falls man ihr die Ketoformel zuerkennt, nach der neueren Nomenclatur vielleicht als 2-Carbonyl-4-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-1.3-chinolindiazin zu bezeichnen wäre, ist weiss und krystallinisch; sie schmilzt noch nicht bei 280°, bräunt sich bei höherer Temperatur und sublimirt bei langsamem und vorsichtigem Erhitzen. Sie besitzt saure und basische Eigenschaften, insofern sie mit Alkalien und Säuren sich verbindet. Mit Salzsäure übergossen, löst sich die Substanz erst auf, aus der Lösung aber scheidet sich nach kurzer Zeit das Chlorhydrat aus.

0.2046 g Subst.: 28.6 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{11}H_7N_3O_2 \cdot HCl$. Ber. N 16.87. Gef. N 16.56.

Die Natriumverbindung scheidet sich aus der heissen Lösung des Condensationsproductes in verdünnter Natronlauge beim Erkalten in gelben Flocken ab.

0.2842 g oxscicatortrockne Subst.: 0.0732 g Na_2SO_4 .

$C_1H_6NaN_3O_2 + 2H_2O$. Ber. Na 8.50. Gef. Na 8.35.

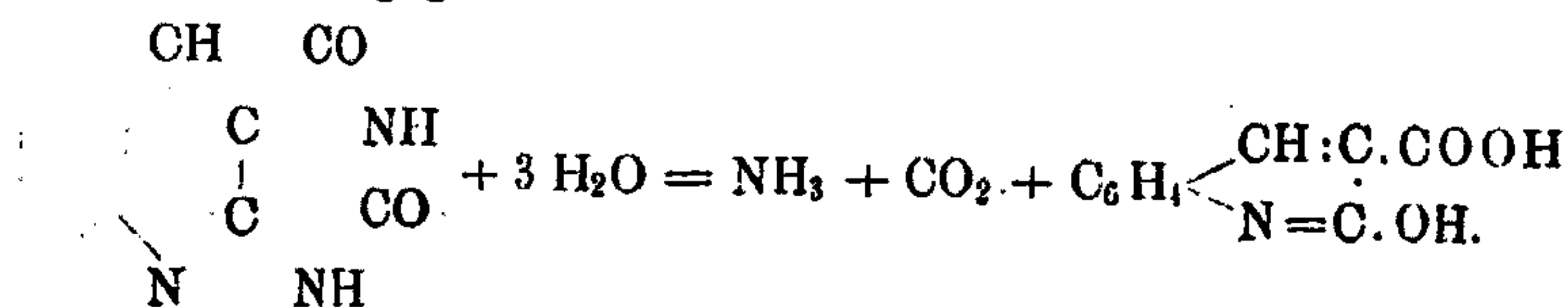
Erhitzt man das Product mit Natronlauge im Druckkessel etwa eine Stunde lang auf 200°, so zersetzt es sich. Beim Oeffnen des Kessels macht sich deutlich der Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar, auf Zusatz von Salzsäure entwickelt sich erst Kohlensäure, hernach fällt eine weisse krystallinische Säure aus. — Dieselbe ist in Aether sowie in heissem Wasser nur sehr wenig löslich; etwas besser löst sie sich in siedendem Eisessig und Alkohol und krystallisirt daraus in breiten Nadeln, die bei 320° noch nicht schmelzen, beim vorsichtigen Erhitzen aber sublimirbar sind.

0.1631 g Subst.: 0.3778 g CO_2 , 0.0586 g H_2O . — 0.1611 g Subst.: 10.1 ccm N (16°, 762 mm.)

$C_{10}H_7NO_3$. Ber. C 63.46, H 3.73, N 7.43.

Gef. » 63.18, » 4.02, » 7.43.

Es liegt hier zweifellos die β -Carbostyrylcarbonsäure vor, die von Friedländer und Göhring²⁾ zuerst aus *o*-Amidobenzaldehyd und Malonsäure dargestellt worden ist. Sie hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



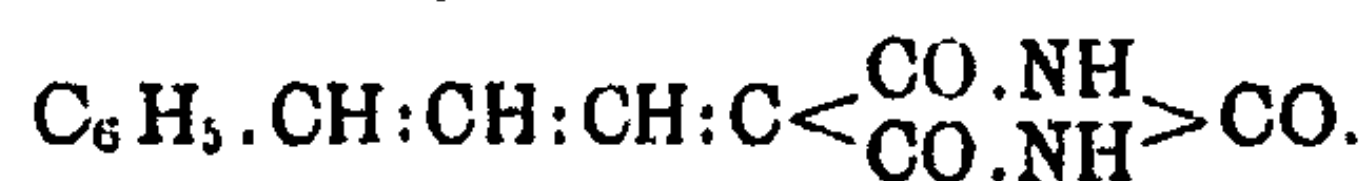
¹⁾ Diese Berichte 30, 1098 [1897] und Journ. für prakt. Chem. 44, 416 [1891].

²⁾ Diese Berichte 17, 459 [1884].

4. Zimmtaldehyd und Barbitursäure.

Die farblose, heisse, wässrige Lösung von Barbitursäure färbt sich auf Zusatz von Zimmtaldehyd sofort intensiv gelb und scheidet nach mehrstündigem Erwärmen und oftmaligem Umschütteln citronengelbe prismatische Krystalle in reichlicher Menge aus. Dieselben können durch Auswaschen mit Alkohol und Aether, worin sie nur wenig löslich sind, leicht gereinigt werden. Das Product löst sich in heissem Eisessig und schmilzt bei 226—228° unter Braunfärbung und Zersetzung. Es erwies sich bei der Analyse als

Cinnamylidenbarbitursäure,



0.2651 g Sbst.: 0.6243 g CO₂, 0.0996 g H₂O. — 0.1942 g Sbst.: 18.6 ccm N (16°, 746 mm.)

