

	Gefunden:		Theorie:
Hg	38.36	38.53
C	10.77	10.36	10.40
H	2.62	3.09	2.02
J	34.83	36.71
S	12.34
			<u>100.00.</u>

Es würde sich unschwer eine graphische Formel erfinden lassen, wonach diese Verbindung als Sulfin erschiene. Wäre diese Anschauung richtig, so würde durch Silberoxyd Jod gegen Hydroxyl ausgetauscht werden und eine alkalische Verbindung entstehen müssen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Auch gelang es nicht, nach Behandeln mit Silberchlorid daraus mit Platinchlorid ein Doppelsalz zu gewinnen und die Substanz hat demnach den unbestimmten Charakter einer „molecularen“ Verbindung.

Beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung verwandelt sie sich zuweilen theilweise in weisse Schuppen. Grössere Mengen dieser Schuppen, aber gemengt mit einer dritten in kleinen, schwefelgelben Krystallen ausgeschiedenen Verbindung bilden sich beim Erhitzen von Jodoform, Mercaptan und Alkohol auf 150–200°. Leider sind beide Körper in allen Lösungsmitteln äusserst schwierig löslich, so dass es nicht gelang, sie in für die Analyse ausreichender Menge von einander zu sondern. Sie entwickeln beide mercaptanartigen Geruch, enthalten beide Quecksilber und Jod und scheinen deshalb mit der soeben beschriebenen Doppelverbindung ganz ähnlich zusammengesetzt zu sein. Durch noch stärkeres Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Jodoform und Quecksilbermercaptid oder trockne Destillation ihres Gemenges unter Bildung von Jodquecksilber dreibasischen Thioameisensäureäther zu erzeugen; gelang nicht.

Die eben beschriebenen nicht analysirten Doppelverbindungen gehen jedoch unter dem Einfluss des Lichts und der Luft allmählich in Jodquecksilber über, ohne dass wir dabei die organischen Zersetzungsproducte sammeln konnten.

309. J. Wislicenus: Mittheilungen aus dem Univ.-Laboratorium zu Würzburg.

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit meinem letzten Berichte (Bd. VII, S. 892) sind mehrere der damals in der Ausführung begriffenen Arbeiten abgeschlossen und andere, neu begonnene, gleichfalls vollendet worden.

XVIII. Hr. Franz Zeidler hat den Allylacetessigester eingehender untersucht. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung spaltet er sich leicht in Alkohol, kohlen-saures Salz und Allylacetone

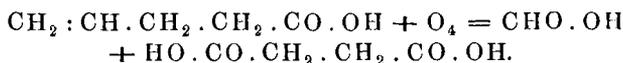


ein farbloses, leichtes, bei 130° siedendes Oel, welches durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure übergeht. Mit sauren schwefligsauren Alkalien eine krystallinische Verbindung darzustellen, gelang nicht.

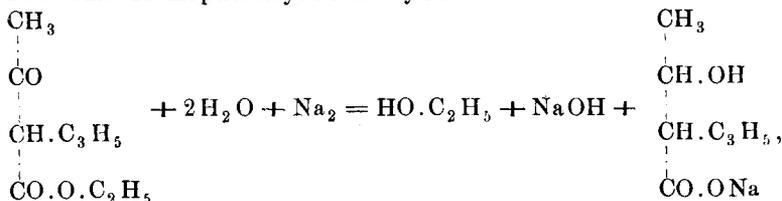
Beim Erhitzen mit reinem Natriumäthylat liefert der Allylacetessigester grosse Mengen von Allylessigsäureäthylester:



welcher bei 142°—144° siedet und aus dem in gewöhnlicher Weise Allylessigsäure $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ als auf Wasser schwimmendes Oel von 182° Siedepunkt erhalten werden kann. Ihr Kaliumsalz krystallisirt in leicht löslichen Schuppen, das Calciumsalz in Blättern von der Formel $(\text{C}_5 \text{H}_7 \text{O}_2)_2 \text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert die Allylessigsäure Bernsteinsäure neben Ameisensäure:

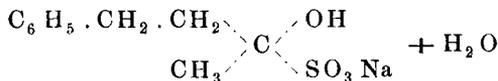


In wässrig alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, bindet Allylacetessigester unter gleichzeitiger Verseifung zwei Wasserstoffatome zu Alphaallylbetaoxybuttersäure.



