

lösliche Theil erhöhte beim Umkrystallisiren aus Petroleumäther seinen Schmelzpunkt auf 93—94°, in einem Falle sogar auf 97—98°. Es war jedoch bei der verhältnissmässig kleinen Menge nicht möglich, den Schmelzpunkt über 100° zu erhöhen. Es scheint jedoch kein Zweifel zu sein, dass wenigstens ein Theil des Kohlenwasserstoffs $C_{60}H_{122}$ bei der Destillation unverändert geblieben ist.

Durch diese Versuche ist der Beweis erbracht, dass unter geeigneten Verhältnissen ein gesättigter Kohlenwasserstoff von 60 mit einander zusammenhängenden Kohlenstoffatomen dargestellt werden kann und es scheint aus der Beständigkeit dieser Verbindung hervorzugehen, dass noch viel längere Kohlenstoffketten existenzfähig sein werden.

Stuttgart, im Februar 1889.

Organisches Laboratorium des Polytechnikums.

105. Carl Hell und Th. Rockenbach: Untersuchung eines nicht basischen Anilin- und Toluidin-Nachlaufs.

(Eingegangen am 23. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit wurden uns von Hrn. Dr. Häussermann in Griesheim a. M. zwei nicht basische Flüssigkeiten übergeben, welche derselbe aus den bei der Rectification des Anilins, resp. Toluidins, zuletzt übergehenden Antheilen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Abblasen mit Wasserdampf isolirt hatte. Dieselben bildeten dunkle Oele, welche leichter als Wasser waren und an Salzsäure keine basischen Verbindungen mehr abgaben. Sie wurden der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die grösste Menge zwischen 240—270°¹⁾ überging; bedeutend weniger wurde zwischen 270 und 320° erhalten und über 320° blieb ein unerheblicher schwarzer, zähflüssiger Rückstand.

Nach oftmaliger Wiederholung der Destillation wurde bei dem Anilinnachlauf die Hauptfraction zwischen 258—263° erhalten. Eine qualitative Untersuchung derselben ergab die Anwesenheit von Schwefel und Stickstoff. Die quantitative Bestimmung des Stickstoffs ergab 2.09 pCt. Stickstoff. Zwei Elementaranalysen führten zu folgendem Ergebniss:

I.	0.1825 g	des Oeles	gaben	0.5708 g	Kohlensäure	und	0.1855 g	Wasser
II.	0.1440 g	»	»	»	0.4513 g	»	»	0.1441 g

¹⁾ Sämmtliche Temperaturbestimmungen wurden vermittelt eines Zincke'schen Thermometers ausgeführt.

Das Mittel aus den beiden Analysen betrug 85.39 pCt. Kohlenstoff und 11.23 pCt. Wasserstoff.

Aus diesem Resultate gewannen wir die Ueberzeugung, dass das untersuchte Oel noch keine einheitliche, reine Substanz sein konnte. Da aber durch eine Wiederholung der Destillation voraussichtlich keine weitere Trennung zu erzielen war, so wurde das Ganze der Oxydation unterworfen, und zu diesem Zwecke das Oel so lange mit einer fünfprocentigen Kaliumpermanganatlösung gekocht, bis keine Entfärbung derselben mehr wahrgenommen werden konnte. Das noch vorhandene Oel wurde hierauf abgehoben und aus der wässerigen alkalischen Lösung nach dem Filtriren die bei der Oxydation entstandenen organischen Säuren durch Schwefelsäure abgeschieden.

Untersuchung der Säuren.

Einige Silbersalze, die mit dem weissen, voluminösen Niederschlag dargestellt wurden, enthielten 55.58, 54.99, 53.70 pCt. Silber; Bleisalze enthielten 54.51, 54.39, 54.36, 53.65, 53.64, 53.62, 51.28 pCt. Blei. Zur Trennung der Säuren wurde der gut ausgewaschene Niederschlag durch Digeriren mit Strontium- oder Baryumcarbonat und vielem Wasser in die betreffenden Salze übergeführt und die nach dem Eindampfen erhaltenen Producte in systematischer Weise wiederholt umkrystallisirt.