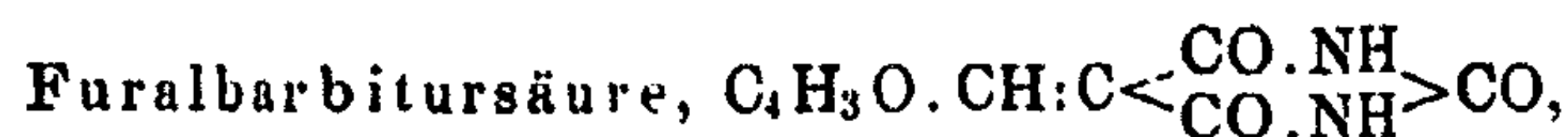
C₁₂H₁₀N₂O₃. Ber. C 64.42, H 4.16, N 11.60.

Gef. » 64.23, » 4.20, » 11.11.

Bemerkenswerth ist, dass die Cinnamylidenbarbitursäure ebenso wie die Cinnamylidenmalonsäure¹⁾ eine gelbe Farbe besitzt. Dagegen konnte eine Lichtempfindlichkeit dieser Substanz nicht beobachtet werden.

5. Furfurol und Barbitursäure

Furfurol erzeugt in einer heissen wässrigen Barbitursäurelösung beim Schütteln sofort einen feinpulvrigen gelben Niederschlag. Derselbe löst sich weder in Wasser, Weingeist und Aether, noch in heissem Eisessig. Die Substanz zersetzt sich oberhalb 280° und stellt die erwartete



dar.

0.2227 g Sbst.: 0.4244 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1704 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 748 mm.)

C₇H₅N₂O₄. Ber. C 52.39, H 2.93, N 13.62.

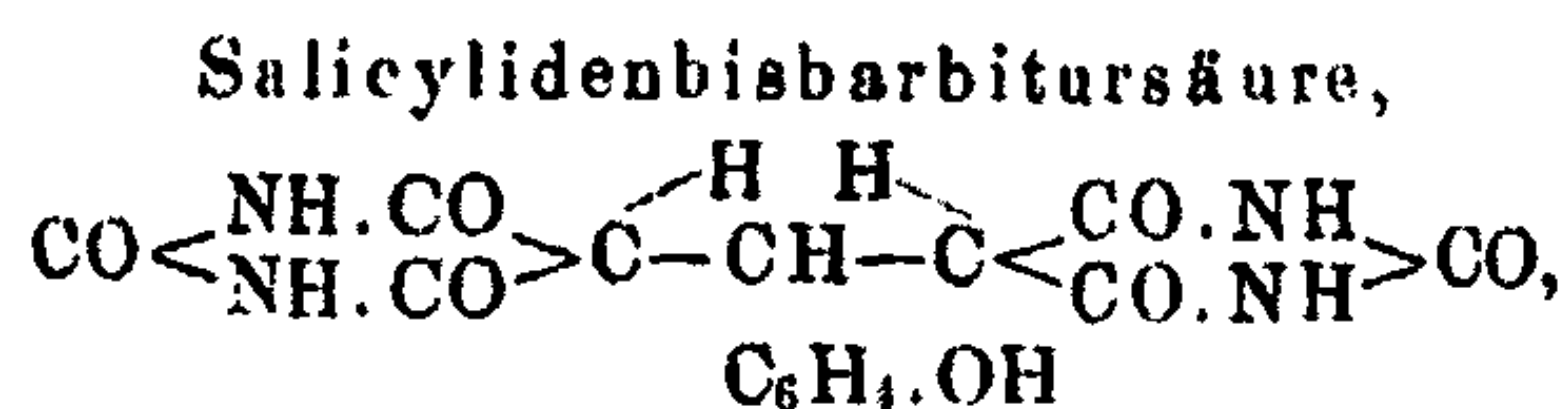
Gef. » 51.97, » 3.00, » 13.24.

6. Salicylaldehyd und Barbitursäure

gaben unter genau denselben Bedingungen, wie sie bei den vorhergehenden Versuchen eingehalten wurden, eine weisse krystallinische Verbindung, die in siedendem Eisessig ziemlich leicht, in Aether, Weingeist und Wasser dagegen sehr schwer löslich ist. Dieselbe bräunt sich bei 225° und schmilzt unter Gasentwicklung bei 260°.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1439 [1895].

Der Reactionsverlauf ist aber in diesem Falle insofern ein anderer, als sich hierbei nicht Salicylidenbarbitursäure sondern



bildete.

0.1415 g Sbst.: 0.2578 g CO_2 , 0.0446 g H_2O . — 0.1083 g Sbst.: 0.1967 g CO_2 , 0.0352 g H_2O . — 0.1941 g Sbst.: 26.2 ccm N (15°, 747 mm.)
 $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_7$. Ber. C 49.96, H 3.36, N 15.59.
 Gef. » 49.69, 49.54, » 3.53, 3.64, » 15.73.

202. R. Stollé: Ueber Acetale des Paradiketoexamethylens.

(Eingegangen am 30. April 1901.)

Acetale der Ketone und Keton säureester sind von Claisen¹⁾ durch Einwirkung von Orthoameisensäureester (bezw. salzsaurem Formimidoäther) auf Ketone und Keton säureester erhalten worden.

Bei Versuchen, Succinylobernsteinsäureester in ein Dilacton überzuführen, habe ich schon vor längerer Zeit durch Erhitzen des Succinylobernsteinsäureesters mit Aethyl- und Methyl-Alkohol die entsprechenden Acetale des Paradiketoexamethylens erhalten.

Je 3 g Succinylobernsteinsäureester wurden mit je 50 g absolutem Aethylalkohol eingeschmolzen und 10—20 Stunden auf etwa 200° erhitzt. Die von unverändertem Succinylobernsteinsäureester abfiltrirte Lösung wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet, wobei sich farblose tafelförmige Krystalle neben gelbgrün gefärbten Krystallnadelchen²⁾ vom Schmp. 132—133° abschieden. Die Ersteren zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 89°; beim Erhitzen des Acetals trat Alkoholabspaltung ein.

0.2948 g Sbst.: 0.6988 g CO_2 , 0.2862 g H_2O . — 0.2676 g Sbst.: 0.6317 g CO_2 , 0.2530 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4$. Ber. C 64.61, H 10.76.
 Gef. » 64.64, 64.38, » 10.78, 10.50.

