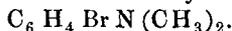


Zinn und Salzsäure reduciren es unter bedeutender Wärmeentwicklung. Die salzsaure Lösung des Reductionsproductes ist farblos, beim Eindampfen färbt sie sich dunkel. Die schwächsten Oxydationsmittel, wie z. B. wässrige Eisenchloridlösung, bewirken in der kalten, farblosen Flüssigkeit eine intensive, schön rothe bis violette Färbung. Nach einer Chlorbestimmung im salzsauren Salz ist das Reductionsproduct Amidodimethylanilin.

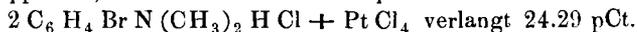
#### Monobromdimethylanilin



Trägt man in eine Lösung von Dimethylanilin in Eisessig Brom ein bis die Flüssigkeit braunroth gefärbt erscheint, so wird nach Verdünnung mit Wasser durch Natronlauge ein Körper gefällt, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in silberweissen, glänzenden Blättchen erhalten wird, die bei 55° schmelzen.

Der Bromgehalt wurde im Mittel zweier Analysen zu 40.07 pCt. gefunden,  $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{Br N} (\text{CH}_3)_2$  verlangt 40.00 pCt.

Monobromdimethylanilin ist basischer Natur. Salzsäuregas scheidet aus einer Benzollösung ein salzsaures Salz aus, das sehr zerflüsslich ist. Das Monobromdimethylanilin bildet ein krystallisirbares Platindoppelsalz, in welchem man 24.06 pCt. Platin fand.



Auch das Bromsubstitutionsproduct wird durch verdünnte Natronlauge nicht verändert. Weitere Angaben behalte ich mir für eine ausführlichere Mittheilung vor.

Zürich, Laboratorium der Lehramtsschule, 21. Mai 1875.

#### 207. W. Weith und Al. Landolt: Zur Synthese aromatischer Säuren.

(Eingegangen am 24. Mai; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit hat der Eine <sup>1)</sup> von uns gezeigt, dass durch Erhitzen von Senfölen mit Kupferpulver eine Entschwefelung derselben stattfindet und gleichzeitig die zunächst entstehenden Carbylamine in die Nitrile übergehen. Da die Senföle durch Ersetzung von  $\text{NH}_2$  durch  $\text{N} \equiv \text{CS}$  aus den primären Aminen entstehen und bei dieser Reaction ebenso wie bei dem Uebergang von  $\text{NCS}$  in  $\text{NC}$ ,  $\text{CN}$  und  $\text{COOH}$  eine Atomwanderung am aromatischen Kern nach den bisherigen Erfahrungen nicht eintritt, können diese Reactionen zweckmässig als Mittel benutzt werden, um durch Ueberführung von Ami-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, S. 419.

den in Säuren von bekannter Constitution die Struktur der ersteren zu ermitteln. So wurde aus dem festen Toluidin Paratoluylsäure, dem Pseudotoluidin Orthotoluylsäure, dem Naphtylamin  $\alpha$ -Naphtolsäure gewonnen, ohne dass eine Spur von einer isomeren Säure entstand. Mit Hilfe derselben Reaction haben wir, wie sich aus nachstehend beschriebenen Versuchen ergibt, aus dem gewöhnlichen Bromanilin Parabrombenzoësäure und aus dem Metatoluidin (Reihe der Oxybenzoësäure) Metatoluylsäure und Isophthalsäure erhalten können,

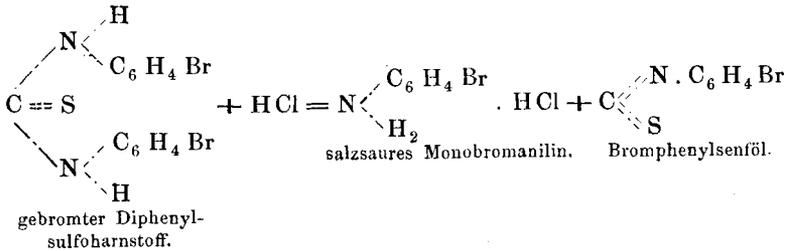
1) Ueberführung von Bromanilin (Schmelzpunkt  $63^{\circ}$ ) in Parabrombenzoësäure.