Mehrere Analysen dieser Salze schienen zu der Annahme zu berechtigen, dass neben Terephtalsäure hauptsächlich das nächste Homologe derselben zugegen war. Trotz wiederholter Krystallisation des Strontiumsalzes, welches sich als das am besten krystallisirende und daher als das geeignetste Salz zur Reinigung erwies, zeigte letztere Säure bei der Analyse ihrer Salze die Zusammensetzung der Homoterephtalsäure oder Insolinsäure. Die Elementaranalyse der freien Säure führte jedoch zu Resultaten, welche mehr der Zusammensetzung der Terephtalsäure entsprachen.

0.3352 g der Säure lieferten 0.7075 g Kohlensäure und 0.1170 g Wasser.

	Somit gefunden	Berechnet für	
		Homoterephtalsäure	Terephtalsäure
C	57.56	59.99	57.83 pCt.
H	3.89	4.46	3.62 »
O	38.55 (durch Differenz)	35.55	38.55 »

Aehnliche Beobachtungen, dass der Terephtalsäure Verunreinigungen hartnäckig anhaften, welche die Zusammensetzung ihrer Salze beeinflussen, sind schon wiederholt gemacht worden.

Die sogenannte Insolinsäure, welche A. W. Hofmann ¹⁾ bei der Oxydation von Cuminsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 97, 197. — Jahresberichte 1855, 481.

erhielt und für das nächste Homologe der Terephtalsäure ansah, ist später von Warren de la Rue und Hugo Müller¹⁾, von H. Schwanert²⁾, von G. Hirzel und F. Beilstein³⁾, von E. Paternò und P. Spica⁴⁾, sowie von Richard Meyer⁵⁾ erhalten und theilweise mit der Terephtalsäure identificirt worden. Letzterer beobachtete, dass die von ihm erhaltene Säure durch Acetylbenzoëssäure verunreinigt war, weshalb er einerseits in Anbetracht der schwierigen Trennung der beiden Säuren auf den Gedanken kam, hierin möchte der Grund zu suchen sein, weshalb die Terephtalsäure so vielfach nicht erkannt und für Insolinsäure gehalten worden ist. Andererseits jedoch glaubt er, dass man die Existenz der Insolinsäure infolge der von ihm und Anderen gefundenen Resultate nicht ganz in Abrede ziehen dürfe.

Auch wir glaubten anfänglich, es mit einem Homologen der Terephtalsäure zu thun zu haben, da selbst wiederholte Krystallisation des Baryum- und Strontiumsalzes, Auskochen der freien Säure mit Wasser und Alkohol keine Aenderung in der Zusammensetzung der analysirten Salze hervorbrachte. Erst durch oftmalige Reinigung vermittelst der Blei- und Silbersalze wurde diese scheinbare Homoterephtalsäure in Terephtalsäure und eine andere, in glänzenden Nadelchen krystallisirende Säure zerlegt, die zwischen 228 und 232° schmolz, aber wegen ihrer geringen Menge nicht genauer untersucht werden konnte. Zwei mit nur wenigen Centigrammen vorgenommene Salzanalysen stimmten am besten für die Formel $C_{10}H_{10}O_4$.

Mit der von der letzteren Säure getrennten Terephtalsäure wurde das Strontiumsalz dargestellt, welches nun beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen mit 4 Molekülen Krystallwasser erhalten wurde.

Analyse:

1.0436 g des Strontiumsalzes lieferten 0.6095 g Strontiumcarbonat = 34.65 pCt. Strontium. — Terephtalsäures Strontium verlangt 34.795 pCt. Strontium. Krystallwasserbestimmung: 1.3383 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 125° 0.2947 g Wasser, entsprechend 22.02 pCt. Die Formel $C_8H_4O_4Sr + 4H_2O$ verlangt 22.26 pCt. Wasser.

Da solche verunreinigte Terephtalsäure bei der Oxydation aromatischer Substanzen vielfach wiederzukehren scheint, so halten wir es für angezeigt, hier das Verfahren mitzutheilen, welches uns am raschesten zur Darstellung von reiner Terephtalsäure geführt hat.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 121, 88. — Jahresberichte 1861, 424.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 128, 119 und 132, 257. — Jahresberichte 1864, 401.