Beim Erhitzen mit Methylalkohol wurde das entsprechende Methylacetal vom Schmp. 80—81° erhalten.

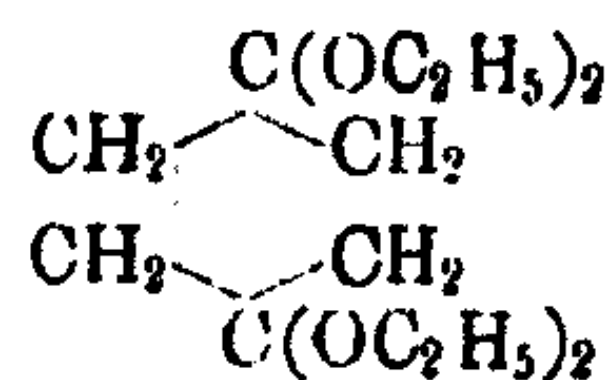
0.1965 g Sbst.: 0.4234 g CO_2 , 0.1696 g H_2O . — 0.2039 g Sbst.: 0.4384 g CO_2 , 0.1778 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 58.82, H 9.80.
 Gef. » 58.68, 58.76, » 9.68, 9.58.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1010 [1898].

²⁾ Vielleicht durch Oxydation aus Succinylobernsteinsäureester entstandener *p*-Dioxyterephthalsäurediäthylester vom Schmp. 133—133.5°.

In beiden Fällen scheint durch vorhandenes bzw. durch Acetalbildung entstandenes Wasser unter Verseifung und Kohlensäureabspaltung Succinylobernsteinsäureester in Paradiketoexamethylen übergeführt zu werden. Ob Acetalbildung schon beim Succinylobernsteinsäureester, dann erst Verseifung und Kohlensäureabspaltung oder bei zunächst gebildetem Paradiketoexamethylen stattfindet, bleibt dahingestellt. Jedenfalls giebt auch Paradiketoexamethylen bei längerem Erhitzen mit Aethylalkohol im geschlossenen Rohr auf etwa 200° dasselbe Acetal vom Schmp. 89°:



Diese Darstellungsweise, die der von Geuther¹⁾ zuerst beobachteten Bildung der Acetale aus Aldehyden entspricht, ist ziemlich umständlich und liefert keine besonderen Ausbeuten.

Nach der Claisen'schen Methode entsteht nun, wie Hr. Johannissian für das Aethylacetal festgestellt hat, derselbe Körper in fast quantitativer Ausbeute. Wir sagen Hrn. Geheimrath Claisen für freundlichst ertheilten Rathschlag auch an dieser Stelle besten Dank. Es soll versucht werden, durch Alkoholabspaltung und Umlagerung die Acetale in die entsprechenden Homologen des Paradiketoexamethylens überzuführen.

Heidelberg, 28. April 1901. Chemisches Laboratorium der Universität.

203. R. Scholl und W. Nörr: Berichtigung.

(Eingegangen am 22. März 1901.)

In diesen Berichten 33, 1552 [1900] haben wir unter den Einwirkungsproducten von Bromcyan sowohl auf Monomethyl- als auch auf Dimethylanilin das Methylcyananilid (Methylphenylcyanamid), $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{CN}$, als neue Substanz beschrieben. Wir hatten dabei übersehen, dass diese Verbindung schon vor uns von Wallach²⁾ aus Methylanilin und Bromcyan und von Stieglitz und Mac Kee³⁾ aus dem entsprechenden Thioharnstoff mit alkalischer Bleilösung gewonnen war.

¹⁾ Ann. d. Chem. 126, 62 [1863].

²⁾ Diese Berichte 32, 1872 [1899].

³⁾ Diese Berichte 33, 807 [1900].

Berichtigungen.

- Jahrg. 84, S. 863, Z. 14 u. 16 v. o. lies: »Silbrenitrit« statt »Silbrenitrat«.
- » » » 865, » 8 » » » » $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}:\text{NO}$
 $\text{H} \quad \text{OH}$
 statt $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}:\text{NO}$
 $\text{H} \quad \text{HO}$
- » » » 865, » 13 » u. » » $\text{C}:\overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \text{O} \text{hg}$ statt $\text{C}:\overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \text{O} \text{hg}$.
 $\text{H}_2 \quad \text{O} \quad \text{H}_2 \quad \text{O}$
- » » » 736, » 4 » o. » » $\text{C}_3\text{H}_2\text{K}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 statt $\text{C}_3\text{H}_2\text{K}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Januar 1901, Abends 8 Uhr präzis
 übernächste Sitzung: Montag, 11. Februar 1901, Abends 8 Uhr präzis
 im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).



Inhaltsangabe zu No. 1.

