

Nimmt man nun an, dass die Punkte 1. 2, 3. 4, 5. 6, sich sehr stark, die Punkte 2. 3, 4. 5, 6. 1 aber sehr schwach anziehen, so wird die Resultante aller Anziehungen auf einen Punkt einen ziemlich kleinen Winkel mit den Seiten des Sechsecks bilden und dadurch eine Bewegung eintreten, die der von Kekulé angegebenen sich einigermassen nähert. Ob dabei aber auf die Dauer ein Zustand des Gleichgewichts heraus käme, ist sehr zweifelhaft, eine analytische Untersuchung hierüber, wie über die Form der Bahnen, dürfte übrigens ein ziemlich schwieriges Problem sein.

Jedenfalls aber ist eine solche Annahme deshalb unwahrscheinlich, weil dann das Benzol ausserordentlich leicht in drei Moleküle Acetylen zerfallen müsste.

Dies sind die Bedenken, welche ich gegen Kekulé's Hypothese geltend machen möchte. Ich habe geglaubt, dass es nicht überflüssig sei dieselben zu veröffentlichen; denn, sind sie begründet, so ist der Wissenschaft damit ein Dienst geleistet, sind sie aber unbegründet, so wird die Widerlegung derselben nur dazu dienen die Hypothese Kekulé's zu befestigen.

Carlsruhe, 30. Mai 1872.

### 183. G. Sarnow: Ueber die aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CV; vorgefr. vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich der Gesellschaft eine kurze Mittheilung gemacht über eine aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure \*) und einige Derivate dieser Säure beschrieben. Ich habe mich seitdem eingehender mit derselben beschäftigt und gefunden, dass sie durchaus nicht, wie ich damals annahm, identisch ist mit der von Geuther \*\*) aus Aethyldiacetsäure mit Phosphor-pentachlorid dargestellten Monochlortetracrylsäure, deren Schmelz- und Siedepunkt sie nahezu besitzt. Geuther hat näm ich aus der Monochlortetracrylsäure durch Behandlung mit Kalilauge eine Säure ( $C_4H_4O_2$ ) dargestellt, welche er als Tetrolsäure bezeichnet; mir ist es jedoch bei gleichem Verfahren, selbst wenn die verschiedensten Bedingungen inne gehalten wurden, nicht möglich gewesen, ein ähnliches Zersetzungsprodukt zu erhalten. Ich habe sowohl das Kaliumsalz der Säure, als auch den Aether derselben mit alkoholischer Kalilauge gekocht, habe sowohl die Operation bis zur völligen Beendigung fort-

\*) Diese Berichte 1871. 781.

\*\*) Geuther, Jenaische Zeitschrift Bd. 8. Heft 4.

geführt, als auch bald nach dem Beginn der Zersetzung unterbrochen konnte jedoch nie auch nur eine Spur Tetrolsäure constatiren. Statt erhielt ich ein syrupartiges für die Untersuchung wenig geeignetes Produkt. Es scheint demnach eine Herausnahme von Chlor in der Form von Salzsäure bei meiner Säure nicht ohne Zerstörung des Moleküls möglich zu sein, und das Chloratom muss in derselben also eine andere Stelle einnehmen als in der Monochlortetracrylsäure.

Auch das Silbersalz meiner Monochlorcrotonsäure und das der Monochlortetracrylsäure scheinen sich von einander zu unterscheiden; denn Geuther beschreibt das von ihm erhaltene Silbersalz als feinkrystallinisch, während das meiner Säure lange, schöne und beständige Nadeln bildet. Ich habe leider nicht Gelegenheit gehabt, beide in Substanz mit einander vergleichen zu können.