³⁾ Jahresberichte 1866, 360.

⁴⁾ Jahresberichte 1877, 379.

⁵⁾ Diese Berichte XII, 1074.

Das Säuregemenge wird in das Ammoniumsalz verwandelt und daraus durch Versetzen mit Blei- oder Silbernitratlösung das Blei- oder Silbersalz dargestellt und die Fällung mehrmals mit Wasser ausgekocht. Dann wird das Salz mit kohlenurem Ammoniak oder Natron zersetzt, aus der Alkalisalzlösung die freie Säure durch Salpetersäure ausgefällt und wiederholt in das Blei- oder Silbersalz verwandelt. Hernach wird die wieder abgeschiedene Säure mit Bleicarbonat und Wasser längere Zeit gekocht, dann abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und der Niederschlag, welcher überschüssiges Bleicarbonat und die freie Säure enthält, mit Ammoniumcarbonat behandelt, das Bleicarbonat abfiltrirt, aus der ammoniakalischen Lösung die Säure abgeschieden, gut ausgewaschen und in das charakteristische Strontiumsalz verwandelt. Die Filtrate, welche die leichter lösliche Säure enthalten, werden auf ein geringes Volumen verdampft, das beim Abdampfen sich ausscheidende terephtalsure Salz abfiltrirt und aus der Lösung durch Versetzen mit einer Mineralsäure die leichter lösliche Säure abgeschieden, resp. durch Ausschütteln mit Aether gewonnen und durch wiederholtes Umkrystallisiren oder Umwandlung in ihre Salze vollkommen gereinigt.

Die so erhaltene reine Terephtalsäure entspricht den darüber vorhandenen Angaben. Sie bildet ein weisses, feines, in Wasser sehr wenig, in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Beim Erhitzen sublimirt sie, ohne zu schmelzen, in mikroskopischen Nadelchen. Besser ausgebildete, über 6 mm lange, etwas gelblich gefärbte prismatische Krystalle wurden beim Erhitzen der Säure mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 230° erhalten.

Ausser den schon früher dargestellten und beschriebenen Salzen der Terephtalsäure haben wir noch einige weitere dargestellt, welche bis jetzt nicht in der Literatur erwähnt sind. Ein neben den schon bekannten Calcium- und Baryumsalzen durch seinen Krystallwassergehalt und seine Löslichkeitsverhältnisse ganz besonders charakteristisches Salz ist das Strontiumsalz, das durch Kochen der Säure mit Strontiumcarbonat und vielem Wasser erhalten wird und beim Abdampfen der wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen auskrystallisirt. 1 Theil des Salzes löst sich bei 17° in 524.4 Theilen Wasser.

Das Cadmiumsalz ist dem Bleisalz ganz ähnlich; es bildet einen fein krystallinischen Niederschlag und entsteht durch Versetzen der Ammoniumsalzlösung mit einer Lösung von Cadmiumsulfat.

Das Zinksalz kann durch Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes mit einer Zinksulfatlösung erhalten werden und ist ein weisser, körniger Niederschlag.

Ausser den beiden aromatischen Säuren waren in der nach der Oxydation des Oeles entstandenen wässerigen alkalischen Lösung verschiedene flüchtige Fettsäuren vorhanden, welche nach dem Abscheiden jener Säuren mit Schwefelsäure in dem sauren Filtrat gelöst blieben und bei der Destillation des letzteren mit den entweichenden Wasserdämpfen übergingen. Dieselben bestanden aus Essigsäure und deren nächsten Homologen. Wegen ihrer sehr geringen Menge war mit Ausnahme der Essigsäure an eine genauere Bestimmung nicht zu denken.