	Seite		
Sitzung vom 14. Januar 1901 . . .	1	11. Thiele, Johannes, Ueber Abkömmlinge des Cyclopentadiens. (Vorläufige Mittheilung.) . . .	68
Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 9. Januar 1901	6	12. Bülow, Carl. und Höpfner, Wilhelm, Beiträge zur Kenntniss der Combinationen des Acetondicarbonsäureäthylesters mit Diazverbindungen und Beobachtungen über die Spaltungsproducte jener Verbindungen . . .	71
Mittheilungen:		18. Brubns, H., Ueber das Dichloracetobenzocatechin und das Dichloracetopyrogallol	91
1. Hofmann, Karl, A., und Strass, Eduard, Ueber das radioactive Blei. [Vorläufige Mittheilung.]	8	14. Brubns, H., Ueber die Einwirkung von Alkalien auf die gechlorten Oxyketone	97
2. Wichelhaus, H., Mahnung zur Vorsicht bei Benutzung von Diazobenzolsulfosäure	11	15. Lawrow, D., Ueber die Spaltungsproducte des Oxyhämoglobins des Pferdes	101
8. Bamberger, Eug., und Leyden, Paul, Weitere Beiträge zur Kenntniss des Dimethylanilinoxyds	15	16. v. Kostanecki, St., und Rózycki, A., Ueber eine Bildungswiese v. Chromoderivaten	102
4. Bamberger, Eug., und Demuth, Ed., Ueber Nitrirung der Mesitylsäure	27	17. v. Kostanecki, St., u. Steuermann, J., Ueber das 1,8,8'-Trioxyflavon	109
5. Rohmer, Martin, Scheidung des Arsens	38	18. Fournau, Ernest, Ueber 9-Phenyladenin	112
6. Haussermann, C., Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Amine. [IV. Mittheilung.]	38	19. Sachs, Franz, und Bry, Eduard, Ueber Condensation von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten. (Dritte Mittheilung.)	118
7. Baeyer, Adolf, und Seuffert, Otto, Erschöpfende Bromirung des Menthons	40	20. Kneckell, Franz, Darstellung von Oxyamido- und Oxyamidochlor-Ketonen	124
8. Doebner, O., Synthese der Fumarsäure aus Glyoxylsäure und Malonsäure	53	21. Willstätter, Richard, Synthese des Tropicins. (Vorläufige Mittheilung.)	129
9. Nietzsche, R., und Dietschy, Richard, Ueber Tetranitrobenzol, Dinitrosodinitrobenzol und Trinitrophenylhydroxylamin	55	22. Tafel, Julius, Notiz über Hydrouracil	144
10. Bamberger, Eug., Ueber den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole. (II.)	61		

Alphabetische Aufeinanderfolg der Autorennamen.

Baeyer, A. 40.	Haussermann, C. 38.	Rózycki, A. 102.
Bamberger, E. 15, 27, 61.	Höpfner, W. 71.	Sachs, F. 118.
Brubns, H. 91. 97.	Hofmann, K. A. 8.	Seuffert, O. 40.
Bry, E. 118.	v. Kostanecki, St. 102. 109.	Steuermann, J. 109.
Bülow, C. 71.	Kneckell, F. 124.	Strauss, E. 8.
Demuth, E. 27.	Lawrow, D. 101.	Tafel, J. 144.
Dietschy, R. 55.	Leyden, P. 15.	Thiele, J. 68.
Doebner, O. 53.	Nietzki, R., 55.	Wichelhaus, H. 11.
Fournau, E. 112.	Rohmer, M. 33.	Willstätter, R. 129.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Februar 1901, Abends 8 Uhr präcise,
 übernächste Sitzung: Montag, 25. Februar 1901, Abends 8 Uhr präcise,
 im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu No. 2.

	Seite		Seite
Sitzung vom 28. Januar 1901 . . .	145	87. Neumann, Alex, und Müller, Wilh., Regelmäßigkeiten beim Destilliren verdünnter, wässeriger Phenollösungen	224
Mittheilungen:		88. Bamberger, Eug., und Rising, Adolf, Ueber die Einwirkung von <i>p</i> -Toluolsulfinsäure auf Nitrosobenzol	228
23. Klasen, Peter, Ueber ein neues Oxyd des Molybdäns: Molybdänsemipentoxyd	148	89. Bamberger, Eug., und Rising, Adolf, Ueber die Einwirkung von <i>p</i> -Toluolsulfinsäure auf β -Phenylhydroxylamin	241
24. Klasen, Peter, Beiträge zur Kenntniss der Molybdänsäure	153	40. Zincke, Th., Zur Geschichte der Chinole	258
25. Klasen, Peter, Ueber Molybdänblau	158	41. Tafel, Julius, Reductionsproducte der Harnsäure	268
26. Chattaway, F. D., und Orten, K. J. P., Ueber Chlor- und Brom-Amino-Derivate der Diacetylphenylendiamine	160	42. Tafel, Julius, Reductionsproducte aus methyilirten Harnsäuren	279
27. Autenrieth, W., Ueber einfache und gemischte Säureanhydride	168	43. Hesse, Albert, Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. V.	291
28. Autenrieth, W., und Spiess, P., Eine einfache Bildungsweise der secundären symmetrischen Hydrazine	187	44. Hesse, Albert, und Zeitschel, Otto, Ueber die quantitative Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters in ätherischen Oelen	298
29. Autenrieth, W., und Spiess, P., Ueber Crotonsäure und Isocrotonsäure	189	45. Harries, C., Ueber eine Darstellungsweise zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe. (Vorläufige Mittheilung.)	300
30. Zengels, C., Zur Theorie der chemischen Katalyse	198	46. Busch, M., und Welpert, E., Ueber die Einwirkung von Senfölen auf Dithiocarbaminsäuren	304
31. Ladenburg, A., Ueber die Hydrirungsmethode durch Natrium und Alkohol	200	47. Busch, M., und Holzmann, Herm., Ueber die isomeren Thiosemicarbazide	320
32. Nencki, M., Berichtigung	201	48. Buchner, E., und Heide, C. von der, Eine neue Condensation des Diazoessigsäureesters	345
33. Hewitt, J. T., und Turner, A. J., Ueber die Einwirkung von β -Naphtol auf Aldehyde	202	49. Henze, M., Ueber ein Vorkommen freier Asparaginsäure im thierischen Organismus	348
34. Fromm, Emil, und Mangler, Georg, Ueber das sogenannte Aethenyltrisulfid (Tetraäthylenhexasulfid) und einige seiner Derivate	204	50. Pechmann, H. v., und Hanke, Erwin, Ueber Cumarine aus Phenolen und negativ substituirten Acetessigestern. (Studien über Cumarine. V. Mittheilung.)	354
35. Wislicenus, Wilhelm, und Körber, Heinrich, Ueber intramolekulare Verschiebung von Acylgruppen	218		
36. Dimroth, Otto, Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen	219		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Autenrieth, W. 168, 187, 189.	Henze, M. 848.	Orton, K. J. P. 160.
Bamberger, E. 228, 241.	Hesse, A. 291, 296.	Pechmann, H. v. 354.
Buchner, B. 345.	Hewitt, J. T. 202.	Rising, A. 228, 241.
Busch, M. 304, 320.	Holzmann, H. 320.	Spiess, P. 187, 189.
Chattaway, F. D. 160.	Klason, P. 148, 158, 158.	Tafel, J. 258, 279.
Dimroth, O. 219.	Körber, H. 218.	Turner, A. J. 202.
Fromm, E. 204.	Ladenburg, A. 200.	Wislicenus, W. 218.
Hanke, E. 354.	Mangler, G. 204.	Wolpert, E. 304.
Harries, C. 300.	Müller, W. 224.	Zengel, C. 198.
Heide, C. von der 345.	Naumann, A. 224.	Zeitschel, O. 296.
	Nencki, M. 201.	Zincke, Th. 258.

