

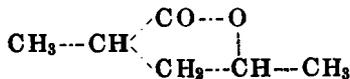
Das Formodiphenylamin muss, wenn diese ausgesprochene Hypothese richtig ist, direkt zur Synthese des Acridins führen.

Da ich die experimentelle Untersuchung der Base aus Eisessig und Diphenylamin Herrn A. Bernthsen überlassen habe, so gedenke ich nur die zuletzt angedeutete Synthese des Acridins aus Diphenylamin, Ameisensäure und Chlorzink auszuführen.

345. C. Liebermann und C. Scheibler: Ueber die Reduktion des Saccharins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In dem jüngst erschienenen 3. Heft 218. Bandes von Liebig's Annalen hat sich Kiliani eingehender mit dem Lacton beschäftigt, welches der Eine von uns¹⁾ vor einigen Jahren bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Saccharin erhalten hat. Kiliani hat dieses Lacton als α -Methylvalerolacton



näher charakterisirt.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2216.

Gleichzeitig mit Kiliani waren wir mit demselben Gegenstande beschäftigt und hatten bereits aus 180 g Saccharin circa 50 g Lacton dargestellt, als Kiliani's Abhandlung erschien.

Da wir bezüglich des Lactons zu denselben Resultaten wie Kiliani gelangt sind, begnügen wir uns damit, hier Darstellungsweise und Analysen dieser Substanz kurz anzuführen.

Die Reduktion des Saccharins wurde in Portionen von 50 g wie früher am aufsteigenden Kühler mit einer Jodwasserstoffsäure ausgeführt, welche aus Säure vom specifischen Gewicht 1.7 mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Säure vom specifischen Gewicht 1.9 gemischt war. Auf 50 g Saccharin wurden 250 g Jodwasserstoffsäure und 25 g rother Phosphor, von letzterem also weit mehr als Kiliani anwendet, genommen. Die Reaktion wurde 8 Stunden fortgesetzt, wonach alles gebildete Lacton in der starken Jodwasserstoffsäure gelöst war. Behufs Entfärbung der Flüssigkeit wurde dieselbe zuerst mit etwas frischem Phosphor erhitzt, wenig mit Wasser verdünnt und so lange destillirt, als mit den Wasser- und Säuredämpfen noch Lacton überging. Das Destillat wurde mit festem, kohlenurem Kali gesättigt und das Lacton mit Aether ausgeschüttelt.

Das so gereinigte Lacton siedete von 204—204.5° (corrigirt) und ergab bei der Analyse:

	Gefunden		Berechnet $C_8H_{10}O_2$
	I.	II.	
C	63.11	— ¹⁾	63.16 pCt.
H	9.29	8.79	8.77 »

Die Dampfdichte nach V. Meyer (I. im Diphenylamin, II. im Amylbenzoatdampf) ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
D	3.79	4.10	3.95 pCt.

Das Lacton riecht schwach pfefferminzartig, die wässrige Lösung reagirt auch nach Tagen neutral.

Oxycapronsaures Baryum, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$,

durch Kochen mit Barytwasser und Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure dargestellt, trocknet zu einem spröden Gummi ein, dessen wässrige Lösung schwach alkalisch reagirt.

	Gefunden	Berechnet
Ba	34.59	34.34 pCt.

Mit salpetersaurem Silber giebt die Lösung einen geringen, schmutzig flockigen Niederschlag, Kupfer und Bleiacetat fällen die Lösung nicht.

¹⁾ Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

Um zu untersuchen, ob die Reduktion nicht über das Lacton hinaus etwa bis zur Capronsäure gegangen sei, wurde nun die von dem Ausschütteln mit Aether gebliebene alkalische Flüssigkeit angesäuert und für sich mit Wasserdampf destillirt. Hierbei gingen sogleich Oeltropfen über, welche den Geruch nach Capronsäure besaßen, sauer reagirten und sich von dem Lacton auch dadurch unterschieden, dass sie sich in einem Tropfen Ammoniak sofort lösten, während dies das Lacton erst bei Anwendung von viel Ammoniakflüssigkeit und bei längerem Schütteln thut. Von dieser Säure konnten wir in der angegebenen Weise einige Gramm isoliren, die mit dem Lacton gleichzeitig gebildet worden waren.

Zur Darstellung der Säure ist es aber bequemer, vom Lacton selbst auszugehen, welches man im Einschmelzrohr mit Jodwasserstoffsäure von 1.7 specifischem Gewicht und rothem Phosphor 4 Stunden auf 200° erhitzt. Nach der Reaktion schwimmt die Säure zum grössten Theil auf der Jodwasserstoffsäure. Die Reinigung geschah zunächst wie oben, da zuerst ein Theil, etwa ein Sechstel, unverändertes Lacton entfernt werden musste. Als die Kalicarbonatlösung mit Aether geschüttelt wurde, bildeten sich nun aber drei Flüssigkeitsschichten; die obere ätherische enthielt das Lacton, die mittlere bestand aus dem Kalisalz einer Fettsäure; sie war für sich in reinem Wasser vollkommen löslich und schied auf Zusatz von Mineralsäure die ölige Fettsäure aus; die unterste wässrige Salzsäure enthielt nur noch geringe Mengen des fettsauren Salzes.

Capronsäure, Methylpropylessigsäure.

Aus dem für sich abgehobenen und nochmals mit absolutem Aether ausgeschüttelten öligen Kalisalz wurde die Säure freigemacht. Sie ging sogleich fast vollständig bei 193° über. Für die Analyse wurde sie im Oelbade bei 115° unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes getrocknet. Sie siedet alsdann constant zwischen 193° bis 194° (corr.)

