

den gegebenen Versuchsbedingungen — Erhitzen auf  $170^{\circ}$  C. — aus den Chinabasen Derivate entstehen, die jede Krystallisirfähigkeit verloren haben, kann nach dem über andere Reaktionen dieser Alkaloide Bekannten nicht auffallen. — Als besonders interessant möchte ich noch hinzufügen, dass das salzsaure Chinolin beim Erhitzen mit Anilin auf die Siedetemperatur des letzteren die gleiche Umsetzungsfähigkeit nicht zu besitzen scheint. Bei vorläufigen Versuchen, mit deren Fortsetzung ich gegenwärtig in Gemeinschaft mit Herrn du Mesnil beschäftigt bin, konnten wir wenigstens bis jetzt eine Ammoniakentwicklung nicht wahrnehmen. — Allerdings ist das Chinolin, wenn die Reaktion etwa 6 Stunden lang bei der Temperatur von  $180^{\circ}$  C. fortgeführt ist, vollkommen verändert und in eine neue, keine Spur von Chinolingeruch mehr besitzende Base übergeführt, aber dieselbe Veränderung scheint auch zu erfolgen, wenn man salzsaures Chinolin allein mehrere Stunden auf  $180^{\circ}$  C. erhitzt. — Ich bin weit entfernt, aus dieser noch mit Vorbehalt zu gebenden Beobachtung schon jetzt einen Schluss auf die Beziehungen der Chinabasen zum Chinolin ziehen zu wollen, möchte aber doch bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass nach dem Verhalten und der Entstehungsart des vor kurzer Zeit von mir und Herrn Himmelmann<sup>1)</sup> beschriebenen Benzylchinolin's, verglichen mit den Eigenschaften des im letzten Heft dieser Ber. von mir und Herrn Treupel beschriebenen Benzylcinchonin's (Benzylchloridchinolin und salzsaures Benzylchinolin sind identisch, Benzylchloridcinchonin und salzsaures Benzylcinchonin dagegen total verschieden) die in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten als bestimmt nachgewiesen hingestellte Ansicht, dass die Chinaalkaloide — wenigstens Chinin und Cinchonin — einen Chinolinkern und einen Pyridinkern enthielten, eigentlich recht unwahrscheinlich erscheinen muss. —

Freiburg i. B., December 1880.

## 22. Ad. Claus und E. Risler: Zur Kenntniss des Benzidins.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

(Eingegangen am 10. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zum Theil von brillanten Farbenerscheinungen begleiteten Oxydationsreaktionen des Benzidins sind schon mehrfach in unserer Literatur erwähnt, aber unseres Wissens noch nie zum Gegenstand eines eingehenden Studiums gemacht worden. Wir haben, nachdem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2045.

der Eine von uns schon vor Jahren die Chlorkalkreaktion zu verfolgen vergeblich versucht hatte, die Untersuchung der Einwirkung der Halogene auf Benzidin wieder aufgenommen. — Nach den bekannten Angaben (vergl. z. B. Ann. Chem. Pharm. 174, 226) entsteht durch Chlor aus dem Benzidin ein rother Körper: das ist allerdings richtig, jedoch nur dann, oder vielmehr erst dann, wenn ein Ueberschuss des Halogens auf das Benzidin zur Wirkung kommt. Versetzt man eine kalt gesättigte Lösung von salzsaurem Benzidin mit wenig Chlorwasser, so nimmt die klarbleibende Lösung eine prachtvoll blaue Farbe an, die aber beim Stehen nach einiger Zeit, schneller beim Durchschütteln mit Luft oder beim Erwärmen verschwindet. Wird dann von Neuem wenig Chlorwasser zugegeben, so tritt dieselbe Farbenerscheinung von Neuem ein, und bei rasch folgendem Zusatz von weiteren kleinen Portionen des Reagens geht die Farbe in grün über, bis endlich nach Zusatz von einem Ueberschuss von Chlor ein dicker, flockiger Niederschlag von intensiv-rother Farbe entsteht. — Wendet man eine Lösung von freiem Benzidin in Wasser an, so ist, weil eine derartige kalte Lösung nur in sehr verdünntem Zustand hergestellt werden kann, ein sehr vorsichtiger Zusatz eines ganz verdünnten Chlorwassers nöthig, um die ersteren Farbenreaktionen zu erhalten. Anderenfalls erfolgt sofort die rothe Färbung und nach kurzer Zeit scheidet sich denn auch derselbe rothe Körper, aber ebenfalls in ganz amorphen Flocken, aus. Wir haben uns vergeblich bemüht, die, die blaue und grüne Färbung bedingenden, Verbindungen zu fixiren. Allein die Darstellung derselben scheint nach Allem ihrer ungemein geringen Beständigkeit wegen unmöglich zu sein. Dagegen haben wir den rothen Körper, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, der Untersuchung zugänglich machen können. Man erhält ihn in fassbarer Form durch rasches Zugiessen einer concentrirten Chlorwasserlösung zu einer noch warmen Auflösung von salzsaurem Benzidin in Wasser, oder wohl noch besser durch Eintragen der letzteren in überschüssiges Chlorwasser. Auch durch Anreiben von salzsauren Benzidinlösungen mit Chlorkalk entsteht offenbar dieselbe Verbindung, allein dieselbe ist auf diesem Wege — und daran sind eben die früheren Versuche gescheitert — nicht frei von Kalk zu erhalten. Die Reaktion von Chlor auf Benzidin ist, wie auch schon früher bemerkt wurde, entschieden eine äusserst empfindliche, die zur Nachweisung sehr geringer Mengen beider Substanzen dienen kann. Vielleicht noch empfindlicher scheint die Reaktion zwischen Brom und Benzidin zu sein, die im Allgemeinen unter fast den gleichen Farbenerscheinungen verläuft; besonders schön lassen sich durch Anwendung von Benzidinlösungen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether u. s. w. die Reaktionen zur Wahrnehmung bringen und verfolgen. Es genügt, einige Tropfen