Das zu unseren Versuchen dienende Bromanilin wurde nach dem Verfahren von Mills<sup>1)</sup> (Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Acetanilid) dargestellt. Wir fanden es zweckmässiger, statt das gebildete Bromacetanilid, wie gewöhnlich, durch Alkalien zu ersetzen, dasselbe, analog wie Merz und der Eine von uns<sup>2)</sup> für gewöhnliches Acetanilid angegeben haben, durch Erhitzen mit conc. Salzsäure zu spalten. Nach viertelstündigem Kochen unter Rückfluss war die Reaction vollendet. Die ganze Masse erstarrte zu einer fast farblosen Krystallmasse von salzsaurem Monobromanilin, aus dessen wässriger Lösung Natronlauge die reine Basis fällte. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde dieselbe in Form farbloser Oktaëder vom Schmelzpunkte  $63-64^{\circ}$  erhalten. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol wurde das Monobromanilin in den entsprechenden, bereits von W. Otto<sup>3)</sup> dargestellten Sulfoharnstoff verwandelt. Um aus demselben das gewünschte Bromphenylsenföl zu gewinnen, wandten wir zunächst die von Otto befolgte Methode der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid an, verliessen sie indess bald wegen der sehr geringen Ausbeute. Bessere Resultate erhielten wir beim Erhitzen des Schwefelharnstoffs mit concentrirter Salzsäure auf  $150-160^{\circ}$ , die Versuchsröhren enthielten dann allerdings eine merkliche Menge von Schwefelwasserstoff (durch eine weitergehende Zersetzung des Senföls entstanden), aber bei der Destillation des Röhreninhaltes mit Wasser ging eine beträchtliche Menge farblosen Oeles über, das bald zu farblosen Krystallen erstarrte und sich als reines Bromphenylsenföl erwies. Schmelzpunkt  $60-61^{\circ}$ . Der Destillationsrückstand enthielt salzsaures Monobromanilin. Die Zersetzung war somit, wie erwartet, verlaufen:

<sup>1)</sup> Ann. Ch. u. Ph. 121.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, S. 433.

<sup>3)</sup> Diese Berichte II, S. 408.



Das gebildete salzsaure Bromanilin wurde wieder in bekannter Weise in Sulfoharnstoff verwandelt und daraus eine neue Quantität von Bromphenylsenföl gewonnen. Die Eigenschaften sowohl des gebromten Diphenylsulfocarbarnstoffs, als auch des Bromphenylsenföls fanden wir ganz den Angaben Otto's entsprechend.

Das sorgfältig getrocknete Bromphenylsenföl wurde mit einem Ueberschuss frisch im Wasserstoffstrom ausgeglühten Kupferpulvers gemischt und im Oelbade erhitzt. Schon bei 160° begann die Entschwefelung, das Kupfer schwärzte sich und gleichzeitig trat der durchdringende Isocyanürgeruch auf. Nach 1—2stündigem Erhitzen auf 180—200° wurde über freiem Feuer abdestillirt. Das Destillat war schwefelfrei und besass den bittermandelölähnlichen Geruch der Nitrile. Die zuletzt übergegangenen Antheile enthielten kleine Mengen feinnadliger Krystalle, die noch nicht untersucht sind. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf ca. 180° wurde das gebildete Nitril ohne Weiteres in die zugehörige Säure übergeführt. Die Reactionsmasse bestand wesentlich aus Salmiak und einer in feinen Nadeln krystallisirten Säure. Letztere wurde in Ammoniak gelöst und die filtrirte Lösung durch Salzsäure gefällt. Die so erhaltene bromhaltige Säure hatte alle Eigenschaften der Parabrombenzoësäure. Sie war in heissem Wasser nur sehr wenig, in kaltem kaum löslich. Mit den Wasserdämpfen gingen nur Spuren über. Aus Aether krystallisirte die Säure in feinen, farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt wurde gegen 250° gefunden. Die Ausbeute an Parabrombenzoësäure war gering, immerhin genügte die erhaltene Quantität, um sowohl das Barium, als auch das Silbersalz darzustellen und zu analysiren.

Bariumsalz der Parabrombenzoësäure.  $(\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_2)_2\text{Ba}$ .

	Gefunden.	Berechnet.
Barium	25.23	25.51.

Diese Verbindung wurde durch Kochen von Parabrombenzoësäure mit Wasser und Bariumcarbonat erhalten. Sie bildete in Wasser leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen.

Parabrombenzoësaures Silber  $(\text{C}_7\text{H}_4\text{BrO}_2)\text{Ag}$ .

