

**105. W. Lossen: Notiz über die reducirende Wirkung des Hydroxylamins.**

(Eingegangen am 19. März; vorgetrag. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die bekannte Fähigkeit des Hydroxylamins verschiedener Metalloxyde zu reduciren, zeigt sich vorzugsweise in Lösungen, die auf irgend eine Art basisch gemacht sind. Es liegen mir jedoch auch Beobachtungen vor, nach welchen auch in neutralen oder sauren Lösungen Reduction stattfinden kann. Beim Eindampfen einer Lösung von Kupfervitriol und salzsaurem Hydroxylamin findet Abscheidung von Kupferchlorür statt. Auch Platinchlorid und Hydroxylaminchlorhydrat wirken bei längerem Erhitzen ihrer Lösung auf einander ein<sup>1)</sup>. — Zur Mittheilung dieser gelegentlichen Beobachtungen veranlasst mich die im letzten Heft dieser Ber., S. 219 enthaltene Notiz der HHrn. V. Meyer und J. Locher über die Reduction des Hydroxylamins durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platinchlorid. Ob bei dieser interessanten Reaction die zwischen Platinchlorid und Hydroxylaminsalz für sich mögliche Wechselwirkung eine Rolle mitspielt, kann ich im Augenblick nicht beurtheilen.

Die Reduction verschiedener Metallsalze durch Hydroxylamin führt zur Bildung mancher beachtenswerther Verbindungen, deren Studium indessen noch nicht beendet ist. Vergeblich habe ich bisher unter diesen nach einem Dihydroxylamin gesucht, welches sich etwa durch sehr gemässigte Oxydation des Hydroxylamins bilden könnte. Die krystallisirten Produkte, die isolirt werden konnten, erwiesen sich als Hydroxylamin doppelsalze oder als Abkömmlinge metallhaltiger Hydroxylamine; so z. B. die früher<sup>2)</sup> schon beschriebene Verbindung  $4\text{NH}_3\text{O}, \text{PtCl}_2$ , welche dem Chlorhydrat der ersten Reiset'schen Base entspricht. — Als Oxydationsprodukte des Hydroxylamins fand ich Stickstoff und Stickoxydul, deren Bildung leicht verständlich ist.

Heidelberg, 17. März 1875.

**106. Rudolph Fittig: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.**

(Eingegangen am 22. März; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

**1) Ueber die Terpenylsäure, ein neues Oxydationsprodukt des Terpentins von Carl Hempel.**

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte VIII, 21) ist angegeben worden, dass bei der Oxydation des krystallisirten Terpens mit chrom-

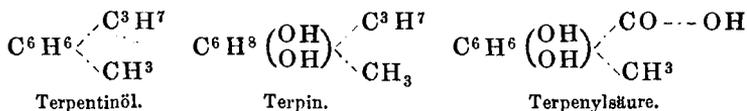
<sup>1)</sup> Man vergleiche auch Ann. Ch. u. Ph. 160, 247.

<sup>2)</sup> Ann. Ch. u. Ph., I. c.

saurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure eine neue, in Wasser leicht lösliche Säure gebildet wird, welche beim Verdunsten ihrer Lösung im Exsiccator als farbloser, dem Glycerin ähnlicher Syrup zurückbleibt. Die fortgesetzte Untersuchung hat gezeigt, dass diese Säure sehr leicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann, wenn man die concentrirte, wässrige Lösung derselben längere Zeit an der Luft stehen lässt. Sie erstarrt dann nach und nach fast vollständig. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Wasser kann die neue Säure, die Terpenylsäure genannt werden mag, sehr leicht vollständig rein erhalten werden. Sie ist nach der Formel  $C^8H^{12}O^4$  zusammengesetzt. Aus Wasser, worin sie leicht löslich ist, krystallisirt sie in farblosen, strahlig vereinigten Blättern mit 1 Mol. Krystallwasser, die im Exsiccator in Folge von Verlust des Krystallwassers zu Pulver zerfallen. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt bei  $90^\circ$ .

Die Terpenylsäure ist einbasisch und dadurch charakterisirt, dass fast alle ihre Salze in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Selbst die ziemlich concentrirte Lösung ihres Ammoniumsalses giebt mit keinem der gewöhnlichen Metallsalze eine Fällung. Das Silbersalz  $C^8H^{11}O^4Ag$  wird aus heisser, concentrirter Lösung als eine weisse, lockere, krystallinische Masse erhalten, die sich am Licht und bei  $90^\circ$  nicht schwärzt. Das Kupfersalz  $(C^8H^{11}O^4)_2Cu$  scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in kleinen, wohl ausgebildeten, compacten, dunkelblauen Krystallen ab. Das Baryum- und Calciumsalz konnten nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden.

