

Hiernach liegen somit Salze verschiedener Zusammensetzung vor. Ich zweifle nicht, dass die der ersten Krystallisation angehörende Base identisch ist mit Ladenburg's Oxytropin. Ladenburg scheint den Krystallwassergehalt der Verbindung übersehen zu haben und dürften wohl die geringen Abweichungen seiner Analysen von der meinigen auf eine unvollständige Entwässerung seines Platinsalzes zurückzuführen und damit die Richtigkeit der von ihm gegebenen Formel sehr in Zweifel zu ziehen sein. Was nun das Platinsalz der Fraktion III. betrifft, so vermüthe ich, dass in dessen Base ein Isomeres des Tropins vorliegt. Mit Pseudotropin kann die Base nicht identisch sein, da das Platinsalz des ersteren wasserfrei krystallisirt. Für Tropinplatinchlorid berechnen sich:

C	27.76 pCt.
H	4.33 »
Pt	28.13 »
<hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/>	
+ 2 H <sub>2</sub> O:	4.94 pCt.

Ich hoffe der Gesellschaft in Bälde weitere ausführlichere Mittheilungen über das Belladonin und die darin entdeckten fremden Basen machen zu können.

### 100. E. Nölting: Notizen.

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

#### I. Ueber Orthonitrobenzylchlorid.

Beim Nitriren von Benzylchlorid beobachteten Beilstein und Geitner<sup>1)</sup> neben dem krystallisirten Paranitrobenzylchlorid ein Oel, dessen Zusammensetzung sich dem Nitrobenzylchlorid näherte; sie vermütheten in demselben die Gegenwart eines Isomeren, untersuchten aber dasselbe nicht weiter.

Von verschiedenen Darstellungen von Nitrobenzylchlorid, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, stand mir eine gewisse Menge dieses Oeles zur Verfügung; ich unterwarf dasselbe der Oxydation mit Kaliumpermanganat (50 g pro Liter) und erhielt neben etwas Benzoësäure und einer gewissen Quantität Paranitrobenzoësäure reichliche Mengen von Orthonitrobenzoësäure. Die Trennung von Ortho- und Paranitrobenzoësäure nach dem Abtreiben der Benzoësäure mit Wasserdampf bietet keine Schwierigkeiten, da sowohl die freien

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 139, 337.

Säuren als besonders auch die Baryumsalze sehr bedeutende Löslichkeitsunterschiede zeigen. Nach Metanitrobenzoësäure suchte ich vergebens. Wenn sich Metanitrobenzylchlorid bildet, so geschieht dies jedenfalls nur in sehr kleinen Mengen.

Die Orthonitrobenzoësäure wurde durch Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse des Baryumsalzes identificirt. (Gefunden 29.02 pCt. Baryum, berechnet 29.20 auf das wasserfreie, bei 110<sup>o</sup> getrocknete Salz.)

Nitriert man bei  $-15^{\circ}$ , so erhält man nach Strakosch <sup>1)</sup> fast nur Paranitrobenzylchlorid; bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich dagegen ziemlich viel der Orthoverbindung. Da sich die Nitrobenzylchloride weit leichter und schneller mittelst Permanganat oxydiren als die Nitrotoluole, so bilden sie ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung der Para- und Orthonitrobenzoësäure. Einige Versuche, aus dem Oel Orthonitrobenzaldehyd zu erhalten, ergaben kein günstiges Resultat: ich habe den Gegenstand übrigens nicht weiter verfolgt.

## II. Ueber hochsiedende Phenole, die im Steinkohlentheer enthalten sind.

Dass in den hochsiedenden Produkten des Steinkohlentheers (Anthracenöle, Rohanthracen) auch Phenole enthalten sind, ist jedem Techniker, der sich mit diesen Substanzen beschäftigt hat, bekannt; jedoch sind dieselben meines Wissens niemals näher untersucht worden. Schon vor einigen Jahren habe ich versucht, durch Combination derselben mit Diazoverbindungen Farbstoffe darzustellen und erhielt auch in der That mit Sulfanilsäure gelbbraun, mit Naphtionsäure rothbraun färbende Körper, die aber, trotz des sehr billigen Ausgangsmaterials, mit den aus Naphtol u. s. w. dargestellten nicht concurrenzfähig sind. Bei dieser Gelegenheit habe ich einige Versuche gemacht, um über die Natur dieser Phenole Aufschluss zu erlangen. Die Rohphenole, die aus den Theerölen durch Ausschütteln mit Natronlauge und nachheriges Fällen mit Säure erhalten waren, bildeten dickflüssige Oele. Ich verdanke dieselben der Güte der HHrn. Vale & Co. in Hamburg und Dittler & Co. in Höchst. Der Destillation unterworfen fangen sie bei 240—250<sup>o</sup> an zu sieden und destilliren unter theilweiser Zersetzung bis über 360<sup>o</sup>. Im Vacuum verläuft die Destillation ziemlich glatt. Ich untersuchte nur den über 300<sup>o</sup> siedenden Antheil. Sie enthalten noch Kohlenwasserstoffe in Lösung. Zur Entfernung derselben löste ich in Natronlauge, verdünnte mässig mit Wasser, wodurch eine gewisse Menge schmieriger Substanzen gefällt wurden und schüttelte die alkalische Lösung wiederholt mit Toluol aus. Die in Lösung ge-

