

Chloralhydrat kryst.	1.901
Fuchsin kryst.	1.220
Toluidin	1.046
Thymol kryst.	1.069
Asparagin kryst.	1.552.

Der eben beschriebene Apparat, welcher von dem als geschickten Glasbläser bekannten Hrn. Fl. Müller in Berlin angefertigt ist, empfiehlt sich vor anderen zu ähnlichem Zweck construirten noch dadurch, dass man zur Anstellung der Versuche höchstens 1 kg Quecksilber bedarf.

71. W. Königs: Berichtigung.

(Eingegangen am 10. Februar.)

In meiner kürzlich in diesen Berichten XII, 97 erschienenen Mittheilung „über Oxydationsprodukte des Cinchonins“ habe ich aus Versehen zwei Stellen fortgelassen.

Seite 101, Zeile 5 von oben ist statt: „so erhält man aus dem Filtrat vom Phosphor“ zu lesen: „so erhält man durch Zusatz von kohlensaurem Natron aus dem Filtrat vom Phosphor,“ und Seite 101, Zeile 19 von oben muss es statt: „mit alkoholischer Sublimatlösung einen schmutzig weissen, aber bald sich schwarz färbenden Niederschlag“ heissen: „mit alkoholischer Sublimatlösung einen schmutzig weissen, mit alkoholischer Silbernitratlösung einen anfangs weissen, aber bald sich schwarz färbenden Niederschlag.“

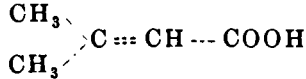
72. Ernst Schmidt: Beiträge zur Kenntniss der Methylerotonsäure und Angelicasäure.

(Eingegangen am 13. Februar.)

In dem letzten Hefte der Annalen der Chemie, welches mir so eben zugeht, findet sich eine Abhandlung der HH. Fittig und Pagenstecher: Beiträge zur Kenntniss der Angelicasäure und Tiglinsäure. Dieselbe veranlasst mich, einige Mittheilungen aus einer seit längerer Zeit mich beschäftigenden Versuchsreihe zu machen.

Nachdem ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. J. Berendes (diese Ber. X, 835) den Nachweis geliefert hatte, dass die Tiglinsäure des Crotonöls mit der zunächst von Frankland und Duppä (Annal. d. Ch. 136, 10) und später von Rohrbeck (Annal. d. Ch. 188, 230) dargestellten Methylerotonsäure identisch ist, suchte ich der zweiten Säure dieser Reihe, der Angelicasäure, näher zu tre-

ten, indem ich mich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Sachtleben (Annal. d. Ch. 193, 87) bemühte, eine Säure von der Formel



synthetisch darzustellen, um so eventuell einen Schluss auf die Constitution der Angelicasäure zu ziehen. Diese Untersuchungen zeigten, dass es nicht gelingt, von der Isobutylameisensäure resp. der Oxyisobutylameisensäure zur Angelicasäure oder einer ihrer Isomeren zu gelangen. Um weitere Versuche der Synthese der Angelicasäure anzustellen, war nach diesem Ergebniss zunächst die Frage zu entscheiden, von welcher der drei übrigen, bis jetzt bekannten Valeriansäuren sich dieselbe ableitet.

Die Ueberführung der Angelicasäure in eine Valeriansäure ist bereits von Ascher (diese Berichte II, 685) durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure bewirkt worden, ohne dass jedoch dieser Chemiker die hierbei gewonnene Säure mit einer der bekannten vier isomeren Valeriansäuren identificirt hat. Ascher zweifelt indessen nicht daran, dass dieselbe mit der natürlich vorkommenden Valeriansäure identisch ist, weil die Angelicasäure und die Baldriansäure gemeinschaftlich in der Angelicawurzel vorkommen.

Nachdem jedoch von Demarçay (Compt. r. 83, 906) die interessante Beobachtung gemacht worden war, dass die Angelicasäure durch Einwirkung von Wärme in die isomere Methylcrotonsäure übergeht, gewann es sehr an Wahrscheinlichkeit, dass auch die Angelicasäure in nächster Beziehung zur Methyläthyllessigsäure stehe, in welche die Methylcrotonsäure, wie meine früheren Versuche gezeigt haben (l. c.), leicht überzuführen ist. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Bei einem Vergleiche der aus Methylcrotonsäure und aus Angelicasäure durch Addition von Wasserstoff dargestellten Säuren hat sich eine vollständige Uebereinstimmung sowohl in den Eigenschaften der Säuren selbst als auch in denen ihrer Salze herausgestellt.