Nach den Untersuchungen von Oppenheim ist man berechtigt das Terpin als einen zweisäurigen Alkohol aufzufassen. Es lag danach die Vermuthung nahe, dass die Terpenylsäure zu dem Terpin und Terpentinöl in der durch die folgenden Formeln ausgedrückten Beziehung stehen könnte:



Bei der Bildung der Terpenylsäure würde dann durchaus derselbe Vorgang stattfinden, wie bei der Oxydation des Terpentinöls zu Paratoluylsäure.

Die nähere Prüfung hat indess diese Vermuthung nicht bestätigt. Der Aethyläther der Terpenylsäure — ein gut krystallisirender, bei  $36$  bis  $38^\circ$  schmelzender und bei ungefähr  $300^\circ$  fast ohne Zersetzung destillirbarer Körper, welchen man leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf terpenylsaures Silber erhalten kann — wird durch Erhitzen

mit Chloracetyl auf 100° nicht verändert. Die Säure kann demnach keine Hydroxylgruppen enthalten.

Ihrer Zusammensetzung nach erscheint die Terpenylsäure als das nächste Homologe der Terebinsäure und die weiteren, bis jetzt aber noch nicht abgeschlossenen Versuche machen es in der That wahrscheinlich, dass sie der Terebinsäure analog constituirt ist. Alle Salze der Terpenylsäure reagiren sauer, wenn sie durch Behandeln der Säure mit kohlensauren Salzen bereitet sind. Wendet man aber zur Darstellung Baryt- oder Kalkhydrat an, so erhält man nach der Entfernung des überschüssig zugesetzten Hydroxyds mit Kohlensäure, neutral reagirende Flüssigkeiten, aber diese scheiden beim Abdampfen an der Luft regelmässig wieder kohlensaures Salz ab, selbst wenn man dieselben vier- oder fünfmal zur Trockne gebracht und den Rückstand wieder in kaltem Wasser aufgelöst hat, und die Analyse der so bereiteten Salze ergab jedesmal erheblich mehr Metall als den obigen Formeln entspricht. Auch beim Erhitzen zeigt die Terpenylsäure ein ähnliches Verhalten, wie die Terebinsäure. Sie schmilzt anfänglich, dann tritt deutliche Gasentwicklung ein und es destillirt eine gelb gefärbte, beim Erkalten nicht erstarrende Flüssigkeit über. Dabei steigt das im Dampf befindliche Thermometer ganz allmählich von 150° auf über 300° und schliesslich bleibt in dem Destillationsgefäss nur eine äusserst geringe Menge Kohle zurück. Das Destillat enthält viel unzersetzte Terpenylsäure, aber daneben eine reichliche Menge einer mit den Wasserdämpfen flüchtigen, im Wasser wenig löslichen, öligen Säure, deren Geruch sehr an den der Brenzterebinsäure erinnert.

Das Studium dieser Verbindungen wird fortgesetzt und es mag hier nur noch bemerkt werden, dass die Terpenylsäure sich mit derselben Leichtigkeit wie aus dem Terpin auch aus dem Terpentinöl direct durch die gleiche Behandlung bereiten lässt.

## 2) Ueber die aus der Mesaconsäure entstehende Crotonsäure von A. Prehn.

Bei der Fortsetzung der diese Ber. VIII, 19 beschriebenen Versuche hat sich ergeben, dass man durch Erhitzen von reiner Mesaconsäure mit concentrirter Salzsäure und Behandeln des Produktes mit Natronlauge durchaus dieselbe Crotonsäure, wie aus der Citraconsäure erhält<sup>1)</sup>. Diese Thatsache hat in uns einige Zweifel erregt, ob die gechlorten Brenzweinsäuren, welche man aus Citraconsäureanhydrid

<sup>1)</sup> Hr. L. Paul hat seitdem aus dem Oxyisobuttersäureäther nach der Methode von Frankland und Duppa die Methacrylsäure dargestellt und gefunden, dass die Angaben von Fr. und D. über die Eigenschaften dieser Säure ungenau sind. Die reine Methacrylsäure besitzt durchaus dieselben Eigenschaften wie die von Hrn. Prehn erhaltene Säure.