Auch Paratoluylsäure konnte einmal bei der Oxydation einer später erhaltenen, kleinen Portion von diesen Anilinrückständen mit Kaliumpermanganat erhalten werden. Nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren schied sich in dem stark concentrirten, freie Schwefelsäure und schwefelsaures Kali enthaltenden Retortenrückstand eine gelbliche Säure in geringer Menge ab, die in Aether, Alkohol und Wasser löslich war und bei 180—182° schmolz. Zwei damit dargestellte Salze ergaben folgende Analysen:

I. 0.1392 g eines Silbersalzes lieferten 0.0820 g Chlorsilber = 44.30 pCt. Silber.

II. 0.1360 g eines Baryumsalzes gaben 0.0780 g Baryumsulfat = 33.73 pCt. Baryum.

Paratoluylsaures Silber verlangt 44.425 pCt. Silber.

Paratoluylsaures Baryum verlangt 33.69 pCt. Baryum.

Untersuchung des bei der Oxydation zurückgebliebenen Oels.

In dem bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zurückgebliebenen Oel vom Siedepunkt 258—263° schied sich eine blätterige, krystallinische Substanz ab, welche aus Aether und absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Sie bestand aus zwei verschiedenen Körpern, von denen der eine bei 122.5° schmolz, während der Schmelzpunkt des anderen schon bei 66° lag. Der letztere, welcher schwefelfrei war, konnte nicht näher untersucht werden, da er nur in sehr geringer Menge vorhanden war. Beim Erwärmen mit Salpetersäure schmolz er auf derselben, ohne gelöst oder merkbar angegriffen zu werden.

Der in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 122.5° krystallisirende Körper war stark schwefelhaltig, in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löslich und daraus durch Verdünnen mit Wasser wieder fällbar; durch Kalilauge wurde er nicht gelöst. Die Elementaranalyse führte zu folgendem Ergebniss:

I. 0.1512 g der Substanz gaben 0.2974 g Kohlensäure und 0.0633 g Wasser = $\left\{ \begin{array}{l} 53.642 \text{ pCt. Kohlenstoff.} \\ 4.662 \text{ pCt. Wasserstoff.} \end{array} \right.$

II. 0.1511 g der Substanz gaben 0.2941 g Kohlensäure und 0.0581 g Wasser = $\left\{ \begin{array}{l} 53.084 \text{ pCt. Kohlenstoff.} \\ 4.282 \text{ pCt. Wasserstoff.} \end{array} \right.$

Eine Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius bei 305° ausgeführt, ergab:

0.0569 g Substanz lieferten 0.0665 g Baryumsulfat = 16.063 pCt. Schwefel.

Wahrscheinlich liegt hier ein sulfonartiger Körper vor. Wegen zu geringer Menge des vorhandenen Materials konnte die Untersuchung noch nicht zu Ende geführt werden.

Das von den obigen Krystallen befreite Oel wurde auf's Neue der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die grösste Menge zwischen 255—259° übergang; ein fast ebenso grosser Antheil destillirte zwischen 259 und 264° über. Dagegen waren die unterhalb 255° und oberhalb 264° übergangenden Antheile sehr unbedeutend. Das zwischen 255 und 259° Siedende wurde der Elementaranalyse unterworfen, welche zu folgendem Resultat führte:

I. 0.2785 g des Oels gaben 0.9020 g Kohlensäure und 0.2825 g Wasser.

II. 0.2415 g des Oels gaben 0.7815 g Kohlensäure und 0.2463 g Wasser.

Das Mittel aus beiden Analysen betrug 88.291 pCt. Kohlenstoff und 11.326 pCt. Wasserstoff, woraus sich die Formel $C_{14}H_{22}$ berechnet. Stickstoff war nicht vorhanden, dagegen eine geringe Menge Schwefel, die als Verunreinigung anzusehen ist und bei der Aufstellung der Formel nicht in Betracht kommt.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde zur Entscheidung der Frage, ob derselbe der aromatischen Reihe angehöre, mit kalter Salpeterschwefelsäure versetzt und damit allmählich auf etwa 80° erwärmt. Hierbei wurde ein rothbraunes Nitroproduct erhalten, in welchem feine, flockig gruppirte Kryställchen sich ausschieden. Dieselben wurden von dem flüssigen Product durch Absaugen und Auswaschen mit kaltem Aether, worin sie schwerlöslich sind, getrennt und so als weisse, sehr leichte, matt glänzende, nadelförmige, in Wasser unlösliche Kryställchen erhalten, die bei 228° schmolzen, stickstoffhaltig waren, aber nicht in einer für eine Elementaranalyse genügenden Menge erhalten werden konnten.