Alle Reactionen, welche darauf hinzielen das Chlor aus der aus Crotonchloral dargestellten Monochlorcrotonsäure herauszunehmen, gehen entweder schwierig von statten oder bleiben ganz ohne Erfolg. Zinkstaub mit der wässrigen Lösung derselben tagelang gekocht, löst sich zum Zinksalz, lässt aber das gebildete Salz dann unverändert. Silberoxyd zersetzt bei tagelangem Kochen nur einen kleinen Theil der Säure unter Abscheidung von Chlorsilber und wirkt erst im geschlossenen Rohr bei hoher Temperatur, dann aber völlig zerstörend auf sie ein. Auch Ammoniak vermag bei 120° noch nicht das Chlor herauszunehmen, erst bei 150° bildet sich Chlorammonium und es entsteht gleichzeitig ein neutraler nicht krystallisirbarer Körper, welchen ich geneigt bin für die Amidosäure zu halten, aber noch nicht völlig chlorfrei unter Händen gehabt habe. — Natriumamalgam nimmt, zu einer concentrirten, wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Monochlorcrotonsäure gesetzt, schliesslich alles Chlor heraus unter Bildung einer in farblosen Täfelchen krystallisirenden Säure, welche durch die Analyse als Crotonsäure erkannt wurde; sie besitzt den Schmelzpunkt von 72° und scheint demnach identisch zu sein mit der von Kekulé aus Crotonaldehyd dargestellten Säure und mithin auch mit den auf verschiedenen Wegen aus Cyanallyl gewonnenen Crotonsäuren.

Durch den Umstand, dass das Chloratom in der Monochlorcrotonsäure so schwer durch andere Körper zu ersetzen ist, glaube ich mich berechtigt, wie ich bereits in der früheren Abhandlung ausgesprochen habe, zu der Annahme, dass das Chlor hier an einem Kohlenstoff hängt, an welchem weiter kein Wasserstoff gebunden ist, denn in diesem Falle wird ja, wie z. B. die substituirten Benzole beweisen, dass Chlor ganz besonders fest gehalten.

Der früher zu 94° angegebene Schmelzpunkt der Monochlorcrotonsäure muss nach wiederholten Versuchen auf 96° berichtigt werden, die Säure beginnt schon bei 206° zu siedeln, die Hauptmenge geht jedoch erst bei 212° über.

Die Salze der Monochlorcrotonsäure sind zum Theil schön krystallisirbare Körper. Bei folgenden ist die Zusammensetzung durch die Analyse festgestellt worden:

**Kaliumsalz** ( $C_4 H_4 Cl O_2, K$ ). Ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus dieser Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln ab; aus Alkohol krystallisirt es in Form fettglänzender Blättchen.

**Natriumsalz** ( $C_4 H_4 Cl O_2, Na$ ). Scheidet sich aus wässriger Lösung erst aus, wenn diese fast bis zur Trockne verdampft ist und zeigt dann nur undeutlich ausgeprägte Krystallformen; beim Abdampfen der alkoholischen Lösung wird es als amorphe seifenartige Masse zurückgelassen.

**Ammoniumsalz** ( $C_4 H_4 Cl O_2, NH_4$ ). Obwohl auch in Wasser leicht löslich, scheidet es sich in Form grosser Blättchen oder dicker sechsseitiger Tafeln aus; es sublimirt schon bei  $100^\circ$  und bildet dann feine rhombische Blättchen.

**Silbersalz** ( $C_4 H_4 Cl O_2, Ag$ ). Löst sich in Wasser ziemlich schwer, lässt sich aus diesem umkrystallisiren und bildet lange, anfangs schneeweisse, am Lichte sich grau färbende, aber beständig bleibende Nadeln.

**Bleisalz** [ $(C_4 H_4 Cl O_2)_2, Pb + H_2 O$ ]. Glänzende Blättchen und Nadeln; verliert über  $100^\circ$  erhitzt das Wasser, schmilzt und geht in eine spröde, glasartige Masse über, welche bei längerem Kochen mit Wasser wieder in das ursprüngliche Salz zurückgeführt wird.

**Kupfersalz** [ $(C_4 H_4 Cl O_2)_2, Cu . Cu (OH)_2$ ]. Wird im basischen Zustande nach nebenstehender Formel stets erhalten, wenn man ein Alkalisalz der Monochlorcrotonsäure mit Kupfersulfat versetzt und bildet ein anscheinend amorphes, hellblaues Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist. — Das neutrale Salz wurde erhalten durch Sättigen der freien Säure mit Kupfercarbonat und Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure, es scheidet sich in Form blauer Prismen ab, geht aber beim Erwärmen der Lösung in das basische Salz über.