und aus Mesaconsäure erhält, wirklich verschieden von einander sind. Swarts unterscheidet bekanntlich die Citra- und Mesachlorbrenzweinsäure von einander, allein ohne die wesentlichen Verschiedenheiten der beiden Säuren anzugeben. Nach dem Wortlaut der Abhandlung von Swarts wird man veranlasst anzunehmen, dass die weisse, krystallinische Masse, welche sich beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit concentrirter Salzsäure in den Röhren abscheidet, im Wesentlichen aus Citrachlorbrenzweinsäure besteht. Das ist indess nicht der Fall, diese Krystallmasse besteht unter allen von uns beobachteten Verhältnissen sehr vorwiegend aus Mesaconsäure. Wir haben eine Anzahl von Chlorbestimmungen mit der so rasch wie möglich durch blosses Absaugen von der Mutterlauge befreiten und sofort über Schwefelsäure gebrachten Krystallmasse von verschiedenen Darstellungen ausgeführt und darin nie mehr als 9 pCt. Chlor gefunden, während die Formel der Chlorbrenzweinsäure 21.3 pCt. verlangt. Ja dieses verhältnissmässig günstige Resultat wurde nur erhalten, wenn Citraconsäureanhydrid mit bei 0° gesättigter Salzsäure in Röhren im siedenden Wasserbade erhitzt worden war. Bei unseren ersten Versuchen, wo wir nach den Angaben von Swarts verfahren und mit starker Salzsäure (reiner, rauchender Säure des Handels) einige Stunden auf 120° erhitzen, ergab die abgeschiedene Krystallmasse bei mehreren Bestimmungen nur 2 bis 3 pCt. Chlor. Daraus folgt wohl mit hinreichender Gewissheit, dass schon beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit Salzsäure eine sehr reichliche Menge von Mesaconsäure gebildet wird. Das würde indess bei dem weiteren Process nicht hinderlich sein, wenn, wie aus den Angaben von Swarts ebenfalls gefolgert werden muss, die Mesaconsäure sich erst bei weit höherer Temperatur als die Citraconsäure mit Salzsäure vereinigt. Swarts giebt als die geeignete Temperatur für die Darstellung der Citrachlorbrenzweinsäure 120° an und hebt ausdrücklich hervor, dass man, um die Mesachlorbrenzweinsäure zu erhalten, auf 160° erhitzen müsse. Es war von Wichtigkeit zu untersuchen, ob die Mesaconsäure sich bei der Temperatur von 100° noch nicht mit Salzsäure vereinigt. Der Versuch hat ergeben, dass in dieser Beziehung kein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Säuren besteht, denn als reine Mesaconsäure mit sehr concentrirter Salzsäure nur mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, das Produkt mit Natronlauge übersättigt, aufgekocht und darauf mit Schwefelsäure destillirt wurde, ging eine reichliche Menge von Methacrylsäure über.

Nach diesen Versuchen kann das Produkt aus Citraconsäureanhydrid und Salzsäure unmöglich nur aus Citrachlorbrenzweinsäure bestehen, es muss auf jeden Fall auch Mesachlorbrenzweinsäure enthalten, ja wir sind sehr geneigt zu glauben, dass die Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure der Vereinigung mit Salzsäure vor-

angeht und man auch bei Anwendung von Citraconsäure nur Mesa-chlorbrenzweinsäure erhält. Auf jeden Fall scheint es wünschenswerth, dass die Existenz der Citrachlorbrenzweinsäure in schärferer Weise als durch die Versuche von Swarts nachgewiesen werde.

### 3) Ueber einige merkwürdige Zersetzungen des Parabromanilins von E. Büchner.

Das Parabromanilin unterscheidet sich von seinen beiden Isomeren wesentlich dadurch, dass es nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Beim Erhitzen schmilzt es anfänglich zu einer ganz farblosen Flüssigkeit, dann tritt bei steigender Temperatur plötzlich ein Moment ein, wo diese sich schön violett färbt; darauf destillirt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über und nach einiger Zeit setzen sich unter gleichzeitigem Auftreten von Bromwasserstoffnebeln im Halse des Destillationsgefässes eine reichliche Menge von Krystallen ab. Unterbricht man jetzt die Operation, so bleibt im Destillationsgefässe eine ziemliche Quantität eines dunkel gefärbten, krystallinisch erstarrenden Rückstandes. Das erhaltene flüssige Destillat, welches beim Abkühlen nicht erstarrte, wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Es begann schon bei  $190^{\circ}$  zu sieden, färbte sich abermals violett, dann stieg das Thermometer allmählig bis auf  $250^{\circ}$  und jetzt traten wieder die oben beschriebenen Erscheinungen auf. Die einzelnen von 10 zu  $10^{\circ}$  aufgefangenen Destillate nahmen bei jeder abermaligen Destillation beträchtlich an Quantität ab und nach kurzer Zeit war Alles in eine unter  $190^{\circ}$  siedende Flüssigkeit und die festen Destillationsrückstände gespalten. Das flüssige Destillat war reines Anilin. Die gesammelten Destillationsrückstände wurden mit viel Wasser übergossen und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigten sich sehr reichliche Mengen eines farblosen, krystallinischen Körpers, dessen nähere Untersuchung zeigte, dass er ein Gemenge des bei  $79^{\circ},5$  schmelzenden Dibromanilins mit dem bei  $117^{\circ}$  schmelzenden Tribromanilin war. Die beiden Körper liessen sich leicht auf bekannte Weise von einander trennen und vollkommen rein darstellen. Ihre Identität mit den bekannten Verbindungen wurde durch die vollkommene Uebereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften und durch die Analyse mit unzweifelhafter Gewissheit festgestellt. Die Quantität des Tribromanilins war grösser als die des Dibromanilins.