Das in grösserer Menge gebildete, braunrothe, flüssige Nitroproduct wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung des salzsauren Salzes der Amidoverbindung wurde im Vacuum eingedampft, durch Natronhydrat daraus die freie Base ausgefällt, mit Wasser, in dem sie unlöslich ist, ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt und das in Form eines braunen Pulvers abgeschiedene Platinchlorid-Doppelsalz analysirt.

0.1384 g des Doppelsalzes lieferten 0.0328 g Platin = 23.70 pCt. Platin.

Die Formel $(C_{14}H_{21} \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ verlangt 23.76 pCt. Platin. Die freie Base, $C_{14}H_{21}NH_2$, durch Versetzen des salzsauren Salzes

mit Natronhydratlösung erhalten, fällt in weissen Flocken aus, die rasch violett, braun und zuletzt schwarz werden und in Aether leicht löslich sind. Ein Versuch, die freie Base im Exsiccator zu trocknen, misslang; schon nach 1 tägigem Aufbewahren war sie in eine zähe, harzige, schwarze Masse umgewandelt. Sie besitzt einen eigenthümlichen Geruch. Das salzsaure Salz färbte sich rasch dunkelviolett und konnte nicht in Krystallen, sondern nur in undeutlich krystallinischen Krusten erhalten werden.

Durch Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit einem Gemenge von 4 Theilen concentrirter und 1 Theil rauchender Schwefelsäure erhielten wir eine Sulfosäure, aus welcher durch Neutralisiren mit Baryumcarbonat und Eindampfen des Filtrats das Baryumsalz in Form von schwachgelblichen, etwas zähen Krusten erhalten wurde. Zwei Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0.3305 g des zuerst ausgeschiedenen Salzes gaben 0.1125 g Baryumsulfat = 20.022 pCt. Baryum.

II. 0.1458 g des nach weiterem Eindampfen ausgeschiedenen Salzes gaben 0.0498 g Baryumsulfat = 20.090 pCt. Baryum.

Die Formel $(C_{14}H_{21}SO_3)_2 \cdot Ba$ verlangt 20.314 pCt. Baryum. Das zu gering ausgefallene Resultat rührt wohl von einem bei der Sulfurirung entstandenen, harzigen Körper her, der nicht entfernt werden konnte. Beim Zersetzen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure sammelt sich die freie Sulfosäure $C_{14}H_{21}SO_3H$ in olivgrünen Tropfen von eigenthümlichem Geruche auf der wässrigen Flüssigkeit an. In heissem, wie auch in vielem kaltem Wasser ist die freie Sulfosäure löslich und färbt das Wasser grünlich. Das Bleisalz, durch Neutralisiren der Sulfosäurelösung mit kohlensaurem Blei erhalten, ist dem Baryumsalze ähnlich.

0.7785 g des Bleisalzes lieferten 0.3180 g Bleisulfat = 27.89 pCt. Blei.

Die Formel $(C_{14}H_{21} \cdot SO_3)_2 \cdot Pb$ verlangt 27.768 pCt. Blei. Vielleicht war das Salz durch Bleisulfat etwas verunreinigt. Beide Salze enthielten 1 Mol. Krystallwasser.

Brom wirkt auf den Kohlenwasserstoff beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbad ein. Die entstandenen Bromproducte waren braunroth gefärbt und syrupdick; es waren keine einheitlichen Körper, sondern Gemenge von verschiedenem Bromgehalt. Nach längerem Stehen unter dem Exsiccator setzten sich am Boden des Schälchens sehr wenige, durchsichtige, harte Kryställchen von rein weisser Farbe ab, welche von dem anhaftenden Syrup getrennt und analysirt wurden. Die ganze zur Verfügung stehende Substanz betrug allerdings nur 0.0131 g; die Analyse, nach der Methode von Carius ausgeführt, ergab 0.0140 g Ag Br = 45.48 pCt. Brom.

Die Formel $C_{14}H_{20}Br_2$ verlangt 45.958 pCt. Brom.