Nächste Sitzung: Montag, 25. Februar 1901, Abends 8 Uhr präcise,
 übernächste Sitzung: Montag, 11. März 1901, Abends 8 Uhr präcise,
 im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu No. 3.

	Seite		Seite
Sitzung vom 11. Februar 1901	368	64. Pechmann, H. v., und Kraft, E. v., Ueber Cumarine aus Oxy- hydrochinon. (Studien über Cumarine. VIII. Mittheilung.)	428
Mittheilungen:		65. Pechmann, H. v., und Röh- m, Otto, Ueber α -Methylglutar- säure, ein Polymerisationspro- duct der Acrylsäure. III. Mit- theilung über Polymerisations- producte ungesättigter Säuren	427
51. Lehmann, Frits, Ueber die Condensation von Benzaldehyd- cyanhydrin mit Urethan	386	66. Gröger, Max, Ueber die Al- kalikupfercarbonate	429
52. Pechmann, H. v., und Graeger, Erdmann, Ueber Oxycumarin- carbonsäuren. (Studien über Cumarine, VI. Mittheilung.)	378	67. Fischer, Emil, Ueber die Ester der Aminosäuren	438
53. Jelles, Adolf, Zur Kenntniss des Asparagus und der Aspara- ginsäure	386	68. Fischer, Emil, Synthese der α, β -Diaminovaleriansäure	454
54. Eidmann, W., und Moeser, L., Ueber die Bildung von Mag- nesiumnitrid durch Erhitzen von Magnesium an der Luft	390	69. Feist, K., Ueber Nitrostilbazole	464
55. Winkler, Clemens, Anorgani- sche Chemie und physikalische Chemie	398	70. Stock, Alfred, und Massaci, Cornelius, Die quantitative Bestimmung des Chroms und Eisens durch Kalium-Jodid-Jodat	467
56. Stock, Alfred, und Poppen- berg, Otto, Ueber die Einwir- kung von Schwefelwasserstoff auf Borbromid	399	71. Marchwald, W., und Me Kenzie, Alex., Ueber die fractionirte Veresterung und Verseifung von Stereoisomeren	469
57. Kühling, O., Ueber das Ver- halten der arsenigen Säure gegen Permanganat	404	72. Marchwald, W., Ueber die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles I	479
58. Hofmann, K. A., Korn, A., und Strauss, E., Ueber die Einwirkung von Kathodenstrah- len auf radioactive Substanzen	407	73. Marchwald, W., und Me Kenzie, Alex., Ueber die Tren- nung der Amylalkohole des Fuselöles. II	485
59. Feuerstein, W., und Musca- lus, A., Ueber das 2-Oxyben- zylacetophenon	409	74. Mayer, Paul, Ueber das Ver- halten der d -Gluconsäure im Organismus	492
60. Feuerstein, W., Ueber einige substituirte Benzalindanone	412	75. Sachs, Franz, Ueber die Dar- stellung von Anilen der Säure- cyanide	494
61. Feuerstein, W., Ueber das 8.4.8'.4'-Tetramethoxystilben	415	76. Kutscher, Fr., Ueber das Anti- pepton	504
62. Vanino, L., und Hauser, O., Verbindungen von Wismuth- chlorid mit organischen Basen	416	77. Willstätter, Richard, und Lessing, Rudolf, Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{19}H_{16}$ aus Chinit	506
63. Pechmann, H. v., und Kraft, E. v., Ueber Cumarine aus Phenol. (Studien über Cuma- rine. VII. Mittheilung)	421	78. Simonis, H., Ueber die Ein- wirkung von primären Aminen	

	Seite		Seite
auf Mucobrom- und Mucochlor- Säure und deren Ester. (I. Mit- theilung.)	509	Oxydation des Benzaldehydra- zons	528
79. Willstätter, Richard, und Bode, Adolf, Zur Kenntnis der Ecgoninsäure	519	81. Bamberger, Eug., und Grob, Jac., Ueber das Verhalten des Phenanthrenchinons gegen Phe- nylhydrazin	588
80. Bamberger, Eug., und Grob, Jac., Ueber die Einwirkung von Natriummethylat auf Phenyl- nitroformaldehydrazon und die		82. Bamberger, Eug., und Grob, Jac., Ueber das Acetylamidra- zon	589

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Bamberger, E. 528, 588, 589.	Jolles, A. 886.	Musculus, A. 409.
Bode, A. 519.	Korn, A. 407.	Pechmann, H. v. 878, 421, 428, 427.
Eidmann, W. 890.	Kraft, E. v. 421, 428.	Poppenberg, O. 899.
Feist, K. 464.	Kühling, O. 404.	Röhm, O. 427.
Feuerstein, W. 409, 412, 415.	Kutscher, F. 504.	Sachs, F. 494.
Fischer, E. 488, 464.	Lehmann, F. 866.	Simonis, H. 509.
Graeger, E. 878.	Lessing, R. 508.	Stock, A. 899, 467.
Grob, J. 528, 588, 589.	Marckwald, W. 469, 479, 485.	Strauss, E. 407.
Gröger, M. 429.	Massaciu, C. 467.	Vanino, L. 416.
Hauser, O. 416.	Mayer, P. 492.	Willstätter, R. 506, 519.
Hofmann, K. A. 407.	Mc Kenzie, A. 469, 485.	Winkler, C. 898.
	Moeser, L. 890.	

Nächste Sitzung: Montag, 25. März 1901, Abends 8 Uhr präzise,
 übernächste Sitzung: Montag, 22. April 1901, Abends 8 Uhr präzise,
 im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu No. 5.