Der beim Abdestilliren des Di- und Tribromanilins im Destillationsgefässe bleibende und theilweise in dem Wasser gelöste dunkelgefärbte Rückstand wurde nicht näher untersucht, da er der Quantität nach nur ein unwesentliches Produkt der Zersetzung sein konnte und nicht viel Aussicht vorhanden war, daraus eine bestimmte, chemische Verbindung zu isoliren.

Das Parabromanilin zersetzt sich demnach bei wiederholter Destillation fast glatt in Anilin, Dibromanilin und Tribromanilin. Diese Zersetzung ist in hohem Grade merkwürdig und liefert uns ein schönes Beispiel von der chemischen Wirkung gleichartiger Moleküle auf einander.

Aehnliche wie die oben beschriebenen Erscheinungen sind schon vor längerer Zeit von Kekulé (Zeitschr. f. Ch. 1866, 688) bei der Destillation eines aus Anilin mit Brom erhaltenen Produktes beobachtet worden, aber da dieses Produkt ausser Anilin und Monobromanilin auch noch Di- und Tribromanilin enthielt, konnten aus den Versuchen keine Schlüsse gezogen werden.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Parabromanilin, wenn man es längere Zeit mit überschüssiger conc. Salzsäure in Röhren auf 150—160° erhitzt. Lässt man die Temperatur nicht höher steigen, so bleibt der Röhreninhalt farblos und erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Wenn man diesen durch Absaugen von der Flüssigkeit möglichst befreit und dann mit reinem Wasser destillirt, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen eine ansehnliche Menge von reinem Dibromanilin (Schmelzp. 79°.5) und aus der von dem Krystallbrei abgesaugten salzsauren Flüssigkeit lässt sich durch Uebersättigen mit Natronlauge und Destillation Anilin abscheiden. Tribromanilin tritt bei dieser Reaction nicht auf. Das Monobromanilin zersetzt sich also glatt in Anilin und Dibromanilin, indem je ein Brom- und Wasserstoffatom von zwei verschiedenen Molekülen sich austauschen:



Diese Reactionen dürften wohl geeignet sein, einiges Licht auf die chemischen Vorgänge zu werfen, die bei manchen der sogenannten molekularen Umlagerungen stattfinden.

#### 4) Beiträge zur Entscheidung derstellungsfrage in der aromatischen Gruppe von Rudolph Fittig und Ernst Mager.

(Zweite Mittheilung. Fortsetzung zu Band VII, S. 1180 dieser Berichte.)

### II. Orthoreihe.

3. Bromphenol. Das reine Orthobromanilin wurde in schwefelsaures Diazobrombenzol verwandelt, dieses auf die bekannte Weise in festem, krystallisirtem, farblosen Zustande abgeschieden und darauf mit Wasser zersetzt<sup>1)</sup>. Es erwies sich praktisch, das gebildete Brom-

<sup>1)</sup> Die Zersetzung dieser und der analogen Diazoverbindungen mit Wasser erfolgt nach unseren wiederholten Beobachtungen nur dann einigermassen glatt und ohne Bildung von wesentlichen Mengen harziger Nebenprodukte, wenn man nicht sofort bis zum Sieden, sondern langsam bis zu der Temperatur erbitzt, bei welcher die Gasentwicklung beginnt und dann die Zersetzung bei dieser Temperatur langsam sich beendigen lässt.

phenol mit Wasserdämpfen abzudestilliren, es darauf aus dem Destillat durch Schütteln mit Aether auszuziehen, den Aether grösstentheils abzudestilliren, die conc. ätherische Lösung mit Chlorcalcium zu entwässern und das Bromphenol durch zweimalige Destillation rein abzuscheiden.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von sehr unangenehmem und ausserordentlich anhaftendem Geruche. Siedepunkt  $194-195^{\circ}$ . In Wasser wenig löslich. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, diese Verbindung durch Abkühlen zum Erstarren zu bringen.

In seiner grossen Abhandlung (*Gazz. chim.* 4, 387) erwähnt Körner auch des Orthobromphenols, ohne indess die Eigenschaften desselben näher zu beschreiben; dabei bezieht er sich auf eine frühere Publikation im *Giorn. di scienze nat.* Palermo 1869. Da uns dieses Journal nicht zugänglich ist und die Körner'sche Arbeit nirgends anders publicirt zu sein scheint, können wir nicht angeben, ob unsere Beobachtungen mit den seinigen übereinstimmen. Hinsichtlich der Eigenschaften der beiden anderen Bromphenole, besonders des Metabromphenols, weichen unsere Beobachtungen von den seinigen ab. Körner giebt als Schmelzpunkt des Parabromphenols  $66^{\circ}.4$  an, wir fanden denselben früher nie höher als  $64^{\circ}$  und wir haben auch bei Wiederholung der Bestimmung mit einem völlig constant siedenden Präparate, welches nachher noch ein Vierteljahr über Schwefelsäure gestanden und sich während dieser Zeit nicht im geringsten gefärbt hatte, den Schmelzpunkt nicht höher gefunden.