Durch Fällen einer neutralisirten Lösung der Säure in Ammoniak

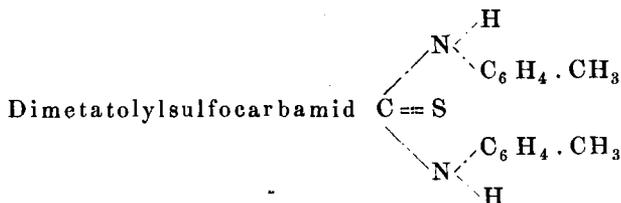
mittelst Silbernitrat dargestellt, bildete es einen weissen, voluminösen Niederschlag.

	Gefunden.	Berechnet.
Silber	34.94	35.06.

Als wir vorstehende Versuche ausführten (Wintersemester 1873), wurde das bei 63° schmelzende Bromanilin von der Mehrzahl der Chemiker der Ortho- oder der Metareihe zugezählt. Inzwischen ist von Petersen, Wurster, Salkowski u. A. dargethan worden, dass dasselbe der Parareihe angehört. Unsere Resultate stehen mit dieser Folgerung in völligem Einklang. Uebrigens muss daran erinnert werden, dass Beilstein und Kurbatow<sup>1)</sup> aus dem entsprechenden Chloranilin Parachlorbenzoesäure erhalten haben.

## 2) Ueberführung des Toluidins der Oxybenzoesäure in Metatoluylsäure und Isophtalsäure.

Wir stellten die Basis (von Beilstein und Kuhlberg früher als Orthotoluidin bezeichnet) im Wesentlichen nach der Vorschrift der Entdecker dar<sup>2)</sup>, änderten das Verfahren nur insofern ab, dass wir, statt Diazonitrotoolsalz darzustellen und dasselbe mit Alkohol zu zersetzen, direct das aus Paratoluidin dargestellte Nitrotoluidin in mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol eintrugen. Es schien uns diese Modification die Ausbeute an Nitrotoluidin zu erhöhen. Das Metatoluidin, von dem wir übrigens eine im Vergleich zum Ausgangsmaterial (Paratoluidin) nur sehr kleine Menge erhielten, hatte alle Eigenschaften, die Beilstein und Kuhlberg ihrer Basis zuschreiben.



wurde durch mehrtägiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Metatoluidin mit Schwefelkohlenstoff dargestellt. Es entwichen Ströme von Schwefelwasserstoff und beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu weissen Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wurden.

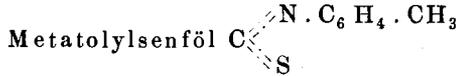
Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Schwefel	12.51	12.50.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 1489.

<sup>2)</sup> Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 155, S. 23 und Bd. 156, S. 88.

Der Sulfoharnstoff bildet concentrisch gruppirte, farblose Nadeln, die sich spurweise in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol lösen. Der Schmelzpunkt wurde auffallend niedrig, zu 122° gefunden. (Orthotolylsulfoharnstoff schmilzt bei 166° (Girard), Paratolylsulfoharnstoff bei 173°.) Wiederholtes Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln brachte keine Aenderung hervor.

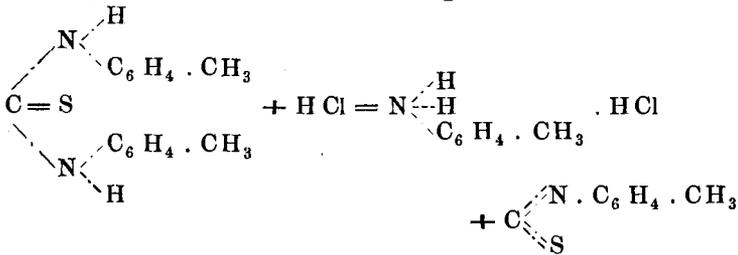


entsteht sehr leicht, analog wie Phenylsenföl, Orthotolylsenföl u. s. w., durch Erhitzen von Dimetatolylsulfoharnstoff mit concentr. Salzsäure. Nach etwa halbstündigem bis einstündigem Erhitzen unter Rückfluss hat sich der Sulfoharnstoff in ein hellgefärbtes Oel verwandelt, das sich leicht mit Wasserdämpfen überdestilliren lässt. Metatolylsenföl bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei -20° noch nicht erstarrt, und schwerer als Wasser ist. Sie besitzt den charakteristischen Geruch der Senföle in hohem Grade. Das Metatolylsenföl siedet völlig constant bei 244° und 732.2<sup>mm</sup> Barometerstand<sup>1)</sup>.

Der Schwefelgehalt war der von der Theorie geforderte:

	Gefunden.	Berechnet.
Schwefel	21.48	21.56 pCt.