Die zu diesen Versuchen verwendete Methylcrotonsäure war grösstentheils aus Crotonöl gewonnen worden. Die Angelicasäure wurde aus der Angelicawurzel nach den Angaben von Meyer und Zenner (Annal. d. Ch. 55, 317) bereitet, da die aus römischem Chamillenöl erhaltenen festen Säuren fast nur aus Methylcrotonsäure neben kleinen Mengen von Angelicasäure bestanden. Das Mengenverhältniss zwischen Methylcrotonsäure und Angelicasäure (etwa 5 : 1) blieb dasselbe, als das römische Chamillenöl ohne Anwendung von Wärme durch alkoholische Kalilösung zerlegt wurde. Das zur Darstellung verwendete Chamillenöl war zum Theil ein selbst bereitetes. Nach diesem Ergebniss dürfte wohl anzunehmen sein, dass die Methylcrotonsäure bereits als solche in dem angewendeten Oele existirte und nicht

erst durch Umwandlung von Angelicasäure erzeugt worden ist. Die HH. Fittig, Kopp und Pagenstecher, welche aus dem römischen Chamillenöl annähernd gleiche Mengen von Angelicasäure und Tiglinsäure erhielten, machen die gleiche Annahme.

Es ist dadurch natürlich nicht ausgeschlossen, dass es römische Chamillenöle giebt, welche bei der Verseifung nur Angelicasäure liefern, wie es nach den Untersuchungen von Gerhardt und Jaffé den Anschein hat.

Aus Angelicawurzel konnte nur eine feste Säure vom Schmelzpunkte 45° und vom Siedepunkte $184\text{--}185^{\circ}$ (uncorr.) isolirt werden. Eine Säure vom Schmelzpunkte 64° wurde darin nicht aufgefunden.

Die verwendete Methylcrotonsäure schmolz, wie bereits früher angegeben, bei 64° und siedete zwischen 195 und 196° (uncorr.). — Die Ueberführung der Methylcrotonsäure in Methyläthyllessigsäure habe ich früher in Gemeinschaft mit Hrn. Berendes durch 12stündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160° bewirkt. Die gleiche Operation führte ich zunächst mit der Angelicasäure aus. Es stellte sich jedoch hierbei heraus, dass es sehr schwierig ist, die Concentration der Säure und die anzuwendende Temperatur derartig zu reguliren, dass durch den Jodwasserstoff nur eine Addition von Wasserstoff und nicht gleichzeitig eine tiefergreifende, von starker Gasentwicklung begleitete Zersetzung stattfindet.

Da ich durch frühere Versuche bereits festgestellt hatte, dass der Methylcrotonsäure die Fähigkeit abgeht, sich direct mit nascirendem Wasserstoff zu einer gesättigten Verbindung zu vereinigen, und ein Gleiches von Kekulé (Lehrbuch II, 275) für die Angelicasäure angegeben ist, so habe ich zunächst die Bibromverbindungen der Methylcrotonsäure und der Angelicasäure einer Reduction unterworfen.

Die beiden Bibromverbindungen, $C_5H_8Br_2O_2$, waren durch directe Einwirkung von Brom auf die betreffenden, unter Wasser befindlichen Säuren in der früher beschriebenen Weise (diese Berichte X, 836) gewonnen worden. Neben der festen Dibromverbindung erhielt ich aus Methylcrotonsäure, ebenso wie bei meinen früheren Versuchen, eine kleine Menge einer öligen, bromhaltigen Säure, obschon chemisch reine Methylcrotonsäure zur Verwendung gelangt war. Die in gleicher Weise mit Angelicasäure ausgeführten Versuche lieferten eine klebrige, zähe Masse, aus der sich jedoch ebenfalls, wie bereits von Fittig angegeben, ein mit der festen Dibromverbindung der Methylcrotonsäure identisches Produkt isoliren liess. Zu den Reductionsversuchen fanden sowohl die reinen, festen Dibromverbindungen, als auch die klebrige, bei Einwirkung von Brom auf Angelicasäure resultirende Masse Verwendung. In allen Fällen ergab sich als Reductionsprodukt, übereinstimmend mit den Angaben von Pagenstecher, nur Methylcrotonsäure vom Schmelzpunkte 64° , gleichgültig, ob die Re-