einer solchen Lösung mit einem Hauch von Bromdampf in Berührung zu bringen, um einen Niederschlag von tief dunkelblauer, fast schwarzer Farbe zu erhalten, der sich auf sofortigen Zusatz von Wasser in diesem mit schönblauer Farbe löst, welche aber beim Schütteln mit Luft sofort, oder nach einiger Zeit von selbst in orangegelb übergeht. Uebergiesst man eine Lösung von Benzidin in Schwefelkohlenstoff mit ganz verdünntem Bromwasser, so nimmt dieses allmählig bei vorsichtigem Zusatz die ganze Base unter intensivblauer Färbung auf, dann folgt bei weiterem Zusatz von Brom der Uebergang in intensiv dunkelgrüne Färbung der wässrigen Lösung und endlich wird bei fortgesetztem Bromzusatz die obere, wässrige Lösung an einmal farblos, während die vorher farblose Schwefelkohlenstoffschicht tief dunkelroth gefärbt wird. Es ist uns einmal gelungen, den aus ätherischer Lösung durch Bromdampf erhaltenen blauen Körper zu fixiren, allein eine Darstellung desselben in etwas grösserer Menge scheint mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Wir hatten gehofft, durch Einwirkung von Bromdampf auf trocknes Benzidin in dieser Beziehung zum Ziele gelangen zu können, allein auch das gelingt nicht, da es nicht zu vermeiden ist, dass immer Spuren von Benzidin unverändert bleiben, und da diese nicht wohl entfernt werden können, ohne dass gleichzeitig erfolgende Zersetzung zu befürchten ist. Von der Empfindlichkeit der Reaction giebt folgender Versuch Zeugnis: 0.1 g Benzidin wurden in 500 Ccm. Wasser gelöst und von dieser Lösung wurden sodann 5 Ccm., die also genau 0.001 g Benzidin enthalten, wieder zu 500 Ccm. mit Wasser verdünnt. In dieser letzteren Flüssigkeit — die eine Verdünnung von 1:500,000 darstellt — lässt sich durch vorsichtigen Zusatz eines so weit verdünnten Bromwassers, dass es keine Farbe mehr zeigt, allerdings die blaue Reaction nicht mehr, wohl aber die grüne und durch Zusatz von mehr Brom die gelbrothe Reaction so scharf und deutlich hervorgerufen, dass die Grenze der Wahrnehmbarkeit noch bei Weitem nicht erreicht ist. 5 Ccm. der  $\frac{1}{100000}$  Lösung, welche also  $\frac{1}{100}$  Millgrm. Benzidin enthaltend, genügen vollkommen, um den Versuch mit Sicherheit ausführen zu lassen. Auch mit Jodwasser werden ganz ähnliche Reactionen erhalten.

