

absoluten Alkohol aus, filtrirt und vertreibt aus dem Filtrat den Alkohol. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Silberlösung gefällt.

Analyse des Silbersalzes:

0.3501 g gaben 0.5626 g Kohlensäure = 43.25 pCt. Kohlenstoff und 0.1732 g Wasser = 5.50 pCt. Wasserstoff.

0.4489 g gaben 0.1756g Silber = 39.12 pCt. Silber.

$C_{10}H_{15}O_2Ag$  verlangt 43.64 pCt. Kohlenstoff, 5.46 pCt. Wasserstoff, 39.27 pCt. Silber.

Die freie Säure, welche ich Geraniumsäure nenne, ist ein dünnflüssiges Oel; die Darlegung ihrer weiteren Eigenschaften erfolgt in einem vollständigen Bericht.

Ausbeute nach dieser Methode eine sehr gute.

Wir haben jetzt Alkohol  $C_{10}H_{18}O$ , Aldehyd  $C_{10}H_{16}O$ , Säure  $C_{10}H_{16}O_2$ .

Es ist diese Säure die erste derartige Säure aus dieser Gruppe von Körpern, die so überaus zahlreich in der Natur vorkommen. Ich kann meinen Bericht nicht schliessen, ohne mitzuthellen, dass es mir ferner gelungen ist, diese Körper — Alkohol und Aldehyd — in anderen Oelen nachzuweisen; ich unterlasse es, die sich schon jetzt ergebenden Consequenzen zu ziehen.

Greifswald, im November 1890.

### 589. Fr. Kehrman und J. Messinger: Ueber das Dioxim des Thymochinons.

[Mittheilung aus dem Anorgan. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]  
(Eingegangen am 3. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Eine von uns<sup>1)</sup> hat früher gelegentlich<sup>1)</sup> erwähnt, dass aus Nitrosothymol und salzsaurem Hydroxylamin das bisher nicht bekannte Dioxim des Thymochinons erhalten werden kann. Wir haben diesen Körper und einige Derivate desselben eingehend untersucht.

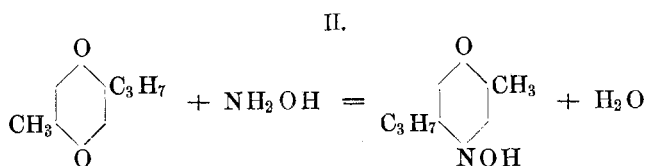
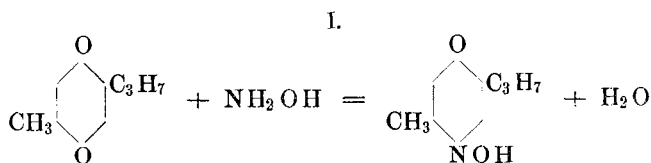
Goldschmidt und Schmidt<sup>2)</sup>, welche vor längerer Zeit die Einwirkung des Hydroxylamins auf Thymochinon studirt haben, beobachteten damals die Bildung nur eines Monoxims, dessen Untersuchung ergab, dass es mit dem aus Thymol und Salpetrigsäure ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 135.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2061.

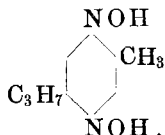
stehenden Nitrosothymol identisch war, während sie die Bildung eines Dioxims anscheinend nicht bemerkt haben.

A priori konnte man darüber im Zweifel sein, welches der beiden vermöge ihrer Stellung ungleichwerthigen Chinonsauerstoffatome bei der Monoximbildung aus Thymochinon und Hydroxylamin ersetzt worden war. Wurde die neben Methyl stehende Carbonylgruppe angegriffen, so musste Nitrosothymol, im andern Falle aber Nitrosocarvacrol entstehen. Nach Goldschmidt und Schmidt entsteht aber nur Nitrosothymol, so dass die Bildung des Thymochinon-monoxims nach Gleichung I. und nicht etwa nach Gleichung II. verläuft:



Das Verhalten des Thymochinons bei der Oximierung liefert, wie schon früher<sup>1)</sup> hervorgehoben wurde, ein elegantes Beispiel für den Einfluss der Moleculargrösse der Substituenten auf einen Substitutionsvorgang, insofern die, in Folge ihrer geringeren Moleculargrösse wohl auch räumlich kleinere, Methylgruppe den Austausch des benachbarten Sauerstoffs weit weniger hindert, als die Propylgruppe. Dass Letztere indessen den Austausch des andern Chinon-Sauerstoffs keineswegs unmöglich zu machen, sondern nur zu erschweren im Stande ist, beweist der Umstand, dass es unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen gelingt, das Nitrosothymol weiter zu oximiren.