In ganz analoger Weise wurde auch der Toluidinnachlauf untersucht. Bei der fractionirten Destillation ging die grösste Menge von 240—270° über. Die erhaltenen Fractionen wurden der Reihe nach mit Kaliumpermanganat oxydirt. Das entstandene Gemenge der festen, nicht flüchtigen Säuren, bei den Anilinrückständen etwas gelblich gefärbt, war hier von reinweisser Farbe und enthielt dieselben Säuren, wie jene. Ihre Trennung war mit den gleichen Schwierigkeiten verknüpft. Die entstandenen flüchtigen Säuren konnten wegen ihrer geringen Menge nicht getrennt werden. Die Analysen ihrer Silbersalze, sowie ihr charakteristischer Geruch zeigten, dass es Gemenge verschiedener flüchtigen Fettsäuren waren; hauptsächlich war Essigsäure zu erkennen, namentlich bei den höher siedenden Fractionen, während aus den niederer siedenden Fractionen die höher siedenden flüchtigen Fettsäuren erhalten wurden.

Das nach der Oxydation zurückgebliebene Oel wurde wiederholt fractionirt. Hierbei ergab es sich, dass zwischen 259 und 261.5° eine verhältnissmässig grössere Menge überging, als zwischen 255 und 259°. Von dem Anilinnachlauf unterschied sich das Oel dadurch, dass bei der Oxydation des letzteren die bei 122.5 und 66° schmelzenden kristallinischen Substanzen nicht erhalten wurden. Zwei Elementaranalysen ergaben:

I. 0.3759 g von der Fraction 255 — 259° gaben 1.2049 g Kohlensäure und 0.3772 g Wasser.

II. 0.3894 g von der Fraction 259 — 261.5° gaben 1.2473 g Kohlensäure und 0.3960 g Wasser.

Das Mittel der beiden Analysen betrug 87.39 pCt. Kohlenstoff und 11.25 pCt. Wasserstoff.

Der Durchschnitt von zwei Schwefelbestimmungen, nach der Methode von Carius ausgeführt, ergab 1.415 pCt. Schwefel, welcher als Verunreinigung angesehen werden muss.

I. 0.3177 g von der Fraction 255 — 259° gaben 0.0336 g Baryumsulfat.

II. 0.4757 g von der Fraction 259 — 261.5° gaben 0.0476 g Baryumsulfat.

Aus dem gefundenen Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet sich die Formel $C_{14}H_{22}$; somit ist der Kohlenwasserstoff identisch mit dem bei den Anilinrückständen erhaltenen. Er erscheint in dickerer Schicht schwach gelblich, in dünnerer farblos und nimmt in einer Mischung von festem Kohlendioxyd und Aether eine gallertartige Consistenz an.

Bei der nun vorgenommenen Nitrirung wurde wahrgenommen, dass keine der Fractionen den festen Nitrokörper vom Schmelzpunkt 228° gab, wie er bei den Anilinrückständen erhalten wurde. Eine Ueberführung des syrupartigen Nitroproductes in den Amidokörper wurde nicht vorgenommen.

Die Bromirung des Kohlenwasserstoffs wurde im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade ausgeführt und hiebei so lange Brom zugesetzt, bis beim Oeffnen der Röhre freies Brom wegging. Nach längerem Stehen unter dem Exsiccator wurde das syrupdicke Product analysirt.

0.3927 g des Bromproductes lieferten 0.5199 g AgBr = 56.34 pCt. Brom.

Die Formel $C_{14}H_{19}Br_3$ verlangt 56.186 pCt. Brom.

Die Sulfurirung ergab dasselbe Resultat, wie bei den Anilinrückständen.

0.4638 g des schön weissen, in Krusten abgeschiedenen Baryumsalzes gaben 0.1610 g Baryumsulfat = 20.42 pCt. Baryum.