	Seite		Seite
Sitzung vom 11. März 1901 . . .	645	112. Michaelis, A., und Gunkel, E., Ueber die Einwirkung von Anilin und von Ammoniak auf das Chlormethyl des Phenylmethylchlorpyrazols . . .	728
Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 5. März 1901	644	113. Pinner, A., und Kohlhammer, E., Ueber Pilocarpin. (3. Mittheilung)	727
Mittheilungen:		114. Baeyer, Adolf, und Villiger, Victor, Ueber das Hydrat des Sulfurylchlorids	736
101. Graebe, C., Ueber Darstellung von Chlor aus Natriumchlorat und über Gewinnung von Phosphortrichlorid	645	115. Baeyer, Adolf, und Villiger, Victor, Ueber Aethylhydroperoxyd	738
102. Stebbe, Hans, Eine einfache Synthese der β -Ketonsäuren	658	116. Baeyer, Adolf, und Villiger, Victor, Ueber die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd	749
103. Eibner, A., Ueber ein halogensubstituirtes Aminomercaptan	657	117. Baeyer, Adolf, und Villiger, Victor, Ueber die salpetrige Säure	755
104. Pechmann, H. v., und Obermiller, Julius, Ueber Abkömmlinge des β -Methylumbelliferons. (Studien über Cumarine, IX. Mittheilung)	660	118. Baeyer, Adolf, und Villiger, Victor, Ueber Perisäuren und Peroxydsäuren zweibasischer organischer Säuren	762
105. Guthzeit, M., Ueber bimolekulare Dicarboxylglutaminsäureester	675	119. Vengerichten, E., Ueber Thebenidin	767
106. Wegscheider, Rud., Ueber die Veresterung der 3-Nitrophthalsäure	680	120. Steerner, E., und Calev, G., Umwandlungen und Aufspaltung der Cumarilsäure und ihrer Derivate	770
107. Stellé, R., Zur Bildungswiese der secundären symmetrischen Säurehydraside	681	121. Sprins, Julius, Ueber Isoalantolacton, ein bei der Darstellung des Alantolactons erhaltenes Nebenproduct	775
108. Kaufmann, Hugo, Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols (2. Mittheilung)	682	122. Simons, H., Notiz über die Bromderivate des Cumarons	781
109. Pietet, Amé, und Ratschy, A., Ueber neue Alkaloide des Tabaks	696	123. Marekwald, W., Berichtigung	784
110. Semmler, F. W., Ueber Wasser-, Halogenwasserstoff-, Ammoniak- u. s. w. -Abspaltung in der Terpenreihe	708		
111. Nastakoff, A., Untersuchungen über die Oxycellulosen. (Vorläufige Mittheilung)	719		

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Baeyer, A. 786. 788. 749. 755. 762.	Marekwald, W. 784. Michaelis, A., 728. Nastukoff, A. 719. Obermiller, J. 680. Pechmann, H. v. 660. Pictet, A. 696. Pinner, A. 727. Rotschy, A., 696. Semmler, F. W. 708.	Simonis, H. 781. Sprinz, J. 775. Stobbe, H. 658. Stoermer R. 770. Stollé, R. 681. Villiger, V. 786. 788. 749. 755. 762. Vongerichten, E. 767. Wegscheider, R. 680.
--	--	--

Nächste Sitzung: Montag, 22. April 1901, Abends 8 Uhr präcise,
 übernächste Sitzung: Montag, 13. Mai 1901, Abends 8 Uhr präcise
 im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Inhaltsangabe zu No. 6.

	Seite		Seite
Sitzung vom 25. März 1901 . . .	785	139. Scholl, Roland, und Schöfer, Alwin, Ueber die Einwirkung von Bromessigester auf Silbernitrit . . .	870
Mittheilungen:		140. Nöhlau, Richard, u. Heinze, Max, Zur Charakteristik der Amidozoverbindungen . . .	881
124. Flürscheim, B., Ueber <i>p</i> -Methylbenzylidenacetessigester . . .	787	141. Clauser, Robert, Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe in organischen Verbindungen . . .	889
125. Kohn, M., Ueber das Oxim des Diacetonamins . . .	792	142. Komppa, Gust., Ueber die Undekamethylendicarbonsäure und die Elektrosynthese der Dekamethylendicarbonsäure . . .	895
126. Fischer, Emil, und Senffert, Otto, Ueber das Indazol . . .	795	148. Schilling, Bruno, Zur Kenntniss der Griess'schen γ -Diamidobenzoesäure und der Verbindungen derselben mit Zuckerarten . . .	902
127. Hartley, W. N., und Ramage, Hugh, Spectroskopische Untersuchung der Flammen, welche beim Herdfrischen und dem »basischen« Bessemer-Process auftreten . . .	799	144. Hofmann, K. A., und Strauss, Eduard, Ueber das radioactive Blei . . .	907
128. Schiff, Hugo, Anilin- und Chinolin-Derivate von Metalltrichloriden . . .	804	145. Hofmann, K. A., und Heidepriem, W., Eine Brögerit-Analyse . . .	914
129. Japp, Francis R., und Davidson, W. B., Ueber das Phenanthroxazin . . .	808	146. Lüb, Walther, Ueber pyrogenetische Reactionen mittels des elektrischen Stromes . . .	915
130. Mohr, Otto, Eine Synthese der $\alpha\alpha'$ -Dimethyladipinsäuren . . .	807	147. Michael, Arthur, Zur Kenntniss der Perkin'schen Reaction . . .	918
131. Wedekind, Edgar, Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol . . .	813	148. Fischer, Otto, Ueber Benz- und Napht-Imidazole . . .	930
132. Erlenmeyer jun., E., Ueber die Condensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd . . .	817	149. Fischer, Otto, Zur Kenntniss der Isorosindulin- resp. Isorosindon-Reaction . . .	940
133. Hantzsch, A., und Schwab, Otto, Zur Kenntniss der Condensationsproducte aus Aldehyden und Aminen . . .	822	150. Stock, Alfred, Ueber die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Borbromid . . .	949
134. Schwab, Otto, Ueber die Condensation des Orthooxybenzylidenanilins . . .	839	151. Koenigs, Wilhelm, und Knorr, Eduard, Ueber einige Derivate des Traubenzuckers und der Galactose . . .	957
135. Hantzsch, A., und Witz, Rudolf, Ueber Anile aus Thiophenaledehyd . . .	841	152. Braren, W., und Buchner, E., Ueber Pseudophenyllessig- oder Norcaradiencarbonsäure . . .	982
136. Curtius, Th., und Pauli, H., Oxydation von symmetrischen secundären Benzylhydrazinen, $R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot R$, zu Hydrazonen, $R \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot R$. . .	847	153. Nencki, M., und Zaleski, J., Ueber die Reductionsproducte des Hämins durch Jodwasser-	
137. Baeyer, Adolf, und Villiger Victor, Ueber die Sulfomono-persäure (Caro'sche Säure) . . .	853		
138. Scholl, Roland, Ueber einige Condensationsproducte aliphatischer Nitroverbindungen . . .	862		