Thymochinon-dioxim,



Erhitzt man eine heiss gesättigte alkoholische Lösung von Nitrosothymol mit der doppelten der theoretischen Menge  $\text{NH}_3\text{ClOH}$  unter Rückfluss zum Sieden, so beginnt nach einer Viertelstunde die Abscheidung eines schweren, hellgelben, krystallinischen Niederschlags,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 135.

dessen Menge anfangs ziemlich rasch, später langsamer zunimmt. Man lässt nun erkalten, saugt ab, und wäscht das Krystallpulver kurze Zeit mit kaltem Alkohol, welcher das unangegriffene Nitrosotymol auflöst. Die Ausbeute ist indess bei diesem Verfahren nicht ganz vollständig, da die während der Reaction freiwerdende Salzsäure die entgegengesetzte Umsetzung zu bewirken strebt. Man vermeidet diesen Uebelstand zweckmässig dadurch, dass man zeitweise einen Theil, aber nicht alle freie Säure durch Zusatz von Sodalösung abstumpft, und erhält so eine annähernd quantitative Ausbeute. Aus dem so dargestellten Rohproduct erhält man ein zu den meisten Zwecken genügend reines Präparat durch Auflösen in nicht zu viel warmer verdünnter Natronlauge und Fällen des Filtrats mit überschüssiger Essigsäure. Zur Darstellung vollkommen reinen Materials krystallisirt man diesen sehr feinpulverigen gelblichweissen Niederschlag aus kochendem Alkohol um, woraus nach dem Erkalten gelblichweisse, körnige Krystalle anschiessen. Die Analyse bei 110° getrockneter Substanz ergab folgende Zahlen:

- I. 0.1891 g gaben 0.4297 g Kohlensäure (nach Messinger's Methode).  
 II. 0.1062 g gaben 14 ccm Stickstoff bei 20° und 749 mm.  
 III. 0.1017 g gaben 13.5 ccm Stickstoff bei 19° und 750 mm.

	Berechnet	Gefunden			pCt.
	für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	I.	II.	III.	
C	61.85	61.97	—	—	
N	14.43	—	14.51	14.72	»

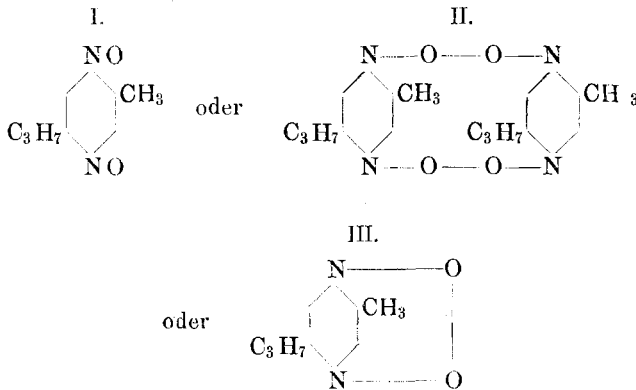
Das Thymochinondioxim ist unlöslich in Wasser und Ammoniak, wenig löslich in Benzol, Aether, Chloroform, kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich unter Salzbildung in den Lösungen der Aetzalkalien und daraus schon durch Kohlensäure fällbar, leicht löslich in concentrirter Salzsäure und aus dieser Lösung auf Wasserzusatz ausfallend, leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, woraus es in fast farblosen, undeutlichen, körnigen Krystallen erhalten werden kann, die sich ohne zu schmelzen über 200° zu bräunen beginnen und bei 235° unter Aufblähen zersetzen. Die Lösung in verdünnter Natronlauge besitzt die Farbe einer alkalischen Ferricyankaliumlösung. Durch sehr concentrirte Lauge wird ein Natriumsalz in goldgelben, prismatischen Krystallen theilweise ausgeschieden. Dasselbe ist in Wasser sehr löslich. Versetzt man diese Lösung mit alkalischem Ferricyankalium, so entsteht sofort ein hellgelber, flockiger Niederschlag des unten beschriebenen Dinitrosocymols, welcher von Aether leicht aufgenommen wird. Diese Eigenschaften unseres Dioxims liessen es denkbar erscheinen, dass es mit dem von Liebermann und Ilinski<sup>1)</sup> vor einigen Jahren aus Polythymochinon und Hydroxyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3200.

amin erhaltenen Dioxim identisch sei. Wir haben daher sowohl das Monoxim, wie das Dioxim des Polythymochinons zum Zwecke directen Vergleichs dargestellt, und können die Resultate genannter Forscher bis auf einen, weiter unten zu besprechenden Punkt bestätigen. Das Polythymochinondioxim ist ohne jeden Zweifel von dem Thymochinondioxim verschieden, und dieser Nachweis liefert eine weitere Bestätigung dafür, dass Liebermann's Dioxim der polymeren Form des Thymochinons angehört. Letzteres ist fast unlöslich in siedendem Alkohol, gleicht der monomolecularen Form hingegen im Verhalten gegen Säuren und Alkalien; der aus dem Polyoxim durch Ferricyanalkalium gefällte Niederschlag ist in Aether unlöslich, wodurch er sich scharf von dem Dinitrosocymol unterscheidet.

*p*-Dinitrosocymol.