Beim Erhitzen des Kohlenwasserstoffs auf 220° mit concentrirter Salpetersäure zum Zwecke einer Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius wurde die Substanz bei dieser Temperatur noch nicht zerstört, sondern in einen festen Körper verwandelt, der in moosartigen Gebilden an der Wandung der Glasröhre anhaftete. Derselbe wurde von der gelbgefärbten Salpetersäure abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Er sublimirte beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sein Verhalten gegen Basen liess in ihm Terephtalsäure vermuthen, weshalb er in ähnlicher Weise, wie diese, gereinigt wurde. Das zuletzt dargestellte Strontiumsalz krystallisirte beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung in Form der für das terephtalsäure Strontium charakteristischen Blättchen. Die Krystallwasserbestimmung stand mit der Formel $C_8H_4O_4Sr + 4H_2O$ im Einklang. Die Analyse führte zu folgendem Ergebniss:

0.6015 g des Salzes gaben 0.3508 g $SrCO_3$ = 34.60 pCt. Sr.

Eine Elementaranalyse der freien Säure stimmte ebenfalls auf Terephtalsäure:

0.2392 g der Säure lieferten 0.5070 g Kohlensäure und 0.0816 g Wasser entsprechend 57.806 pCt. Kohlenstoff, 3.799 pCt. Wasserstoff und 38.395 pCt. Sauerstoff (durch Differenz).

Aus den mitgetheilten Untersuchungen geht hervor, dass die beiden, bei der Darstellung des Anilins und Toluidins in sehr geringer Menge auftretenden nicht basischen Producte im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe bestehen, in welchen, wie das Auftreten der Terephtalsäure, der Essigsäure und homologer Fettsäuren beweist, zwei Seitenketten in der Parastellung enthalten sein müssen. Aus dem gleichzeitigen, allerdings in sehr geringer Menge beobachteten Entstehen der Paratoluylsäure ist der Schluss gestattet, dass die eine Seitenkette eine Methylgruppe, die andere ein aus einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen bestehendes Radical enthält.

Ausserdem sind noch schwefelhaltige Producte vorhanden, deren Anwesenheit im Anilin des Handels schon früher ¹⁾ beobachtet wurde und welche vermuthlich dem im Benzol enthaltenen Thiophen entstammen. Da sie bei der Oxydation in beständige Sulfone übergehen, ergibt sich hieraus ein sicherer Weg zu ihrer Isolirung, falls grössere Mengen des »Nachlaufes« zur Verfügung stehen sollten.

Welchem Umstande die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe ihre Entstehung verdanken, ist dagegen schwieriger zu enträthseln, da sie sowohl als solche dem als Ausgangspunkt dienenden Benzol angehaftet haben, als auch während der weiteren Verarbeitung desselben durch einen Condensationsprocess aus den unzweifelhaft immer vorhandenen wasserstoffreicheren Begleitern desselben gebildet worden sein können. Bei dem hohen Grade von Vollkommenheit, welchen das Fractioniren der Theerdestillate heutzutage erreicht hat, ist jedoch die erstere Annahme im Hinblick auf den über 200° liegenden Siedepunkt des »Nachlaufes« trotz der minimalen Menge, in welcher er auftritt, wenig wahrscheinlich.

106. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Oximido- verbindungen.

[Nachtrag zur vorigen Mittheilung²⁾.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Vor wenigen Tagen habe ich über Versuche berichtet, denen zufolge der Benzyläther des β -Benzaloxims bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure neben Benzaldehyd ein als β -Verbindung bezeichnetes Benzylhydroxylamin-Chlorhydrat liefert, welches von dem bekannten in analoger Reaction aus Acetoxim-Benzyläther gewonnenen Isomeren, der nunmehrigen α -Verbindung, unzweifelhaft verschieden ist.

Man durfte vermuthen, dass α -Benzaloxim, welches aus der betreffenden Carbonylverbindung durch Behandeln mit freiem Hydroxylamin unter denselben Bedingungen wie Acetoxim entsteht, bei der Benzylirung und folgenden Spaltung zu einem identischen Benzylhydroxylaminsalz führen würde. Nachdem die Richtigkeit dieser Annahme bereits durch die bekanntgegebenen Versuche sehr wahrscheinlich gemacht ist, bin ich nunmehr im Stande, dieselben vollkommen sicher zu stellen.

¹⁾ Dingl. polytechn. Journ. 228, 180.

²⁾ Vergl. diese Berichte XXII, 429.