duction mittelst Natriumamalgam oder durch Zink und verdünnte Schwefelsäure bewirkt wurde. Die Angelicasäure war somit hierbei, ohne dass bei den Versuchen eine Anwendung von Wärme stattgefunden hatte, in die isomere Methylcrotonsäure umgewandelt worden.

Die beiden Bibromverbindungen der Angelicasäure und der Methylcrotonsäure erleiden bereits eine Zerlegung durch neutrales salpetersaures Silber. Fügt man zu der verdünnten, alkoholischen Lösung beider Verbindungen Silberlösung, so macht sich zunächst keine Trübung bemerkbar. Nach wenigen Secunden tritt jedoch eine Abscheidung von Bromsilber, begleitet von der Entwicklung eines schwachen, etwas stechenden Geruches, ein. Die Bestimmungen des auf diese Weise ausgeschiedenen Bromsilbers ergaben gegen die Theorie ein um 2—2.5 pCt. Brom zu niedriges Resultat. Das Fehlende dürfte wohl in Gestalt eines bromhaltigen Zersetzungsproductes — vielleicht Monobrombutylen, dessen Bildung Pagenstecher bei der Einwirkung von kochendem Wasser oder von kohlensaurem Natron auf diese Bibromverbindungen beobachtete — abgespalten oder entwichen sein.

Da Vorversuche gezeigt hatten, dass die Additionsproducte der Jodwasserstoffsäure mit Methylcrotonsäure und Angelicasäure — Hydrojodmethylcrotonsäure und Hydrojodangelicasäure — in saurer Lösung sich leicht reduciren lassen, so wurden diese Verbindungen zur Gewinnung grösserer Mengen von Valeriansäure verwendet.

Meine früheren Versuche haben bereits gezeigt, dass die Methylcrotonsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in eine Jodvaleriansäure — Hydrojodmethylcrotonsäure — vom Schmelzpunkte 86.5° übergeht. Diese Verbindung lässt sich einfacher, als damals beschrieben, fast quantitativ in folgender Weise erhalten. Zerriebene Methylcrotonsäure wird in einer verschliessbaren Flasche in der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) übergossen und in das Gemisch bei 0° noch Jodwasserstoff bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Ueberlässt man die so resultirende, klare Lösung sich selbst, so erstarrt schon nach einigen Stunden die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher nach dem Abfiltriren, Absaugen, Auswaschen mit wenig Wasser und Trocknen zwischen Fliesspapier sich schon als ein nahezu reines Produkt erwies. Wurde Angelicasäure in gleicher Weise behandelt, so erfolgte auch hier etwa nach derselben Zeit eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, deren Menge durch nochmaliges Abkühlen auf 0° sich noch beträchtlich vermehrte, ohne dass jedoch die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte. Die Menge der in beiden Fällen ausgeschiedenen Producte war annähernd die gleiche; sie betrug das Doppelte der angewendeten Säure.

Machte sich jedoch schon in der Krystallform der beiden Verbindungen ein wesentlicher Unterschied bemerkbar — die Hydrojodmethylcrotonsäure schied sich in feinen, glänzenden Blättchen ab, die

Hydrojodangelicasäure in compacteren Krystallen — so trat eine noch grössere Verschiedenheit in den Schmelzpunkten der beiden Säuren hervor. Die aus Methylcrotonsäure erhaltene Verbindung schmolz vor der Umkrystallisation bei 85° , nach derselben bei 86.5° ; das aus Angelicasäure gewonnene Produkt zeigte vor dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt $42-44^{\circ}$, nach der ersten Umkrystallisiren $44-45^{\circ}$, nach der zweiten 45° , nach der dritten 46° , nach der vierten 46° . Ein kleiner Theil der Verbindung blieb jedoch stets bis gegen 76° ungeschmolzen. Beide Hydrojodverbindungen besaßen die Zusammensetzung $C_5H_9JO_2$. Da die beiden Säuren durch kochendes Wasser eine theilweise Zersetzung erleiden, so geschah die Umkrystallisation theils aus Aether, theils durch Verdunsten im Vacuum der bei 30° gesättigten, wässrigen Lösung. Letztere Methode wurde namentlich bei den prismatischen Krystallen der Hydrojodangelicasäure, welche in kaltem Wasser bei weitem leichter löslich ist, als die Hydrojodmethylcrotonsäure, angewendet.