4. Dioxybenzol. Das reine Bromphenol wurde mit conc. Kalilauge bei möglichst niedriger Temperatur zersetzt. Nach der Zersetzung war noch soviel Wasser vorhanden, dass die Masse beim Erkalten nicht hart wurde, sondern nur teigig erstarrte. Das auf gewöhnliche Weise abgeschiedene und durch Sublimation gereinigte Dioxybenzol verhielt sich wie Brenzcatechin und gab mit Eisenchlorid die intensive grüne Reaction, aber es schmolz nicht constant und wir krystallisirten es deshalb mehrmals aus Benzol um und als wir jetzt die wohl ausgebildeten Krystalle näher untersuchten, erwiesen sich diese als reines Resorcin. In den Benzolmutterlaugen davon war Brenzcatechin enthalten. Der Rückstand, der beim Verdunsten blieb, gab in wässriger Lösung mit essigsauerm Blei eine reichliche, flockige Fällung, aus der das Brenzcatechin leicht abgeschieden werden konnte. Die Menge desselben betrug kaum  $\frac{1}{10}$  von der des Resorcins.

Das reine Orthobromphenol liefert demnach mit Kalihydrat ein Gemenge von Resorcin und Brenzcatechin und ersteres tritt als Hauptprodukt auf.

### III. Metareihe.

1. Bromnitrobenzol. Es wurde auf die bekannte Weise aus

Metanitrilanin durch Zersetzung des Diazoperbromids mit Alkohol erhalten. Auch bei dieser Zersetzung ist es sehr zu empfehlen, nur bis zur beginnenden Gasentwicklung zu erwärmen und dann die Zersetzung ohne weitere Zufuhr von Wärme durch blosses Umschütteln sich beendigen zu lassen. Beim Erkalten scheidet sich dann nahezu die theoretische Menge von Bromnitrobenzol in fast reinem Zustande ab, während man bei zu raschem und unvorsichtigem Erwärmen eine weit geringere Ausbeute und dunkle Nebenprodukte erhält, von denen das Bromnitrobenzol kaum anders, als durch Destillation mit Wasser getrennt werden kann. Hat man die Zersetzung richtig geleitet, so kann das Produkt durch Abpressen und einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol sehr leicht vollständig rein erhalten werden.

Eigenschaften: Hellgelbe Krystallblätter, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt  $56^{\circ}$ . Siedepunkt  $256^{\circ}.5$ .

2. Bromanilin. Es wurde genau so wie die Orthoverbindung bereitet.

Eigenschaften: Völlig farblose Krystallmasse, die sich am Lichte kaum färbt. Schmelzpunkt  $18^{\circ}$ — $18^{\circ}.5$ . Siedepunkt  $251^{\circ}$ . Wurster und Nölting haben die Verbindung offenbar in noch nicht ganz reinem Zustande unter Händen gehabt, denn nur die unreine Verbindung färbt sich braun. Die reine Verbindung braucht auch nicht mit einer Kältemischung abgekühlt zu werden; sie erstarrt nach der Destillation bei einer Zimmertemperatur von  $15^{\circ}$  sofort wieder.

3. Bromphenol. Darstellung genau so, wie die der Orthoverbindung.

Eigenschaften: Völlig farblose, blättrig krystallinische Masse. Färbt sich beim Aufbewahren nicht. Schmelzpunkt  $32$ — $33^{\circ}$ . Siedepunkt  $236$ — $236^{\circ}.5$ . Riecht phenolartig und bei weitem nicht so unangenehm, wie die Orthoverbindung. Wurster und Nölting beschreiben diese schöne Verbindung (diese Berichte VII, 905) wenig zutreffend als ein gelbliches, bei  $227$ — $229^{\circ}$  siedendes Oel, welches sich über Schwefelsäure rasch röthlich färbt und auch bei längerem Stehen im luftverdünnten Raume nicht erstarrt. Auch Körner (Gazz. chim. 4, 387) giebt an, dass es ihm nicht gelungen sei, die Verbindung in festem Zustande zu erhalten. Unsere Verbindung erstarrte nach der Destillation schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur allmählig vollständig. Nach der ersten Destillation war sie noch schwach gefärbt, aber als sie abgepresst und darauf nochmals destillirt wurde, giug sie völlig farblos über, erstarrte nach kurzer Zeit zu einer harten, blättrig krystallinischen Masse und blieb bei mehrwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure und selbst im directen Sonnenlichte farblos. Selbst im Haarröhrchen erstarrt die geschmolzene Verbindung beim Abkühlen mit Brunnenwasser augenblicklich wieder, sodass man die Schmelzpunktbestimmung mit derselben Probe beliebig oft wiederholen kann.