Die salzsaure Lösung, die nach dem Abdestilliren des Senföls zurückblieb, gab mit Natronlauge destillirt reichlich Metatoluidin; die Zersetzung war somit nach der Gleichung:

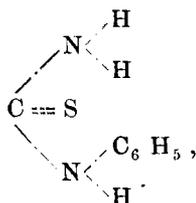


verlaufen.

Durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Metatolylsenföl und Metatoluidin konnte der ursprüngliche Dimetatolylsulfoharnstoff vom Schmelzpunkt 122° regenerirt werden.

Beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Metatolylsenföls entstand Monometatolylsulfoharnstoff:

<sup>1)</sup> Das Thermometer war durch Bestimmung des Siedepunkts des Phenylsenföls (zu 222° angenommen) corrigirt worden. Orthotolylsenföl kochte unter genau gleichen Bedingungen um 3° niedriger als die Metaverbindungen.



der nach dem Verdunsten der Lösung in Form von farblosen, zu sternförmigen Gruppen vereinigten Prismen erhalten wurde. Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser mässig, in kaltem nur wenig löslich. Der Schmelzpunkt des wiederholt umkrystallisirten Sulfoharnstoffs lag bei  $103^\circ$ .

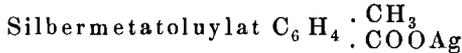
Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Schwefel	19.19	19.27 pCt.

#### Entschweflung des Metatolylsenföls.

Metatolylsenföl wurde mit überschüssigem, frisch im Wasserstoffstrom ausgeglühtem Kupferpulver auf ca.  $200-230^\circ$  im Oelbade erlitzt. Die Reaction, die schon unter  $200^\circ$  eintrat, war durch dieselben Erscheinungen characterisirt wie die Entschweflung der übrigen Senföle. Nach etwa einstündigem Erhitzen wurde über freiem Feuer abdestillirt. Das Destillat war nach einmaliger Rectification über Kupferpulver völlig schwefelfrei, farblos und besass den characteristischen Bittelman delgeruch; die zuletzt übergegangen en Antheile erstarrten zu feinen Nadeln, die ihrer geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnten. Das Nitril wurde durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $180-200^\circ$  zersetzt, der Uebergang in Säure erfolgt nur schwierig, es ist mehrstündiges Erhitzen zur Vollendung der Reaction erforderlich. Die Versuchsröhren enthielten neben Salmiak eine Säure, die durch Uebersättigen des Röhreninhaltes mit Ammoniak, Fällen der filtrirten Lösung durch Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen wurde. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieben farblose Prismen, die direct bei  $106^\circ$  schmolzen. Durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, hatte die Säure den Schmelzpunkt  $109.05$ . (Fittig fand den Schmelzpunkt der Metatolylsäure zu  $109-110^\circ$ .)

Die Säure besass überhaupt alle Eigenschaften der Metatolylsäure; sie löste sich in heissem Wasser weit leichter als Paratolylsäure und krystallisirte daraus in Form farbloser Prismen; mit den Wasserdämpfen ging sie leicht über. Durch Auflösen in Ammoniak und Zusatz von Silbernitrat zur neutralisirten Lösung wurde das



dargestellt. Dasselbe bildet kleine, breite, glänzende, farblose Nadeln, die in heissem Wasser mässig, in kaltem nur wenig löslich sind und sich am Lichte langsam dunkel färben. Die Zusammensetzung wurde durch eine Silberbestimmung controlirt:

	Gefunden.	Berechnet.
Silber	44.80.	44.44 pCt.

Die Ausbeute an Metatoluylsäure war keine ungünstige, sie betrug, auf das angewandte Senföl bezogen, 18—20 pCt.

Um einen entscheidenden Beweis für die Identität unserer Säure mit Metatoluylsäure zu erlangen, unterwarfen wir sie der Oxydation. Es wurde die gebräuchliche Chromsäuremischung<sup>1)</sup> angewandt (auf 1 Grm. Säure 2.8 Grm.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 4.2 Grm.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 14 CC.  $\text{H}_2\text{O}$ ) und damit 7—8 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und abdestillirt. Es ging dabei eine geringe Menge noch unangegriffener Metatoluylsäure<sup>2)</sup> mit den Wasserdämpfen über. Der Rückstand wurde mit Ammoniak versetzt und zur erhitzten und filtrirten Lösung Salzsäure zugefügt. Es schieden sich dann Flocken aus, die sich in siedendem Wasser vollständig lösten und beim Erkalten in feinen, langen Nadeln wieder auskrystallirten, genau so wie es Fittig als für Isophthalsäure charakteristisch beschreibt. Die Säure löste sich leicht in Alkohol und in Aether, sehr wenig in kaltem, besser in heissem Wasser. Sie schmolz vollständig, aber erst oberhalb  $300^\circ$  und sublimirte schon unter dem Schmelzpunkt in ziemlich dicken, glänzenden Prismen. Die Sublimation war schon bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers eine vollständige. Durch Kochen der Säure mit Barytwasser und Fällen des Barytüberschusses durch Kohlensäure wurde das entsprechende Bariumsalz dargestellt. Dasselbe war in Wasser leicht löslich und krystallisirte aus der auf ein kleines Volumen verdampften Lösung in farblosen Nadeln. Das bei  $160^\circ$  getrocknete Salz hatte die Zusammensetzung des Bariumisophthalates  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{Ba}$ :