Ist, wie oben gezeigt, die Darstellung der rothen Verbindung auch in grösseren Mengen im Allgemeinen leicht, so trifft das nicht mehr zu für die Gewinnung des Präparates im reinen, trocknen Zustand, weil einerseits dabei jedes Erwärmen vermieden werden muss — denn je trockner die Verbindung wird, um so leichter verpufft sie — und weil andererseits das Trocknen rasch ausgeführt werden muss, da sich sonst das schön rothe Präparat — auch beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator — auf einmal, ohne jeden

nachweisbaren Grund in eine schwarze Masse verwandelt; wir haben im Laufe unserer Untersuchung von diesem schwarzen Körper wider unsern Wunsch eine reichliche Menge erhalten und werden uns bemühen, die näheren Beziehungen derselben aufzuklären; für die Gewinnung der unveränderten rothen Verbindung im trocknen Zustand haben wir vor der Hand keinen andern Weg gefunden als den, das frisch hergestellte Präparat nach dem Filtriren und Absaugen in möglichst dünnen Schichten im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure stehen zu lassen. So getrocknet, stellt die Verbindung ein schön rothes Pulver von sammetartigem Glanz dar, das beim Pressen im Agatmörser wenigstens an einzelnen Stellen einen grülichen Metallschimmer annimmt. Sie ist in heissem Alkohol, wie in Aether, Benzol und andern Kohlenwasserstoffen, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Eisessig löslich, wird aber aus allen diesen Lösungsmitteln nur wieder im amorphen Zustand erhalten. Beim Erhitzen auf dem Platinblech oder im Röhrchen tritt unter Entwicklung von gelben Dämpfen Verpuffung ein, indem sich eine voluminöse, stark aufgeblähte Kohle bildet, die an der Luft schnell vollständig verbrennt. Die mit der sorgfältig getrockneten Substanz bis jetzt ausgeführten Analysen führen zu der Zusammensetzung:  $C_{12}H_7Cl_3N_2O$ .

	Gefunden	Berechnet
C	47.76 pCt.	47.8 pCt.
H	2.44 -	2.3 -
N	10.1 -	9.4 -
Cl	34.2 -	35.3 -

also zu der Formel eines Benzidinderivates, welches sich durch Ersetzung von 5H durch 3Cl und 1O von dem Benzidin ableitet und seinen Eigenschaften nach etwa als der folgenden Struktur entsprechend:



angesprochen werden könnte. In dieser Beziehung hoffen wir zu weiteren Aufschlüssen durch die Reduktionsprodukte zu gelangen, welche sich aus dem rothen Körper einerseits beim Behandeln der salzsauren Lösung<sup>1)</sup> mit Zinn und Zink, andererseits beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam oder Schwefelammonium leicht bilden. Durch alle drei Reduktionsmittel entstehen farblose

<sup>1)</sup> Die Verbindung löst sich in heisser concentrirter Salzsäure in ziemlicher Menge mit dunkelrother Farbe auf. — In verdünnter Salzsäure ist sie kaum, in Wasser gar nicht löslich. (Vergl. Ann. Chem. Pharm. 174, 227.)

Verbindungen, deren Untersuchung uns eben beschäftigt und von denen namentlich die durch Schwefelammonium entstehende leicht rein und krystallisirt erhalten wird. Auch die Oxydationsprodukte der rothen Verbindung, namentlich die durch Salpetersäure entstehenden, haben wir zu studiren angefangen: In concentrirter Salpetersäure löst sich schon in der Kälte, reichlicher beim Erwärmen, die Verbindung zunächst unter Bestehenbleiben der rothen Farbe auf; beim Kochen aber verschwindet dieselbe unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyd nach und nach vollständig, und aus der genügend eingeeengten Lösung scheidet sich eine gelbe, flockige Substanz ab, die aus Benzol und Cumol in feinen, gelben, leicht verpuffenden Krystallnadeln erhalten werden kann, während beim vollkommenen Eindampfen der Salpetersäure eine gelbrothe, harzige Masse hinterbleibt.

