

wurde, Gemenge, aus denen reine Substanzen nur mit grossen Verlusten durch oft wiederholtes Fractioniren abzuschneiden sind.

Die Bromirung nach meinem Verfahren dagegen giebt bei Bernstein-säure, wie Hell selbst neuerdings bestätigt, nur das einfach gebromte Product, und zwar, wie ich seither wiederholt bestätigt fand, die nahezu theoretische Ausbeute; auch die fetten Säuren werden danach mit fast theoretischer Ausbeute in Monobromderivate übergeführt, welche in dieser Weise sehr leicht in vollkommen reinem Zustand erhalten werden und dann zum Theil wesentlich andere Eigenschaften zeigen, als die nach dem früheren Verfahren dargestellten unreinen Verbindungen.

Das sind denn doch ziemlich erhebliche Unterschiede zwischen zwei Verfahren: das eine zum Arbeiten mit irgend grösseren Mengen nicht brauchbar und schwierig zu trennende Gemische liefernd, während das andere beliebige Mengen in Arbeit zu nehmen gestattet und reine Producte in nahezu theoretischer Ausbeute giebt.

Wenn ich gleichwohl mein Verfahren mit den Worten einführte, es sei mir gelungen, das Hell'sche Verfahren durch kleine Modificationen zu verbessern, so darf man daraus entnehmen, dass ich dem Verdienst des Hrn. Hell in weitestgehender Weise Anerkennung zu zollen bestrebt war.

#### 348. P. Boessneck: Ueber die Doppelverbindungen des Acetons mit den Sulfiten aromatischer Amine.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Die Doppelverbindungen der Aldehyde mit den Sulfiten der Alkalien sind bekanntlich von Bertagnini, die entsprechenden Derivate des Acetons von Limpricht entdeckt und beschrieben worden. Wie ich aus der mir zugänglichen Literatur ersehe, sind Versuche, den Doppelverbindungen der Aldehyde und des Acetons mit den Alkalisulfiten entsprechende Körper mittelst aromatischer Amine darzustellen, nur von Schiff angestellt worden<sup>1)</sup>. Während die Aldehyde mit Leichtigkeit die gesuchten Körper lieferten, blieben die mit Aceton angestellten Versuche fast erfolglos: »Unter Anwendung der ätherischen Lösungen wurde die Verbindung von Anilinsulfit mit Aceton in concentrisch gruppirten, glänzenden Nadeln erhalten, welche indessen nur so lange unzersetzt bleiben, als sie sich in mit schwefliger Säure gesättigtem Aether befinden. Auf eine Lage Fliesspapier gelegt, ver-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 140, 133; 144, 47.



Eine bessere Methode zur Darstellung der Doppelverbindung ist die folgende:

Fügt man zu dem mit schwefliger Säure gesättigten Aceton Anilin, so verwandelt sich schon der erste Tropfen unter Zischen in Krystalle, durch Zugabe von mehr Anilin gesteht die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Die sich ausscheidenden weissen Blättchen werden abgesogen, mit Aceton gewaschen und im Exsiccator getrocknet, sie stellen die Verbindung



dar.

In besser ausgebildeten Krystallen erhält man den Körper, wenn man das mit schwefliger Säure gesättigte Aceton mit etwa dem  $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Weingeist verdünnt und erst dann das Anilin hinzufügt. Die Mischung bleibt eine Zeit lang klar, beim Stehen scheidet sich die Doppelverbindung Aceton-Anilinsulfit in prächtigen, centimeterlangen, farblosen, zu Rosetten gruppirten Nadeln aus.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{CO}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$		
$\text{SO}_2$	29.75	30.87 pCt.
		29.31 »

Diese Verbindung ist in Aceton unlöslich, aus absolutem Alkohol kann sie umkrystallisirt werden; Wasser nimmt sie schon in der Kälte ausserordentlich reichlich auf, sie entspricht also ganz den Doppelverbindungen des Acetons mit den Sulfiten der Alkalien. In reinem Zustand ist diese wie die folgenden Verbindungen recht beständig, obgleich ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure wahrzunehmen ist. Besonders grosse Krystalle halten sich lange Zeit an der Luft, ohne eine sehr deutliche Veränderung zu zeigen. Im verschlossenen Gefäss aufbewahrt, sind sie nach Monaten unverändert.

Das Acetonanilinsulfit zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Entweichen von schwefliger Säure, durch Alkalien und Säuren tritt natürlich ebenfalls eine vollständige Zersetzung in die Constituenten ein. Ebenso zerfällt die Verbindung beim trocknen Erhitzen in ihre Bestandtheile, die sich jedoch an den kälteren Theilen des Gefässes wiederum zur ursprünglichen Substanz vereinigen.

Die Fähigkeit des Acetons, derartige Additionsproducte zu bilden, ist durch Anwendung verschiedener, zufällig sich in meinem Besitz befindlicher Basen, erprobt worden.