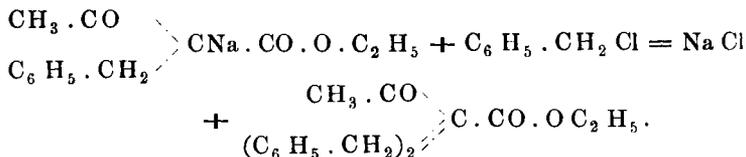
deren Alkalisalze äusserst leicht löslich sind. Das ebenfalls sehr lösliche Bariumsalz ist neutral, während Kupfer und Zink vorzugsweise leicht basische Salze liefern.

XIX. Hr. L. Ehrlich (B. VII, S. 690) stellte aus dem Methylphenäthylketone eine schön krystallisirende Natriumsulfitverbindung



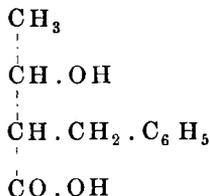
dar und wies nach, dass das Keton durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure, Kohlensäure und Benzoësäure gespalten wird.

Der Benzylacetessigester geht bei Zusatz von einem Atom Natrium in Natriumbenzylacetessigester über und dieser setzt sich mit Benzylchlorür in Dibenzylacetessigester um.



Letzterer ist ein zähes, nicht unverändert destillirbares Oel.

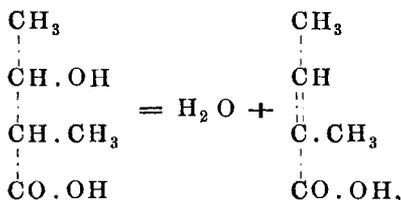
Mit Hülfe von Natriumamalgam entwickelter Wasserstoff wird von Benzylacetessigester zu Alphabenzylbetaoxybuttersäure



gebunden. Durch Mineralsäuren wird dieselbe aus ihren Salzen als bald erstarrendes Oel gefällt. Sie löst sich selbst in siedendem Wasser schwer, krystallisirt in zarten, langen Nadeln und schmilzt zwischen 152° und 155°. Ihr in warzigen Aggregaten krystallisirendes Bariumsalz $(\text{C}_{11} \text{H}_{13} \text{O}_3)_2 \text{Ba} + 2 \text{H}_2 \text{O}$ ist in Wasser sehr leicht löslich.

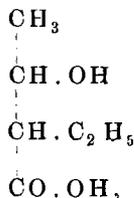
XX. Hr. H. Rohrbeck wandelte Methylacetessigester (Siedep. 185° bis 186°) durch Natriumamalgam in Alphamethylbetaoxybuttersäure um. Aus ihrem Salze durch Schwefelsäure freigemacht und mit Aether ausgeschüttelt, erhält man sie als Syrup, welcher wie die Milchsäure in trockner Atmosphäre zum Theil in Esteranhydride übergeht. Das Natriumsalz krystallisirt aus der siedend gesättigten, weingeistigen Lösung in krystallwasserfreien Nadeln, das Silbersalz in farblosen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Blättchen $\text{C}_5 \text{H}_9 \text{AgO}_3$.

Wie die Betaoxybuttersäure beim Erhitzen in Wasser und Krotonsäure zerlegt, so zersetzt sich die Alphamethylbetaoxybuttersäure bei trockener Destillation geradeauf in Wasser und Alphamethylkrotonsäure.



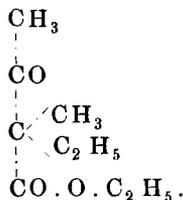
welche mit der von Frankland und Duppa aus Aethomethoxalsäure gewonnenen Methylkrotonsäure identisch ist. Sie krystallisirt in benzoesäureähnlich riechenden, bei 62.5° schmelzenden Nadeln.

XXI. Hr. E. Waldschmidt erhielt, dem Vorhergehenden ganz entsprechend, aus Aethylacetessigester die Alphaäthylbetaoxybuttersäure

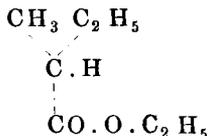


welche in Form des Natrium-, Silber- und Kupfersalzes analysirt wurde. Durch trockene Destillation zerfällt sie in Wasser und Alphaäthylkrotonsäure, welche — bei 39—40° schmelzend — mit der aus Diäthoxalsäure entstehenden Aethylkrotonsäure identisch ist.