Ganz anders und ohne wesentliche Bildung von gefärbten Körpern verläuft die Einwirkung der Halogene auf Benzidin, wenn sich das letztere in einen sehr grossen Ueberschuss von freier Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure enthaltender Lösung befindet. Wir haben die hierauf bezüglichen Untersuchungen bis jetzt nur für Brom durchgeführt und zunächst festgestellt, dass, wenn wenigstens 25 Gewichtstheile Bromwasserstoffsäure auf 1 Gewichtstheil Benzidin sich in Lösung befinden, dieses so gut wie quantitativ in Tetrabrombenzidin übergeführt wird; da letzteres, wie ja nach Analogiefällen zu erwarten ist, keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, so scheidet es sich sofort aus und zwar in so voluminösen Massen, dass sich die Reaktion bei Anwendung von  $\frac{1}{2}$  g Benzidin sehr gut zu einem Vorlesungsversuch eignet, um zu demonstrieren, wie durch Einführung von Halogen die basischen Eigenschaften des Benzidins vollkommen aufgehoben werden. — Das rohe Tetrabrombenzidin ist in der Regel von gelbgrauer oder schmutzig violettgrauer Farbe und wird am besten durch Sublimation gereinigt, wobei man es in Form feiner, glänzender, farbloser Nadelchen vom Schmelzpunkt 284° bis 286° C. erhält. Es ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol u. s. w. löslich, in Wasser und Säuren unlöslich, die Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	
C	28.71	28.73	28.8 pCt.
H	2.57	1.90	1.60 -
Br	63.86	63.77	64.00 -

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird das Tetrabrombenzidin allmählig aufgelöst unter lebhafter Entwicklung rother Dämpfe, deren wässrige Lösung eine starke Bromreaktion giebt. Aus der salpetersauren Lösung scheidet sich nach gehörigem Ein-

engen eine gelblich gefärbte, stickstoffhaltige, wie es scheint, bromfreie Verbindung ab, die in kleinen Nadelchen krystallisirt erhalten werden kann, deren nähere Untersuchung jedoch noch nicht abgeschlossen ist.

Freiburg i. B., Januar 1881.

### 23. C. Böttinger: I. Ueber Aethylidenbernsteinsäure<sup>1)</sup>.

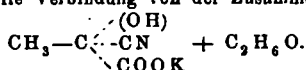
Vorläufige Mittheilung.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Januar 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Hoffnung Oxyäthylidenbernsteinsäure, respektive Tartronsäure<sup>2)</sup> zu gewinnen, liess ich vor mehreren Jahren Blausäure und Salzsäure auf Brenztraubensäure<sup>3)</sup>, resp. Glycoylsäure<sup>4)</sup> einwirken. Meine Versuche ergaben mir nicht das gewünschte Resultat; an Stelle der erwarteten dreiatomig-zweibasischen Säuren wurden deren Zersetzungsprodukte, Milchsäure<sup>4)</sup>, resp. Glycolsäure<sup>5)</sup> und Kohlensäure erhalten, indessen wurde der Nachweis erbracht, dass letztere Säuren Zersetzungsprodukte stickstoffhaltiger Substanzen, der Zwischenglieder der Reaction, sind. Durch eine Abänderung der Versuchsbedingungen ist es mir gelungen die Brenztraubensäure (nur mit

<sup>1)</sup> Trägt man ein Molekulargewicht Brenztraubensäure vorsichtig in wenig absoluten Alkohol ein, in welchem ein Molekulargewicht Cyankalium suspendirt ist, so entsteht eine additionelle Verbindung von der Zusammensetzung



Dieselbe ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt bei langsamer Abscheidung in durchsichtigen Rosetten. Das Salz ist sehr hygroskopisch und zerfliesst beim Zusammentreffen mit Wasser. Die kalte wässrige Lösung desselben wird nicht von Barytwasser, essigsäurem Blei oder salpetersäurem Silber gefällt. Erwärmt man Lösungen des Salzes, welche mit essigsäurem Blei resp. salpetersäurem Silber versetzt sind, so scheidet sich plötzlich Cyanblei resp. Cyansilber ab. Beim Verseifen mit kalter concentrirter Salzsäure wird das Salz

theils in Blausäure und Brenztraubensäure gespalten, theils in  $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow (\text{OH}) \\ \searrow \text{COOH} \\ \searrow \text{CONH}_2 \end{array}$  umgewandelt.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 188, 827.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 198, 209.

<sup>4)</sup> Jahresb. für 1871. 530.

<sup>5)</sup> Bei der Bereitung des Zinksalzes darf die Flüssigkeit nicht gekocht werden, sonst entsteht ein weisses, auch in siedendem Wasser unlösliches Zinksalz. Einige Zinkbestimmungen machen es wahrscheinlich, dass das Salz oxyäthylidenbernsteinsäures Zink ist.