	Seite		Seite
stoff und Phosphoniumjodid und über die Constitution des Hamins und seiner Derivate .	997	lendiamin, sowie einige neue Derivate des α, β -Naphtho- nazins	1050
154. Bistrzycki, A., und Herbst, C., Ueber einige aliphatische γ - und aromatische <i>o</i> -Aldehy- doshuren	1010	162. Riiber, N., Eine Modification des Landsberger'schen Ap- parates zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung	1060
155. Thoms, H., und Beckstroem, R., Ueber die Bestandtheile des Calmusöles	1021	163. Hofman, K. A., und Prandtl, W., Ueber die Zirkonerde im Euxenit von Brevig	1064
156. Thoms, H., und Wentzel, M., Ueber die Basen der Mandra- gorawurzel	1023	164. Haenssermann, C., und Müll- ler, Aug., Ueber einige Ab- kömmlinge des Phenyläthers. 1069	
157. Liebermann, C., Ueber Eupit- ton und Pittakall	1026	165. Bouveault, L., Ueber das α -Acetylfurfuran des Holz- theers und seine Synthese . 1072	
158. Liebermann, C., und Wieder- mann, F., Ueber Eupittonde- rivate	1031	166. Chattaway, F. D., und Or- ton, K. J. P., Die Chloramino- Derivate des symmetrischen Diphenylharnstoffes und deren Umwandlungen	1073
159. Liebermann, C., Zur Theorie der Farbentöne	1040	167. Chattaway, F. D., und Or- ton, K. J. P., Die Bromirung des symmetrischen Diphenyl- harnstoffes	1078
160. Wenzel, G., Ueber die Ein- wirkung von Halogen und Schwefelkohlenstoff auf Natri- ummethylenverbindungen . . 1043		Berichtigungen	1082
161. Lindenbaum, S., Einwirkung von 2,3-Dibrom- α -Naphthochi- non auf <i>o</i> -, <i>m</i> - und <i>p</i> -Pheny-			

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Baeyer, A. 858.	Herbst, C. 1010.	Prandtl, W. 1064.
Beckstroem, R. 1021.	Hofmann, K. A. 907.	Ramage, H. 799.
Bistrzycki, A. 1010.	914. 1064.	Riiber, N. 1060.
Bouveault, L. 1072.	Japp, F. R. 806.	Schiff, H. 804.
Braren, W. 982.	Knorr, E. 957.	Schilling, B. 902.
Buchner, E. 982.	Koenigs, W. 957.	Schöfer, A. 870.
Chattaway, F. D. 1073.	Kohn, M. 792.	Scholl, R. 862. 870.
1078.	Komppa, G. 895.	Schwab, O. 822. 889.
Clauser, R. 889.	Liebermann, C. 1026. 1031.	Seuffert, O. 795.
Curtius, Th. 847.	1040.	Stock, A. 949.
Davidson, W. B. 806.	Lindenbaum, S. 1060.	Strauss, Ed. 907.
Erlenmeyer jun., E. 817.	Löb, W. 915.	Thoms, H. 1021. 1023.
Fischer, E. 795.	Michael, A. 918.	Villiger, V. 853.
Fischer, O. 930. 940.	Möhlau, R. 881.	Wedekind, E. 813.
Flürscheim, B. 787.	Mohr, O. 807.	Wentzel, M. 1023.
Haenssermann, C. 1069.	Müller, A. 1069.	Wenzel, G. 1043.
Hantzsch, A. 822. 841.	Nencki, M. 997.	Wiedermann, F. 1031.
Hartley, W. N. 799.	Orton, K. J. P. 1073. 1078.	Witz, R. 841.
Heidepriem, W. 914.	Pauli, H. 847.	Zaleski, J. 997.
Heinze, M. 881.		

Nächste regelmässige Sitzung: Montag, 13. Mai 1901, Abends 8 Uhr
präcise, übernächste Sitzung: Montag, 10. Juni 1901, Abends 8 Uhr
präcise im Hörsaal des Hofmann-Hauses (Sigismundstr. 4).

Besondere Sitzung (zusammenfassender Vortrag, s. S. I): Sonnabend,
1. Juni 1901, Abends 8 Uhr präcise, im Hörsaal des Hofmann-Hauses.

Inhaltsangabe zu No. 7.