Aceton-Dimethylanilinsulfit:  $\text{CO}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .

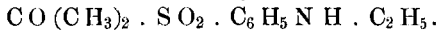
Bringt man in mit schwefliger Säure gesättigtes Aceton Dimethylanilin, so nimmt die Flüssigkeit die Farbe des Kaliumbichromates an. Nachdem die Mischung einige Stunden der Ruhe überlassen worden

ist, findet man sie vollständig mit Krystalltafeln durchsetzt, dieselben werden abgesaugt und mit Aceton gewaschen, bis die Flüssigkeit farblos abläuft; dann werden sie im Exsiccator getrocknet und stellen wunderschöne, atlasglänzende Blättchen dar, unlöslich in Aceton, leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{CO}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$		
$\text{SO}_2$	26.33	26.0 pCt.

Aceton-Monoäthylanilinsulfit:



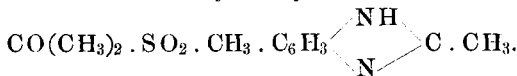
Dieser Körper zeichnet sich unter den analog zusammengesetzten Verbindungen durch die grösste Krystallisationsfähigkeit aus. Die aus schwefliger Säure, Aceton und Monoäthylanilin bestehende Mischung scheidet bei ruhigem Stehen erst nach Tagen Krystalle aus, die beim Verbleiben in der Flüssigkeit im Vergleich zu deren Volumen zu einer ausserordentlichen Grösse anwachsen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{CO}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$		
$\text{SO}_2$	26.34	25.64 pCt.
		25.91 »

Schliesslich wurde auch eine Anhydrobase zur Darstellung der Doppelverbindung verwandt.

Aceton-Aethenyltoluylenamidinsulfit:



1.5 g der Anhydrobase wurde in das mit schwefliger Säure gesättigte Aceton eingetragen, unter Zischen löste sich die Base auf, nach wenigen Minuten jedoch schon schied sich die gewünschte Doppelverbindung in glänzenden rhombischen Krystallen aus und zwar wurden 2.6 g des Körpers, das ist die theoretisch berechnete Menge, erhalten. Die an der Luft getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{CO}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$		
$\text{SO}_2$	23.8	22.6 pCt.

Wie aus weiteren nur qualitativ verfolgten Versuchen hervorgeht, scheinen Doppelverbindungen der beschriebenen Art, von aromatischen Basen ausgehend, mit der grössten Leichtigkeit zu entstehen, sie enthalten, nach den Analysen der besser untersuchten Körper zu schliessen, 1 Molekül der Base verbunden mit je einem Molekül schwefliger Säure mit Aceton.

Bei dieser Gelegenheit soll eine Bemerkung über das Anilinsulfit Platz finden. Dieses Salz ist zuerst von Hofmann, später von Schiff dargestellt und beschrieben worden. Im Beilstein, organ. Chemie, wird es als  $2C_6H_7N \cdot SO_2$  (?) aufgeführt. Schiff erhielt es als gelbe Krystallmasse beim Ueberleiten von schwefliger Säure über trocknes Anilin. Das Anilinsulfit kann in ganz prachtvollen, grossen, gelblichen Krystallen erhalten werden, wenn man seine Löslichkeit in Wasser durch Zusatz eines anderen Sulfits verringert. Uebergiesst man z. B. gleiche Theile Potasche und Anilin mit Wasser und bringt die Basen durch Einleiten von schwefliger Säure und Erwärmen der Masse in Lösung, so krystallisirt das Anilinsulfit beim Erkalten in ganz wunderschön ausgebildeten Krystalltafeln aus. Sobald man die Krystalle aus der Lösung entfernt, geben sie schweflige Säure ab, trotzdem enthalten sie, rasch im Exsiccator getrocknet, noch immer gegen 32 pCt. schweflige Säure, so dass dem Anilinsulfit sicher die Formel  $C_6H_5NH_2 \cdot SO_2$  zuzuschreiben ist.

Auch die Sulfitte anderer Basen werden sich auf diese Weise leicht erhalten lassen.

Leipzig-Lindenau, 9. Juni 1888.

---

#### 349. Th. Salzer: Ueber das Verhalten einiger Säuren gegen Chromsäure und Permanganat.

(Eingegangen am 6. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Den Angaben der Lehrbücher zufolge wird sowohl Citronensäure wie Weinsäure durch Chromsäure leicht oxydirt; bei gewöhnlicher Temperatur verhalten sich jedoch beide Säuren in dieser Hinsicht so verschieden, dass man darauf den Nachweis kleiner Mengen Weinsäure neben Citronensäure gründen kann.

Ich theile diese kleine gelegentliche Beobachtung der Gesellschaft nur mit im Hinblick auf die weitgehenden Folgerungen, welche A. Baeyer in seiner grossen Arbeit über die Constitution des Benzols<sup>1)</sup> aus dem Verhalten der Körper gegen gewisse Oxydationsmittel gezogen hat.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 245, 103.