**Kalksalz** [ $(C_4 H_4 Cl O_2)_2, Ca$ ]. Dicke, warzenförmig gruppirte Prismen von mattem Ansehen.

**Baryumsalz** [ $(C_4 H_4 Cl O_2)_2, Ba$ ]. Dünne fettglänzende Blättchen, in Wasser leichter löslich als das Kalksalz.

**Monochlorcrotonsäure-Aethyläther** ( $C_4 H_4 Cl O_2, \dots C_2 H_5$ ). Dargestellt durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure, bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehm obstartigem, an die freie Säure erinnernden Geruch und besitzt den Siedepunkt von  $176^\circ$ .

#### Monochlorcrotonnitril



Das Monochlorcrotonnitril ist nach gewöhnlichem Verfahren aus

dem Monochlorcrotonamid vermittelt Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden. Wendet man die von der Theorie gebotenen Verhältnisse an, so erhält man eine nahezu theoretische Ausbeute an Nitril; ist dagegen Phosphorsäureanhydrid im Ueberschuss vorhanden, so wirkt dieses weiter zerstörend, Salzsäure entweicht in Menge und es hinterbleibt ein bedeutender Rückstand an Kohle. — Das Monochlorcrotonnitril bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit und besitzt einen angenehmen, an Benzonnitril erinnernden, jedoch mehr ätherischen Geruch. Es siedet bei  $136^{\circ}$ , verdampft jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff . .	47,29	47,38
Wasserstoff . .	3,94	4,39
Chlor . . . .	34,98	35,17.

Die Dampfdichte wurde zu 50,70 gefunden, die Theorie verlangt 50,75.

#### Monochlorbibrombuttersäure ( $C_4 H_5 Cl Br_2 O_2$ ).

Setzt man Brom zu einer Lösung der Monochlorcrotonsäure, so wird es sofort aufgenommen und die Flüssigkeit bleibt farblos, bis ein Molekül auf ein Molekül Säure hinzugefügt ist. Das Brom addirt sich der Säure hinzu und bildet die Monochlorbibrombuttersäure, welche bei der Darstellung anfangs in Form eines Oels ausfällt, aber bald krystallinisch erstarrt. Sie löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwierig, durch heisses wird sie zersetzt. Alkohol dagegen nimmt sie leicht auf und lässt sie beim Verdampfen in Form einer strahlig krystallinischen Masse zurück; Aether löst sie ungemein leicht. Aus wässriger Lösung wird sie in Form glasglänzender Prismen erhalten, welche unter der Glocke der Luftpumpe sehr schnell, ohne an Gewicht zu verlieren, matt und porzellanartig werden; sie zeigen einen Schmelzpunkt von  $92^{\circ}$ , die geringste Menge von Feuchtigkeit veranlasst sie aber bei bedeutend niedrigerer Temperatur flüssig zu werden, und unter Wasser liegt der Schmelzpunkt sogar bei  $37^{\circ}$ . Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
Kohlenstoff . .	17,11	17,82	
Wasserstoff . .	1,78	2,17	
Brom . . . .	57,04	57,01	56,86
Chlor . . . .	12,65	12,68	12,64.

Die Salze der Monochlorbibrombuttersäure sind sehr leicht in Wasser löslich, mit Ausnahme des Silber-, Blei- und Mercurosalzes.

**Silbersalz** ( $C_4 H_4 Cl Br, O_2, Ag$ ). Wird als weisser klein krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn Silbernitrat zu einem Alkalisalz der Säure gesetzt wird. Es löst sich nur schwer in Wasser, leicht dagegen in Ammoniak; in trockenem Zustande ist es ziemlich beständig; mit der Mutterlange längere Zeit in Berührung wird es zersetzt unter Abscheidung von Bromsilber.

**Bleisalz** [ $(C_4 H_4 Cl Br, O_2), Pb + H, O$ ]. Aus concentrirten Lösungen fällt es in Form von kleinen, warzenförmig gruppirten Nadeln, aus verdünnteren Lösungen setzt es sich nach einiger Zeit in grösseren Krystallen ab.