Obschon die Hydrojodangelicasäure nach dem Umkrystallisiren in ihrem äusseren durchaus den Charakter einer einheitlichen Substanz besass — sie schoss in wohl ausgebildeten, prismatischen Krystallen an — so scheint doch aus dem Verhalten beim Schmelzen hervorzugehen, dass sie ein Gemisch aus mehreren Körpern der Zusammensetzung $C_5H_9JO_2$, vielleicht aus viel Hydrojodangelicasäure mit wenig Hydrojodmethylcrotonsäure ist. Aus verdünnter, alkoholischer Lösung schied sich die Hydrojodangelicasäure meist als ein Oel aus, welches oft erst nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrte.

Diese Versuche zeigen, dass bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Methylcrotonsäure und auf Angelicasäure in der oben beschriebenen Weise zwei von einander verschiedene Hydrojodverbindungen entstehen. Es erscheint dieses Resultat um so bemerkenswerther, als bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Angelicasäure unter den gleichen Bedingungen, nach den Versuchen von Pagenstecher etwa 60 bis 70 pCt. der theoretischen Menge an Hydrobrommethylcrotonsäure sich bilden, und nur in den Mutterlaugen vielleicht eine Hydrobromangelicasäure enthalten ist.

Lässt man Jodwasserstoffsäure (1.96 spec. Gew.) bei Anwendung von Wasser auf Angelicasäure einwirken, so resultiren neben jener leichter schmelzbaren Hydrojodangelicasäure beträchtliche Mengen von Hydrojodmethylcrotonsäure (Schmp. 86.5°). — Beide Hydrojodverbindungen lieferten bei der Reduction mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure Säuren von der Zusammensetzung $C_3H_{10}O_2$, welche weder in dem Geruche, noch in dem Siedepunkte, noch in den spec. Gewichten, noch in ihrem Salzen — es wurden verglichen die Barium-, Calcium-, Silber-, Zink-, Mangan- und Kupfersalze — irgend welche

Verschiedenheiten zeigten, so das wohl an einer Identität der beiden Säuren nicht zu zweifeln ist.

Den Siedepunkt der aus Methylcrotonsäure gewonnenen Valeriansäure habe ich schon früher (diese Ber. X, 836) als zwischen 173 und 175° (uncorr.) liegend bestimmt, und kann ich diese Angaben, jetzt wo mir eine grössere Menge dieser Säure zur Verfügung stand, nur bestätigen. Nach Pagenstecher liegt der Siedepunkt der Hydrotyglinsäure bei 177° (Quecksilber ganz im Dampf).

Den gleichen Siedepunkt (173—175°) besass die aus Hydrojodangelicasäure erhaltene Verbindung.

Die specifischen Gewichte der Säuren wurden bei 17° zu 0.9405, bezüglich 0.93995 ermittelt; nach Pagenstecher bei 21° 0.941.

Die beiden aus Hydrojodangelicasäure und Hydrojodmethylcrotonsäure durch Reduction erhaltenen Säuren zeigen von den 4 bisher bekannten Valeriansäuren die grösste Uebereinstimmung mit der Methyläthyllessigsäure, von der sie sich jedoch in dem Kalksalze, wie bereits die Versuche von Pagenstecher, die ich nur bestätigen kann, zeigen, unterscheiden. Auch bei den Bariumsalzen habe ich eine kleine Verschiedenheit beobachtet. Ueber die übrigen Salze der Methyläthyllessigsäure liegen bisher keine Angaben vor.