	Gefunden.	Berechnet.
Barium	45.11	45.52 pCt.

Das krystallisirte Salz, das indessen mehrere Tage über Schwefel-

<sup>1)</sup> Orthotoluylsäure wird bekanntlich durch das Oxydationsgemisch vollständig verbrannt und entwickelt schon beim ersten Aufkochen reichlich Kohlensäure. Als wir den Apparat, in welchem die Oxydation stattfand, mit einem mit Kalkwasser beschickten Kölbchen verbanden, trat auch nach längerer Zeit (ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde) keine Spur von Trübung ein.

<sup>2)</sup> Die so erhaltene Säure hatte alle Eigenschaften der ursprünglichen Metatoluylsäure, nur der Schmelzpunkt wurde etwas höher, zu  $111.05$ , gefunden.

säure gestanden hatte, enthielt nur 2 Mol.  $H_2O$ , während Fittig und Andere im Bariumisophthalat 3 Mol.  $H_2O$  fanden.

	Gefunden.	Berechnet für $C_8H_4O_4Ba + 2H_2O$ .
Wasser	10.55	10.68 pCt.

Aus einem anderen Theil der erhaltenen Säure wurde der Methyläther dargestellt. Statt das gewöhnliche Verfahren — Einwirkung von Jodmethyl aus das Silbersalz — anzuwenden, fanden wir es bequemer, Salzsäuregas in die Lösung der Säure in Methylalkohol einzuleiten. Die Ausbeute ist nach dieser Methode eine recht gute. Der erhaltene Aether hatte alle Eigenschaften, die Bayer und V. Meyer<sup>1)</sup> vom Isophthalsäuremethyläther angeben. Er bildete völlig farblose, feine, sehr lange Nadeln, die genau und constant bei 64—65° schmolzen. Durch die Ueberführung des Beilstein'schen Metanitrotoluols (welches bekanntlich bei der Oxydation Nitrobenzoesäure liefert) in Isophthalsäure ist ein neuer bestimmter Beweis für den Zusammenhang der Oxybenzoesäurereihe mit der der Isophthalsäure beigebracht. Mit dieser Umwandlung ist gleichzeitig, durch ein und dieselbe Reaction, ein vollständiger Uebergang von den 3 Reihen monosubstituierter Toluole zu der der Benzoldicarbonsäuren hergestellt:

Orthotoluidin,	Metatoluidin,	Paratoluidin,
Orthotoluylsäure,	Metatoluylsäure,	Paratoluylsäure,
Phtalsäure.	Isophthalsäure.	Terephtalsäure.

Zürich, 12. Mai 1875.

### 208. M Nencki: Ueber das Indol.

(Eingegangen am 24. Mai; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seitdem es mir gelungen ist das Indol als ein Spaltungsprodukt des Albumins nachzuweisen und es auch in relativ grösseren Mengen (bis 0.5 pCt.) aus dem Letzteren zu gewinnen, habe ich mit vielem Interesse diese z. Th. schwierigen Untersuchungen fortgesetzt und zunächst meine Aufmerksamkeit dem durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf wässrige Indollösung entstehenden rothen Farbstoff zugewendet. Da aber die ersten Analysen des aus Wasser oder verdünnter Essigsäure umkrystallisirten Körpers keine übereinstimmenden Zahlen ergaben, was von einer theilweisen Zersetzung herrührte, so musste nach einer anderen Reinigungsmethode gesucht werden. Es gelingt auch leicht diesen rothen Körper ohne jede Zersetzung nach folgendem Verfahren rein zu gewinnen. Das von der Verdauungsflüssigkeit herrührende, filtrirte Destillat wird in Portionen von 200—300 CC. mit 5—8 CC. rauchender Salpetersäure versetzt. Die Salpetersäure darf jedoch nicht zu viel salpetrige Säure enthalten und

<sup>1)</sup> Ann. Ch. u. Ph. 159, S. 18.