4) Dioxybenzol. Das Erhitzen mit Kalihydrat geschah in der oben beschriebenen Weise. Der Eintritt der Reaction kennzeichnete sich durch ein lebhaftes Aufschäumen, welches selbst als die Flamme ganz entfernt war noch fort dauerte, eine Erscheinung die wir bei den beiden anderen Bromphenolen nicht beobachtet haben. Nach Beendigung des Schäumens ist die Reaction so gut wie beendet; allerdings löst sich eine Probe der Masse nicht klar in verdünnter Salzsäure, sondern scheidet dabei eine dunkle, halbflüssige Masse ab, aber diese riecht durchaus nicht mehr nach Bromphenol und bei länger fortgesetztem, gelindem Erwärmen verschwindet sie nicht. Die in verdünnter Salzsäure gelöste Masse wurde deshalb filtrirt und dann erst mit Aether ausgeschüttelt. Der beim Abdestilliren des Aethers bleibende, syrpförmige Rückstand wurde einmal für sich destillirt und das Destillat in Benzol gelöst. Beim Erkalten schieden sich schöne, rhombische Krystalle in reichlicher Menge ab, die, weil ihnen noch etwas einer fremden Verbindung anhaftete, noch zweimal aus Benzol umkrystallisirt wurden. Sie bestanden dann aus reinem Resorcin. Die Benzolmutterlaugen davon wurden verdampft, der Rückstand in kaltem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit essigsauerm Blei versetzt. Es entstand ein rein weisser, flockiger Niederschlag, aus dem wir durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether leicht reines Brenzcatechin darstellen konnten. Um jede Täuschung auszuschliessen, haben wir die so erhaltene Verbindung aufs sorgfältigste mit eigens zu diesem Zweck aus Protocatechusäure dargestelltem Brenzcatechin verglichen. Die beiden Körper waren absolut identisch. Auch für das Brenzcatechin ist das Umkrystallisiren aus reinem, wasserfreien Benzol das ausgezeichnetste Reinigungsmittel. Es ist darin in der Wärme beträchtlich leichter löslich als das Resorcin und krystallisirt beim Erkalten nicht wie das Resorcin in rhombischen Prismen<sup>1)</sup>, sondern in völlig farblosen, stark glänzenden, breiten Blättern. Den Schmelzpunkt des aus Metabromphenol und aus Protocatechusäure bereiteten Brenzcatechins fanden wir übereinstimmend bei 104°. Das Brenzcatechin ist, wie fast alle Orthoverbindungen mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig und kann in dem Destillat einer selbst sehr stark verdünnten Lösung mit Eisenchlorid leicht nachgewiesen werden.

---

Durch diese Versuche ist wohl mit hinreichender Schärfe der Beweis geliefert, dass das Schmelzen mit Kalihydrat ein vollständig

---

<sup>1)</sup> Beim freiwilligen Verdunsten verdünnter Lösungen von Resorcin in Benzol erhält man zuweilen sehr grosse, prachtvoll ausgebildete rhombische Säulen, die ganz wie Salpeter- oder Harnstoffkrystalle aussehen.

ungeeignetes Mittel ist, um Aufschluss über die Zusammengehörigkeit isomerer, aromatischer Verbindungen zu erhalten. Alle drei in ihren Eigenschaften so sehr verschiedene Bromphenole liefern mit schmelzendem Kalihydrat als Hauptprodukt Resorcin, beim Parabromphenol konnten wir kein anderes Dioxybenzol nachweisen, beim Ortho- und Metabromphenol entsteht daneben aber Brenzcatechin. Wir glauben den Einwurf, dass wir mit Gemengen oder unreinen Verbindungen gearbeitet haben, nicht fürchten zu brauchen, denn wir haben auf die Reindarstellung unserer Verbindungen die allergrösste Sorgfalt verwandt und dieselben boten in jeder Beziehung alle nur wünschenswerthen Garantien für ihre Reinheit. Will man die Entstehung vom Brenzcatechin aus dem Metabromphenol z. B. durch eine Verunreinigung mit Orthobromphenol erklären, so fragen wir, ob es denkbar ist, dass eine vollkommen feste und harte Verbindung, die in Quantitäten von etwa 10 Gr. der Destillation unterworfen, vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen  $236$  und  $236^{0,5}$  übergeht, mit so erheblichen Mengen des bei  $-18^{\circ}$  nicht erstarrenden, um  $42^{\circ}$  niedriger siedenden Orthobromphenols verunreinigt sei, dass aus dieser Verunreinigung eine zur Feststellung aller Eigenschaften mehr als genügende Quantität von Brenzcatechin entstehen kann. Eine derartige Annahme müssen wir geradezu für absurd erklären.

Ein anderer Einwurf, den man uns machen kann und der auch an verschiedenen Stellen der Körner'schen Abhandlung erwähnt ist, besteht darin, dass wir die richtigen Verhältnisse nicht inne gehalten haben, dass z. B. trotz aller Vorsicht die Temperatur doch zu hoch gewesen sei. Wir bemerken darauf, dass auch wir es für möglich halten, dass die Produkte, welche man durch Schmelzen mit Kalihydrat erhält, von der Quantität des Kalihydrats und Wassers, von der Temperatur u. s. w. abhängen, wir halten es für möglich, dass andere Chemiker bei Wiederholung unserer Versuche unter anderen Verhältnissen etwas andere Resultate erhalten werden — haben doch schon Wurster und Nolting, die unzweifelhaft mit einem unreinen Metabromphenol arbeiteten, die Bildung von Brenzcatechin nicht beobachtet — aber wir sind der Meinung, dass dadurch an unserer Behauptung, dass das Schmelzen mit Kalihydrat ein unbrauchbares Mittel zur Lösung derartiger theoretischer Fragen ist, Nichts geändert werden wird.