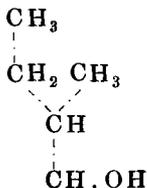
XXII. Hr. R. Saur stellte aus Natriumäthylacetessigester und Methyljodür den Methyläthacetessigester dar



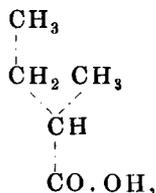
Derselbe ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel von 198° Siedepunkt. Mit trockenem Natriumäthylat destillirt, giebt er Methyläthylelessigsäureester



als bei 132° siedendes Oel, aus welchem die bisher noch nicht mit Sicherheit bekannt gewordene Methyläthylelessigsäure, die vierte isomere Valeriansäure, gewonnen wurde. Sie ähnelt der gewöhnlichen Isovaleriansäure durchaus, siedet bei 173°, liefert aber ein nicht krystallisirbares Bariumsalz. Aus dieser Synthese geht mit Sicherheit hervor, dass Erlenmeyer's Vermuthung, der sogenannte optisch active Amylalkohol entspreche der Formel

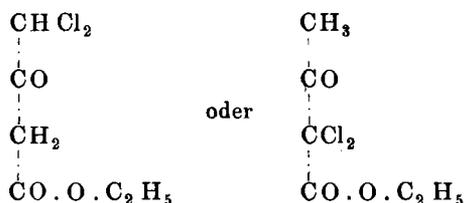


und die daraus dargestellte Valeriansäure sei

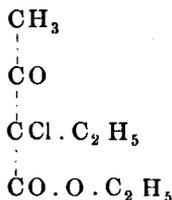


in der That richtig ist.

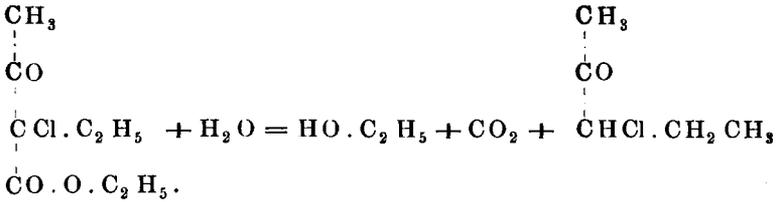
XXIII. Hr. Max Conrad wandelte den Acetessigester durch Einleiten von trockenem Chlorgase bei gewöhnlicher Temperatur bis zu vollständiger Sättigung in Acetdichloressigester, ein farbloses, zwischen 205° u. 207° siedendes Oel, um. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° spaltet er sich in Alkohol, Kohlensäure und das bei 120° siedende Dichloraceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$, beim Verseifen größtentheils in essigsaures und dichloressigsaures Salz. Beide Zersetzungen beweisen, dass die Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, lassen aber noch darüber im Ungewissen, welche der beiden Formeln,



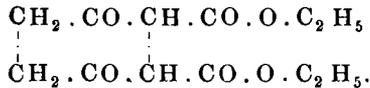
dem Ester zukommt. Aethylacetessigester nimmt bei gleicher Behandlung nur ein einziges Chloratom auf. Es kann danach kein Zweifel obwalten, dass der zwischen 215° und 220° siedende Aethylacet-chloressigsäureester der Formel



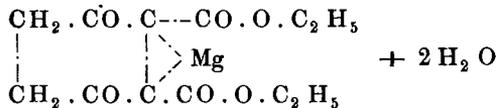
entspricht, womit weiterhin auch der zweite der oben gegebenen Ausdrücke für den Acetdichloressigsäureester gewonnen wird. Wasser zersetzt den Aethylacet-chloressigester bei 180° in Kohlensäure und Methylchlorpropylketon (Siedepunkt 130°).