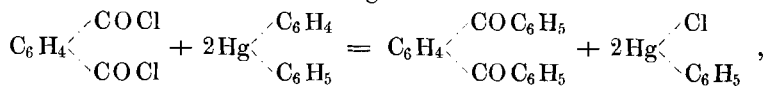
<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 1056.

bliebenen Phenole wurden mit Säure gefällt, mit Aether ausgeschüttelt und sodann mit Zinkstaub destillirt. Ich erhielt ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das halbflüssig war und das ich, ohne zu versuchen daraus krystallisirte Substanzen abzuschneiden, der Oxydation mit Chromsäure unterwarf. In dem Oxydationsprodukt konnte ich kleine Mengen Phenanthrenchinon und Anthrachinon nachweisen. Es ist also wahrscheinlich, dass im Theeröl die Phenole des Anthracens und Phenanthrens enthalten sind. Sicher ist jedenfalls, dass sich in demselben ausserdem noch eine grosse Anzahl anderer pheuolartiger Körper befinden.

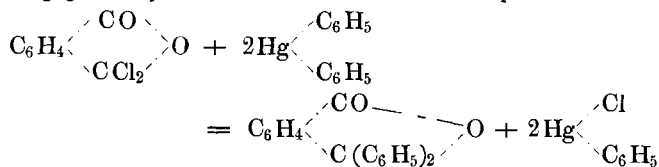
### III. Ueber die Constitution des Phtalylchlorids (gemeinschaftlich mit G. von Bechi).

Dem Phtalylchlorid muss entweder die symmetrische Formel  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup COCl \\ \diagdown COCl \end{smallmatrix}$  oder die unsymmetrische  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CCl_2 \end{smallmatrix} \text{O}$  zukommen. Die meisten Chemiker dürften wohl jetzt der letzteren den Vorzug geben in Anbetracht der Constitution des Phtalphenons und des Phtalids. Immerhin fehlt noch ein direkter Beweis, wengleich die von Graebe <sup>1)</sup> nachgewiesene Verschiedenheit der Aether aus phtal-sauren Salzen und aus Phtalylchlorid die Sache fast unzweifelhaft macht.

Wir haben schon vor längerer Zeit (Sommer 1880) einige Versuche angestellt, die die Frage nicht entscheiden, aber immerhin auch zu Gunsten der unsymmetrischen Formel sprechen. Ist Phtalylchlorid symmetrisch, so muss es beim Behandeln mit Quecksilberdiphenyl ein Diketon liefern nach der Gleichung:



ist es dagegen unsymmetrisch, so muss es Phtalphenon bilden:



Die Reaktion verläuft leider nicht glatt; trotz verschiedener Modifikationen der Versuchsbedingungen blieben entweder grössere Mengen der Materialien unverändert oder es trat vollständige Zersetzung ein. Wir erhielten zwar Phtalphenon, aber nur in geringer Menge; ein Körper von den Eigenschaften eines aromatischen Diketons (wie z. B. des Isophtalphenons von Ador), bildet sich neben Phtalphenon jedenfalls nicht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 860.

Die besten Ausbeuten ergab uns folgendes Verfahren: 6 g Phtalylchlorid wurden mit 20 g Quecksilberphenyl und 20—30 g Benzol in zugeschmolzenen Röhren etwa 12 Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde von den ausgeschiedenen Krystallen (Quecksilberphenylchlorid) abfiltrirt, dieselben mit Benzol nachgewaschen und das Benzol abgedampft. Der Rückstand wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht, wobei Quecksilberphenyl und Quecksilberphenylchlorid zerstört, das unangegriffene Phtalylchlorid in Phtalsäure übergeführt wurden. Nach dem Erkalten und Abgiessen der Salzsäure wurde zuerst mit Wasser, dann mit Soda ausgekocht und der zurückbleibende geringe Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Wir erhielten so reines Phtalophenon vom Schmelzpunkt 112° und allen sonstigen von Friedel und Crafft's und Baeyer angegebenen Eigenschaften. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	83.85	84.05 pCt.
H	4.89	5.52 »

Hr. Professor Lehmann<sup>1)</sup> hatte die Güte, unser Produkt mit dem nach Friedel und Crafft's dargestellten Phtalophenon mikrokryystallographisch zu vergleichen und hat die völlige Identität beider ausser Zweifel gestellt. Phtalophenon ist nach Hrn. Lehmann's Untersuchungen dimorph; in einer Modifikation (wahrscheinlich der stabileren) bildet es hexagonale Prismen in Combination mit der Basis, in der anderen dünne Blättchen von rhombischer Gestalt. Für weitere Einzelheiten verweisen wir auf die betreffende Abhandlung.

Mülhausen i./E., Ecole de Chimie.

### 101. A. Ladenburg: Synthese des Piperidins und seiner Homologen.

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kürzlich habe ich der chemischen Gesellschaft mitgetheilt<sup>2)</sup>, dass es mir gelungen sei, durch Behandlung von Pyridin mit Natrium in alkoholischer Lösung kleine Mengen von Piperidin darzustellen. Die Ausbeute aber liess noch viel zu wünschen übrig und so kam es, dass ich, obgleich schon seit vielen Monaten mit dieser Reaktion beschäftigt, nicht im Stande war, nähere Angaben zu machen, über die Wasserstoffadditionsprodukte der homologen Pyridinbasen des Knochenöls

<sup>1)</sup> Zeitschrift für Krystallographie VI (1881), 62.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 156.