Schliesslich stellen wir die Eigenschaften der von uns untersuchten Verbindungen kurz zusammen

	Ortho-		Meta-	
	Schmelzp.	Siedep.	Schmelzp.	Siedep.
Bromnitrobenzol	41—41 <sup>0,5</sup>	261 <sup>0</sup>	56 <sup>0</sup>	256 <sup>0,5</sup>
Bromanilin	31—31 <sup>0,5</sup>	229 <sup>0</sup>	18 <sup>0</sup>	251 <sup>0</sup>
Bromphenol	flüssig	194—195 <sup>0</sup>	32—33 <sup>0</sup>	236—236 <sup>0,5</sup>

Para-	
Schmelzp.	Siedep.
127°	255—256°
63°	nicht unersetzt destillirbar
63—64°	238°.

Den Vergleich der Siedepunkte — bei deren Bestimmung wie wir früher schon erwähnt haben, das Quecksilber immer ganz im Dampf war und stets dasselbe Thermometer benutzt wurde — zeigt, dass die Verschiedenheiten in den drei Reihen keineswegs allein von der Stellung der substituierenden Elemente oder Atomgruppen, sondern auch von der Natur derselben abhängen. Im Allgemeinen sind die Siedepunkte der Meta- und Paraverbindungen ziemlich gleich, aber die der Orthoverbindungen sind andere und während das Orthobromnitrobenzol um 5° höher als die Meta- und Paraverbindung siedet, liegt der Siedepunkt des Orthobromanilins um 22° und der des Orthobromphenols sogar um 42—43° niedriger als die der isomeren Verbindungen. Ganz ähnliche Beziehungen ergeben sich aus dem Vergleich der entsprechenden Chlorverbindungen (s. Beilstein und Kurbatow Ann. 176, 46) und die Bemerkung von Beilstein und Kurbatow, dass die Orthokörper den niedrigsten Siedepunkt haben, trifft bei den Chlornitrobenzolen nicht zu, hier hat die Orthoverbindung wieder den höchsten Siedepunkt. Dasselbe ist auch in anderen Reihen der Fall. Bei den Dimethylbenzolen z. B. habe ich schon vor 5 Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass das Orthoxylol höher siedet, als die beiden isomeren Kohlenwasserstoffe und dasselbe ist nach Körner auch bei den drei Dibrombenzolen und den drei Dichlorbenzolen der Fall.

##### 5) Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Allylen von A. Schrohe.

In einer früheren Notiz (diese Ber. VIII, 17) ist mitgetheilt worden, dass conc. Schwefelsäure Allylengas in sehr grosser Menge absorbiert und dass die so erhaltene Flüssigkeit mit wenig Wasser versetzt, bei der Destillation Mesitylen liefert. Der Versuch ist seitdem mit grösseren Quantitäten wiederholt worden und dadurch die Richtigkeit der früheren Beobachtung unzweifelhaft festgestellt, aber gleichzeitig haben wir dabei einige neue Beobachtungen gemacht, welche geeignet sind, ein neues Licht auf diesen Vorgang zu werfen. Als wir nämlich bei einem Versuche vor der Destillation etwas mehr Wasser als gewöhnlich zugesetzt hatten, roch das zuerst Uebergehende Wasser sehr deutlich nach Aceton und es liess sich aus demselben mit kohlenurem Kalium eine nicht unerhebliche Menge einer con-

stant bei 57—58° siedenden Flüssigkeit abscheiden, deren Identität mit Aceton scharf nachgewiesen wurde. Um Aufschluss über diese Bildung von Aceton zu erhalten, wurde darauf eine grössere Menge der mit Allylengas gesättigte Schwefelsäure vorsichtig und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in viel kaltes Wasser gegossen, die Flüssigkeit in der Kälte mit kohlenurem Baryt gesättigt, abfiltrirt und das Filtrat destillirt. Mit den ersten Wasserdämpfen gieng ziemlich viel Aceton über, aber es entstand keine Spur von schwefelsaurem Baryt, der weisse Niederschlag der sich während der Destillation abschied, löste sich in Salzsäure vollständig klar auf und bestand aus reinem kohlenurem Baryt. Die Annahme, dass sich eine Sulfoäure gebildet habe, die sich beim Erhitzen mit Wasser, ähnlich wie die Aethylschwefelsäure, in Aceton und Schwefelsäure spaltet, war nach diesem Versuch nicht mehr zulässig. Das Aceton musste, wie übrigens auch der Geruch zeigte, in der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit schon fertig gebildet enthalten sein. Hiernach blieben drei mögliche Fälle übrig, nämlich