	Gefunden	Berechnet
C	62.17	62.07 pCt.
H	10.60	10.34 »

Das specifische Gewicht der Säure wurde bei 25° C. und bezogen auf Wasser von 0° zu 0.9231 gefunden. Saytzeff¹⁾, dem wir eine ausführliche Untersuchung der Methylpropylessigsäure verdanken, fand das specifische Gewicht derselben bei 18° zu Wasser von 0° = 0.9279 und den Ausdehnungscoefficienten für 1° = 0.00075; hieraus berechnet

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 354.

sich für 25° das spezifische Gewicht 0.9227, welches mit unseren Beobachtungen sehr gut übereinstimmt.

Die Säure riecht, wenn auch nur schwach, nach Capronsäure. In Ammoniak löst sie sich mit Wärmeentwicklung. Die Carbonate zersetzt sie nur sehr schwer, hauptsächlich erst beim Erhitzen. Mit Silbercarbonat erhält man ein Silbersalz, welches aus der heissen wässrigen Lösung sich in weissen Nadelchen abscheidet. Die Lösung des Ammoniaksalzes der Säure giebt mit Silberlösung einen schwer löslichen, wenig lichtempfindlichen, weissen Niederschlag. Beim Trocknen auf 90° hatte er jedoch eine kleine Menge Säure verloren, wie folgende Analyse zeigt.

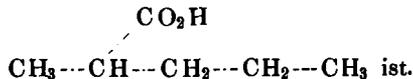
	Gefunden	Berechnet $C_6H_{11}AgO_2$
Ag	49.09	48.43 pCt.

Mit Zinkacetatlösung giebt die freie Säure keinen Niederschlag. (Unterschied von normaler Capronsäure.)

Den Aether der Capronsäure stellten wir nach der Vorschrift von Lieben¹⁾ durch Vermischen gleicher Gewichte der Säure und absoluten Alkohols mit dem halben Gewicht concentrirter Schwefelsäure dar. Die nach 12 Stunden abgehobene obere Schicht des Säureesters wurde durch Schütteln mit Natron und Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium gereinigt. Der Aether siedete bei dem (corr.) Druck von 752 mm bei 152° (corr.). Saytzeff giebt unter denselben Bedingungen 153° an. Bei der Analyse ergab er:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}(C_2H_5)O_2$
C	66.40	66.67 pCt.
H	11.14	11.11 »

Nach allen diesen Eigenschaften ist es zweifellos, dass die Capronsäure aus Saccharin identisch mit der Methylpropylessigsäure



Einen kleinen Unterschied von den Angaben Saytzeff's fanden wir bisher nur bei dem Bleisalz, dessen Lösung im Luftpumpensexsiccator zuerst ein sauer reagirendes Oel ausschied, das allmählich in rhombischen Täfelchen krystallisirte, während Saytzeff Krystallnadeln angiebt. Im Uebrigen sind die Krystalle in Wasser schwer löslich und besitzen die von Saytzeff als charakteristisch hervorgehobene leichte Schmelzbarkeit. Sie schmelzen bei 43° C. und sind in Aether löslich. Die kleine Abweichung im Habitus der Krystalle hängt wohl mit einer etwas zu schleunigen Verdunstung der Lösung zusammen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 170, 93.

Der Befund, dass die bei der Reduktion des Saccharins entstehende Säure Methylpropylessigsäure ist, erscheint deshalb werthvoll, weil er die Resultate der Untersuchung des Caprolactons, des Saccharins, der Saccharin- und Saccharonsäure vollkommen bestätigt.

Berlin, Organ. Laborat. der techn. Hochschule.

346. F. A. Kalckhoff: Zur Kenntniss der Amidophenole.

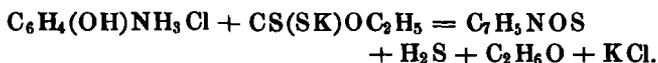
[Zweite Mittheilung ¹⁾].

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXVIII].

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

A. Derivate des *o*-Amidophenols.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidophenol (aus Nitrophenol vom Schmelzpunkt 45⁰) ist zuerst von J. Dünner studirt worden ²⁾. Er erhielt statt des erwarteten Di-*o*-oxythiocarbanilids einen Körper C₇H₅NOS, den er für ein polymerisirtes und dadurch in seiner Reaktionsfähigkeit beeinträchtigtes Oxyphenylsenföhl [CSNC₆H₄(OH)]_x hielt. Zu demselben Körper gelangte Bendix ³⁾ durch Erhitzen des *o*-Oxyphenylthioharnstoffs über seinen Schmelzpunkt (161⁰). Nach meiner Erfahrung geht ein mit verdünntem Alkohol angefeuchtetes Gemisch von salzsaurem Amidophenol und Kaliumxanthogenat schon in der Kälte unter Schwefelwasserstoffabspaltung in eben dieses »Pseudosenföhl« über:



Die auf so verschiedenen Wegen erhaltene Verbindung ist leicht löslich in Aether, Eisessig, fixen Alkalien und Ammoniak, ziemlich leicht in Alkohol und heissem, schwer in kaltem Wasser; sie schmilzt bei 193⁰ (ebenso nach Bendix; Dünner giebt 196⁰ an) und verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Durch Salzsäure wird sie bei 160—170⁰ in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Amidophenol gespalten. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten unverändertes »Senföhl«; mit Silbernitrat giebt sie eine amorphe Silberverbindung von der Zusammensetzung C₇H₄AgNOS.

	Berechnet	Gefunden
Ag	41.86	41.99 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 374.

²⁾ Diese Berichte IX, 465.

³⁾ Diese Berichte XI, 2264.