XXIV. Hr. F. Herrmann hat den ersten Theil einer ausführlichen Untersuchung des zuerst von v. Fehling entdeckten, aber nicht näher studirten Produktes der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Bernsteinsäureäthylester zu seiner Inauguraldissertation benutzt. Die entstehende Verbindung $\text{C}_{12} \text{H}_{16} \text{O}_6$ ist danach unzweifelhaft Succinylbernsteinsäureester



Sie ist neutral, löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und Benzol zu einer prachtvoll hellblau fluorescirenden Flüssigkeit und krystallisirt in grossen, hellgelblichen Formen des triklinen Systems. Der Schmelzpunkt liegt bei $126^\circ - 127^\circ$. Eine alkoholische Kaliumhydratlösung fällt aus der weingeistigen Lösung des Esters zunächst eine weisse Verbindung $\text{C}_{12} \text{H}_{15} \text{K O}_6$, welche mit überschüssigem Kali in die prachtvoll orangefarbige, in Wasser mit gelber Farbe lösliche Dikaliumverbindung $\text{C}_{12} \text{H}_{14} \text{K}_2 \text{O}_6$ übergeht. Aus beiden wird durch Säuren (schon Kohlensäure wirkt zersetzend ein) der ursprüngliche Succinylbernsteinsäureester regenerirt. Die wässrige Lösung der Dikaliumverbindung zersetzt sich leicht unter Verseifung und weitergehender Spaltung, liefert aber frisch bereitet mit Magniumsalzen einen purpurfarbenen, zu einer carminrothen Masse eintrocknenden Niederschlag der Magniumverbindung, deren Zusammensetzung der Formel



entspricht. Bei 80° geht sie unter Wasserverlust in ein gelbes Pulver über, das mit Wasser übergossen sich wieder carminroth färbt.

XXV. Hr. F. W. Homann hat den Nachweis geführt, dass der Quercit nicht ein Analoges des Mannitan $\text{C}_6 \text{H}_8 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ (\text{OH})_4 \end{array} \right.$, sondern ein fünfwerthiger Alkohol $\text{C}_6 \text{H}_7 (\text{OH})_5$ ist. Essigsäureanhydrid bildet, in beliebig grossem Ueberschusse angewendet, stets nur Pentacetat $\text{C}_6 \text{H}_7 (\text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O})_5$. Dass der durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure darstellbare Nitroquercit das Pentanitrat ist, wurde

durch Bestimmung der beim Kochen mit Kalilauge und Zink entwickelten Ammoniakmenge festgestellt. Beide Ester sind amorphe Harze. Der Nitratester explodirt in trockenem Zustande beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit. Hr. Homann hat durch Erhitzen von Quercit mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessigsäure das ebenfalls amorphe Diacetat des Quercits $C_6 H_7 (OH)_3 (O \cdot C_2 H_3 O)_2$ dargestellt.

310. R. Gnehm: Ueber Derivate des Diphenylamins.

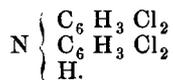
(Eingegangen am 1. August.)

Einwirkung von Chlor auf Diphenylamin und Methyl-diphenylamin.

Leitet man in eine Eisessiglösung von Diphenylamin trocknes Chlorgas ein, so wird dasselbe unter Erwärmen absorbirt, Salzsäure entweicht und die Lösung nimmt eine dunkle, schmutzig grüne oder braune Farbe an. Bei einem gewissen Zeitpunkte beginnen sich Krystalle abzusetzen, welche ohne Zweifel ein Gemisch von verschiedenen Verbindungen sind.

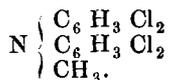
Behandelt man die von der Mutterlauge getrennte Krystallmasse mit Alkohol, so krystallisirt daraus als Hauptprodukt:

Tetrachlordiphenylamin:



Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wird die Verbindung rein erhalten. Sie bildet farblose Prismen oder Nadeln, welche in Alkohol, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform leicht löslich sind. Schmilzt bei $133^0 - 134^0$.

Tetrachlormethyl-diphenylamin.



In eine Eisessiglösung von Methyl-diphenylamin wurde getrocknetes Chlorgas eingeleitet; unter starkem Erwärmen wird dasselbe absorbirt und je nach der Concentration der Lösung, der Dauer der Einwirkung u. s. w. bilden sich verschiedene Produkte.

Beinahe immer scheidet sich die Lösung in 2 Schichten, in eine ölige und eine wässrige, leichtere. Der ölige Theil geht beim längeren Stehen in eine kleberige, harzige Masse über, welche in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht löslich ist; beim Ver-