1) das Aceton ist schon dampfförmig in dem Allylengas enthalten und bildet sich als Nebenprodukt beim Freiwerden des Allylens aus seiner Kupferverbindung, oder

2) das Allylen wird durch Schwefelsäure theilweise in Aceton verwandelt. Dazu ist Wasser erforderlich und wenn gleich nicht anzunehmen war, dass die concentrirte Schwefelsäure an das Allylen Wasser abgebe, so war es doch möglich, dass anfangs nur die beständige Allylensulfoäure gebildet werde und die dadurch immer verdünnter werdende Schwefelsäure von einem bestimmten Momente an das weiter eintretende Allylen nur noch in Aceton verwandelte; oder

3) beim Einleiten von Allylen in Schwefelsäure bildet sich neben der beständigen Allylensulfoäure eine andere, sehr unbeständige Sulfoäure, welche schon beim Verdünnen mit kaltem Wasser in Aceton und Schwefelsäure gespalten wird.

Um diese Fragen experimentell zu prüfen, wurde das Entwicklungsgefäss für das Allylengas zunächst mit einer leeren Uförmigen, mit Eis abgekühlten Röhre und weiter mit 3 Kaliapparaten verbunden, von denen der erste Schwefelsäure (vom 1.84 spec. Gew.) mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, die zweite Schwefelsäure mit dem halben Volumen Wasser verdünnt und der letzte unverdünnte Schwefelsäure enthielt. Durch diesen Apparat wurde 2 mal 5 Stunden ununterbrochen ein langsamer Strom von Allylengas geleitet. Dabei condensirte sich in der mit Eis abgekühlten Röhre keine Spur von Aceton. Der erste der drei obigen Fälle war also ausgeschlossen. Die Absorption des Allylens fand deutlich wahrnehmbar nur in dem letzten Kaliapparat statt, aber auch in dem mittleren färbte sich die Säure allmählich gelb. Nach Beendigung des Versuches wurde der

Inhalt der drei Kaliapparate jeder einzeln vorsichtig in viel kaltes Wasser geschüttet, die Lösungen mit kohlen-saurem Baryt in der Kälte neutralisirt, filtrirt und destillirt. In keiner der drei Flüssigkeiten bildete sich dabei schwefelsaurer Baryt, aber alle drei lieferten Aceton und enthielten nachher ein lösliches Baryumsalz. Bei der ersteren verdünntesten Säure war die Quantität des Acetons so gering, dass es trotz aller Sorgfalt nicht gelang dasselbe anders als durch den Geruch nachzuweisen, durch kohlen-saures Kali konnte nach mehrmals wiederholtem Abdestilliren keine Schicht abgeschieden werden. Aus dem Destillat der in dem mittleren Kaliapparat enthaltenen Säure, wurde durch kohlen-saures Kali eine kleine Acetonschicht abgeschieden, deren Gewicht aber höchsten 0,2 Grm. betrug, aus der concentrirten Säure dagegen wurden mehr als 5 Grm. reines Aceton gewonnen. In ungefähr dem gleichen Verhältniss standen die Quantitäten des gebildeten löslichen Baryumsalzes zu einander.

Durch diesen Versuch kann die dritte der obigen Annahmen wohl als bewiesen angesehen werden, denn wenn die zweite Annahme richtig wäre, hätte sich das Aceton vorzugsweise in den beiden ersten Kaliapparaten bilden müssen.

Dass diese neuen Beobachtungen unsere frühere Annahme, das Mesitylen entstehe aus der beständigeren Allylensulfosäure in Frage stellen, braucht wohl kaum bemerkt zu werden. Wir werden darauf später zurück kommen und dann auch unsere Versuche über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Aceton mittheilen.

Die von Berthelot als Allylenhydrat, Isoallylalkohol u. s. w. beschriebenen Körper dürfen nach diesen Versuchen wohl dem Gebiet der nicht existirenden Verbindungen überwiesen werden.

Tübingen, d. 18. März 1875.

### 107. Franz Gäss und Carl Hell: Einwirkung des kohlen-sauren Kalis auf Amylaldehyd.

(Eingegangen am 22. März.)

Vor längerer Zeit hatte der Eine von uns die Beobachtung gemacht, dass bei der Destillation von Amylaldehyd über entwässerter Potasche etwa die Hälfte des Aldehyds in einen höher siedenden Körper von angenehmem, an Valeriansäureamylester erinnernden Geruch verwandelt wurde. Da wir anfänglich vermutheten, dass hierbei in der That eine Polymerisation des Amylaldehyds zu Valeriansäureamylester stattgefunden habe, eine Annahme, die an und für sich nicht unmöglich schien, und in der wir noch durch den dem Valeriansäureamylester nahe liegenden Siedepunkt der erhaltenen Verbindung, sowie durch den Umstand, dass beim Erwärmen mit alkoholischem