	Seite		Seite
Sitzung vom 22. April 1901 . . .	1088	179. Stoermer, R., Zur Bezeich- nungsweise der Cumaronde- rivats	1148
Mittheilungen:		180. Ullmann, F., und Pader- madjian, G., Ueber eine neue Synthese aromatischer Sulfone	1150
168. Kehrman, F., und Hlby, W., Ueber Chlor-Derivate von Azonium-Farbstoffen. I . . .	1085	181. Marekwald, W., und Chain, M., Ueber die Darstellung des Morpholins	1157
169. Kehrman, F., und Müller, H., Ueber Chlorderivate von Azonium-Farbstoffen. II . . .	1095	182. Lippmann, Edmund O. von, Ueber ein Vorkommen von Chinasäure	1159
170. Kehrman, F., u. Krazler, S., Ueber Chlorderivate von Azonium-Farbstoffen. III . . .	1102	183. Vongerichten, E., Ueber Morphidin	1162
171. Marchlewski, L., und Son- nowski, J., Zur Kenntnis des Isatins und seiner Derivate. IV. Mittheilung: Ueber Cuma- rophenazine	1108	184. Tafel, Julius u. Ach, Benno, Elektrolytische Reduction des Xanthins	1165
172. Marchlewski, L., und Rad- cliffe, L. G., Zur Kenntnis des Isatins	1118	185. Tafel, Julius u. Ach, Benno, Reductionsproducte aus Gua- nin	1170
173. Skraup, Zd. H., und König, J., Ueber Cellulose, eine Bi- ose aus Cellulose	1115	186. Tafel, Julius, Ueber die Te- trahydroharnsäure	1181
174. Otto, M., Notiz über die Mole- kulargewichtsbestimmung des Ozons mittels der Wage . . .	1118	187. Ladenburg, A., und Quasig, B., Quantitative Bestimmung des Ozons	1184
175. Busch, M., Stereoisomerie bei Hydrazone der Dithio- kohlen säure ester	1119	188. Bülow, Carl und Wagner, Hermann, Ueber Derivate des [1.4-Benzopyranols] der Mut- tersubstanz einer neuen Klasse von Farbstoffen	1189
176. Vanino, L., Ueber das Ver- halten wässriger Formaldehyd- lösung gegen Schiesbaum- wolle	1128	189. Kehrman, F., u. Kiehler, J., Ueber Nitro- und Amido- Flavinduline	1210
177. Pinnow, Joh., Ueber die Bil- dung aromatischer quaternä- rer Ammoniumverbindungen . .	1129	190. Kehrman, F., u. Guggen- heim, B., Zur Kenntniss der Fluorindine	1217
178. Wohl, A., u. Oesterlin, L., Ueberführung der Weinsäure in Oxalessigsäure durch Was- serabspaltung bei niederer Temperatur	1189	191. Kehrman, F., u. Misalin, E., Ueber die Constitution des Isorosindulins No. 8 und einige Derivate des Trinitro- α -naphthols, OH : NO ₂ : NO ₂ : NO ₂ = 1.2 : 4 : 8	1224

	Seite		Seite
192. Gabriel, S., und Colman, J., Synthesen in der Purinreihe	1284	198. Michaelis, A., und Flem- ming, A., Ueber die Phos- phinsäuren des Dibenzylme- thans und des Oxymethylen- camphers	1291
193. Moschner, J., Ueber das Oxy-4-hydrinden und einige neue Xylol- und Aethylben- zol-Derivate	1257	199. Michaelis, A., Voss, U., u. Greiss, M., Ueber einige Phe- nylalkyl-5-halogenpyrazole	1800
194. Kehler, E. A., Zur Kennt- nis d. Phenacyllävulin (Phen- heptandion-(4.7)-säure-(1) und über eine neue Carbon- säure, C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N, der Pyrrol- gruppe	1262	200. Bamberger, Eug., und De- muth, Ed., Studien über orthoamidirte Benzaldoxime	1809
195. Börnstein, E., Ueber die Oxydation des Anilins	1268	201. Conrad, M., und Reinbach, H., Condensationen von Bar- bitursäure und Aldehyden	1839
196. Börnstein, E., Ueber die Oxydation des p-Toluidins	1274	202. Stollé, R., Ueber Acetale des Paradiketoheexamethylens	1844
197. Börnstein, E., Zur Chemie des Anilinschwarz	1284	203. Scholl, R., und Nörr, W., Berichtigung	1845
		Berichtigungen	1846

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Ach, B. 1165. 1170.	Kehrmann, F. 1085. 1095.	Quasig, B. 1184.
Bamberger, E. 1809.	1102. 1210. 1217. 1224.	Radcliffe, L. G. 1118.
Börnstein, E. 1268. 1274. 1284.	König, J. 1116.	Reinbach, H. 1889.
Bülow, C. 1189.	Krazler, S. 1102.	Scholl, R. 1845.
Busch, M. 1119.	Ladenburg, A. 1184.	Skraup, Zd. H. 1115.
Chain, M. 1157.	Lippmann, E. O. v. 1159.	Sosnowski, J., 1108.
Colman, J. 1284.	Marchlewski, L. 1108. 1118.	Stoerner, R. 1148.
Conrad, M. 1889.	Marckwald, W. 1157.	Stollé, R. 1844.
Demuth, E. 1809.	Michaelis, A. 1291. 1800.	Tafel, J. 1165. 1170. 1181.
Eichler, J. 1210.	Misslin, E. 1224.	Ullmann, F. 1150.
Flemming, A. 1291.	Moschner, J. 1257.	Vanino, L. 1128.
Gabriel, S. 1284.	Müller, H. 1095.	Vongerichten, E. 1162.
Greiss, M. 1800.	Nörr, W. 1845.	Voss, U. 1800.
Guggenheim, B. 1217.	Oesterlin, L. 1189.	Wagner, H. 1189.
Hiby, W. 1085.	Otto, M. 1118.	Wohl, A. 1189.
Kehler, E. A. 1262.	Pasdermajian, G. 1150.	
	Pinnow, J. 1129.	

Die Mitglieder werden gebeten, alle Adressen-Veränderungen so rasch als möglich der Buchhandlung von R. Friedländer & Sohn, Berlin NW. 6, Carlstr. 11, anzuzeigen. Die innerhalb Deutschlands wohnenden Mitglieder wollen gefälligst ausserdem unverzüglich ihrer Postanstalt die neue Adresse mittheilen, da sonst die Post — bei der vom 1. April ab eingeführten Versendung der »Berichte« und des »Centralblattes« durch das Postzeitungsamt — die Nachsendung ablehnt. Im Falle vorübergehender Abwesenheit wollen die Mitglieder für Empfangnahme der Hefte an ihrem ständigen Wohnort Sorge tragen.