**Mercurosalz**. Aus mässig concentrirter Lösung in Form weisser Nadeln gefällt.

Sämmtliche Salze der Monochlorbibrombuttersäure erleiden beim Kochen mit Wasser Zersetzung, es bildet sich ein Bromid, Kohlensäure spaltet sich ab und es geht mit den Wasserdämpfen, ein in Wasser unlösliches auf Lakmuspapier nicht reagirendes Oel über, welches einen eigenthümlichen an Phosgengas erinnernden Geruch besitzt. Es zersetzt sich theilweise in Wasser unter Abspaltung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure; vom Wasser getrennt und getrocknet lässt es sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Die Analysen führten in Folge dessen zu keinem befriedigenden Resultate, es lässt sich aber nach denselben vermuthen, dass nach Abspaltung des Bromids und der Kohlensäure aus der Monochlorbibrombuttersäure zunächst der Rest des Moleküls als Monochlormonobrompropylen auftritt, sich aber in Gegenwart von Wasser unter Bildung verschiedener Produkte weiter zerlegt. — Die Art der Zersetzung scheint bei den verschiedenen Salzen genau dieselbe zu sein. Auch die freie Säure verhält sich beim Kochen mit Wasser genau wie ihre Salze. Unterwirft man dieselbe der trocknen Destillation, so spaltet sich zunächst etwas freies Brom ab, dann entweicht Bromwasserstoffsäure in Menge und es geht eine gut krystallisirende Säure vermisch mit einem gelblichen, nicht krystallisationsfähigen Produkt über, während sich Kohle in der Retorte anscheidet. Die gut krystallisirte Säure erwies sich, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser als regenerirte Monochlorcrotonsäure.

Behandelt man die Monochlorbibrombuttersäure mit Zink und Salzsäure, so wird das Brom wieder herausgenommen, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt, man erhält wieder die Monochlorcrotonsäure.

Da bei der Behandlung der Trichlorcrotonsäure mit nascirendem Wasserstoff ein Chloratom hartnäckig in der Säure zurückgehalten wird, so lag es nahe zu versuchen, ob das Crotonchloral unter gleichen Bedingungen sich ähnlich verhalten würde. Es wurde deshalb sowohl mit Zink und Salzsäure, als auch mit Zinkstaub und Wasser digerirt, lieferte indess ein weniger gutes Resultat, wie die Säure. Es scheint sich zwar auch hier vorzugsweise Monochlorcrotonaldehyd zu

bilden, es entsteht aber gleichzeitig eine beträchtliche Menge Crotonaldehyd, welcher sich durch Destillation nicht von jenem trennen lässt. Ich habe, indem ich das bei 130—140° übergehende Produkt wiederholt fractionirte und der Analyse unterwarf, Zahlen erhalten, welche nahezu auf die Zusammensetzung des Monochlorcrotonaldehyd hinweisen, konnte diesen aber noch nicht in voller Reinheit erhalten. Ich suche augenblicklich nach einem Mittel denselben vom Crotonaldehyd zu trennen und hoffe, in kurzer Zeit diese Mittheilung vervollständigen zu können.

124. A. W. Hofmann und A. Geyger: Ueber einige von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CVI; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

I. Azodiphenylblau.

In einem der Gesellschaft vor etwa 3 Jahren vorgelegten Aufsatze hat der Eine\*) von uns Versuche über die Zusammensetzung des unter dem Namen Magdalaroth im Handel vorkommenden Naphtalinfarbstoffs mitgetheilt. Diese Versuche haben gezeigt, dass der Farbstoff 3 Mol. Naphtylamin entspricht, von denen sich 3 Wassermoleküle getrennt haben, und dass er durch die Einwirkung des Naphtylamins auf das Azodinaphtyldiamin, unter Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak, gebildet wird.



Der Gedanke lag nahe, diese Reaction in anderen Reihen und in anderen Combinationen zu studiren. Bei vorläufigen Versuchen zeigte es sich in der That, dass Anilin sowohl als Toluidin unter Bildung ganz ähnlicher rother Farbstoffe auf das Azodinaphtyldiamin einwirken, und es warf sich schliesslich die Frage auf, ob nicht auch der von den HH. Martius und Griess\*\*) in ihrer interessanten Abhandlung über das Amidodiphenylimid erwähnte, durch Behandlung von Azodiphenyldiamin mit Anilinsalzen entstehende, aber nicht weiter untersuchte blaue Körper in diese Gruppe von Farbstoffen gehören möge.

Eine Lösung dieser Frage durch Versuche erschien um so wünschenswerther, als die Zusammensetzung der hier in Aussicht stehenden Verbindung mit derjenigen des von den HH. Girard, de Lairs

\*) Hofmann, Berichte 1869, 374, 413.

\*\*) Martius und Griess, Monatsberichte der Akademie 1865, 640.