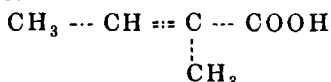
Die Ueberführung der Hydrojodangelicasäure und Hydrojodmethylcrotonsäure in Valeriansäure ist keine quantitative. Aus den Destillationsrückständen konnten durch Ausschütteln mit Aether harzartige, in Alkalien lösliche Substanzen extrahirt werden, die jedoch bisher nicht in analysirbare Form gebracht werden konnten. Uebergieset man Hydrojodangelicasäure und Hydrojodmethylcrotonsäure mit neutraler, salpetersaurer Silberlösung, so wird unter Entwicklung von Kohlensäure sofort alles Jod als Jodsilber abgeschieden. Gleichzeitig macht sich ein eigenthümlicher Geruch bemerkbar. Das Jod wird von dem Silber quantitativ gebunden. Aus den von Jodsilber befreiten Lösungen konnten durch Ausschütteln mit Aether beträchtliche Mengen von Methylcrotonsäure (Schmp. 64°) ausgeschüttelt werden. Hydrojodangelicasäure und Hydrojodmethylcrotonsäure zeigten hierbei ein gleiches Verhalten. Es hatte somit auch hier, ohne dass eine Erhöhung der Temperatur stattgefunden hatte, sich eine Umlagerung der Angelicasäure zu Methylcrotonsäure vollzogen.

Frisch gefälltes Silberoxyd scheint in der Kälte ähnlich einzuwirken, nur ist die Gasentwicklung eine ungleich beträchtlichere, als dies bei Anwendung von Silbernitrat der Fall ist. Aus den filtrirten Flüssigkeiten konnten in Folge dessen nur sehr kleine Mengen einer bei 64° schmelzenden Säure durch Aether ausgeschüttelt werden.

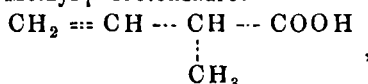
Die Zerlegung, welcher die Hydrojodangelicasäure und die Hydrojodmethylcrotonsäure zum Theil schon durch Silbernitrat, nahezu vollständig durch frisch gefälltes Silberoxyd in der Kälte erleiden, ent-

spricht vielleicht der Spaltung in Pseudobutylen und Kohlensäure, welche nach den Versuchen von Pagenstecher bei der Behandlung der Hydrobrommethylocrotonsäure mit kohlensaurer Natronlösung eintritt.

Die Umwandlung von Angelicasäure in Methylocrotonsäure scheint sich mit der Zeit auch schon bei der einfachen Aufbewahrung zu vollziehen. Ein Präparat von Angelicasäure, welches sich seit mehr als 25 Jahren in der Sammlung des hiesigen Universitätslaboratoriums befindet, und welches in seinem Aeusseren genau die Form der Angelicasäure besitzt, die ich zu vorstehenden Versuchen aus der Angelicawurzel bereitete, enthielt keine Angelicasäure mehr, sondern bestand jetzt nur aus reiner Methylocrotonsäure. In dem Verhalten der Angelicasäure ist eine gewisse Aehnlichkeit mit dem der β -Crotonsäure nicht zu verkennen. Ob die Angelicasäure aber in der That in unmittelbarer Beziehung zu diesen Säuren steht, sie entsprechend der Methyl- α -Crotonsäure:



vielleicht als eine Methyl- β -Crotonsäure:



aufzufassen ist, mögen erst weitere Versuche, welche mich gegenwärtig beschäftigen, entscheiden.

Universitätslaboratorium Halle a. S., den 10. Februar 1879.

73. Otto N. Witt: Ueber Azoderivate des Diphenylamins und Diphenylnitrosamins.

(Gleichzeitig als 4. Mittheilung über aromat. Nitrosamine.)

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die vorliegende Arbeit bildete ursprünglich einen Theil einer grösseren Untersuchung, welche schon seit einiger Zeit ihrer Hauptsache nach fertig lag¹⁾ und zum Zwecke hatte, über die von mir erfundenen und von der Firma Williams, Thomas & Dower in Brentford und Fulham bei London im Grossen bereiteten neuen, sogenannten Azofarbstoffe das Wissenswerthe mitzutheilen. Da inzwischen von anderer Seite Untersuchungen über die grosse Mehrzahl dieser Körper veröffentlicht worden sind, so beschränke ich mich darauf, die bereits beschriebenen Körper hier lediglich ihrer technischen Vergleichung gegenüberzustellen und vollständigere Notizen

¹⁾ Diese Ber. X, 1509.