Zur Darstellung dieser Substanz, für welche gemäss den im Folgenden entwickelten Ansichten die nachstehenden drei Formeln hauptsächlich in Betracht kommen:



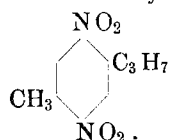
versetzt man eine alkalische Dioximlösung unter Umrühren und Kühlen mit einem geringen Ueberschuss einer Auflösung von rothem Blutlaugensalz in verdünnter Natronlauge, saugt den sofort vollständig ausgeschiedenen grüngelben, flockigen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser möglichst vollständig aus. Da sich der Körper durch Umkrystallisiren nicht reinigen lässt, wurde er ohne Weiteres nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt.

- |  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| I. 0.2453 g lieferten 0.5600 g Kohlensäure                       | } nach der Methode von<br>Messinger. |
| II. 0.2044 g lieferten 0.4660 g Kohlensäure                      |                                      |
| III. 0.1111 g lieferten 16.3 ccm Stickstoff bei 23° und 751 mm.  |                                      |
| IV. 0.1215 g lieferten 18.1 ccm Stickstoff bei 25° und 751.5 mm. |                                      |

Berechnet		Gefunden			
für $C_{10}H_{12}N_2O_2$		I.	II.	III.	IV.
C	62.50	62.26	62.17	—	— pCt.
N	14.58	—	—	16.00	16.04 »

In Anbetracht der unvollkommenen Reinigung stimmen die Resultate befriedigend auf die angenommene Formel, an welcher auch die für die *p*-Dinitrosokörper charakteristischen Eigenschaften nicht zu zweifeln erlauben. Diese Eigenschaften der *p*-Dinitrosobenzol-derivate scheinen übrigens anzudeuten, dass denselben möglicherweise ein höheres Moleculargewicht zukommt, als den oben gegebenen Formeln I und III entspricht. Wenn es möglich wäre, dies durch die Anwendung der Gefriermethode an einem geeigneten Repräsentanten dieser eigenthümlichen Körperklasse zu entscheiden, so wäre damit ein Schritt zur Aufklärung ihrer Constitution gethan. Besitzen nämlich diese Substanzen die doppelte Moleculargrösse, etwa der zweiten Formel entsprechend, so wäre man der Nothwendigkeit enthoben, zwischen der aus verschiedenen Gründen sehr unwahrscheinlichen Annahme von wahren Nitrosogruppen, wie sie Formel I zeigt, und der ebenso unwahrscheinlichen Annahme einer Superoxydbindung zweier Sauerstoffatome in Para-Stellung, wie es Formel III verdeutlicht, eine Entscheidung treffen zu müssen. Schon diese Erwägung veranlasst uns, einstweilen der Formel II vor den übrigen den Vorzug zu geben und wir behalten uns vor, dieselbe bei sich darbietender Gelegenheit mittelst der Gefriermethode zu prüfen.

*p*-Dinitrosocymol ist grünlichgelb gefärbt und besitzt einen sehr charakteristischen, zugleich an Jod und Thymochinon erinnernden Geruch, der besonders beim Kochen mit Wasser gut wahrgenommen werden kann, da es sich, wie auch die übrigen bisher dargestellten *p*-Dinitrosoderivate des Benzols mit Wasserdämpfen verflüchtigt, allerdings nicht ohne weitgehende Zersetzung. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Eisessig mit intensiv grünlichgelber Farbe. Erhitzt man diese Lösungen zum Sieden, so werden sie hellgelb, indem eine noch nicht näher untersuchte Veränderung des Dinitrosokörpers stattfindet. Das Gleiche findet langsam schon bei einigem Stehen der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur statt. Dies Verhalten macht eine Reinigung der Substanz durch Umkrystallisiren zur Unmöglichkeit. In trockenem Zustande ist der Körper dagegen ziemlich haltbar, verliert aber durch Verflüchtigung etwas an Gewicht. Rasch erhitzt, schmilzt er bei  $72^{\circ}$  zu einer grünlichgelben Flüssigkeit, welche gleich darauf wieder erstarrt und nun erst bei  $130^{\circ}$  unter Zersetzung zum zweiten Male schmilzt. Dieses Verhalten scheint von derselben Veränderung des Körpers herzuführen, welche auch beim Kochen der Lösungen beobachtet wurde.

*p*-Dinitrocy mol,

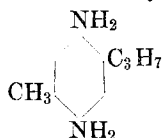
Entsteht aus dem Dinitrosokörper und auch direct aus dem Dioxim durch Behandlung mit kräftigen Oxydationsmitteln in saurer Lösung. Da sich dabei die Entstehung von harzigen Nebenproducten nicht vermeiden lässt, bietet seine Reindarstellung Schwierigkeiten. Kalte rauchende Salpetersäure ist auf den Dinitrosokörper ohne Wirkung, erwärmt man, so wird er oxydirt, allein das Reactionsproduct ist sehr unrein. Bessere Resultate giebt die Anwendung heisser, etwas verdünnter Säure.

Man erhitzt den Dinitrosokörper mit einem grossen Ueberschuss einer Säure vom spec. Gewicht 1.35, bis er sich in ein braunes Oel verwandelt hat und die Entwicklung von Stickstoffoxyden aufhört, verdünnt mit Wasser, schüttelt das Oel mit Aether aus, wäscht diesen so lange mit verdünnter Natronlauge, als sich dieselbe noch braun färbt, und schliesslich mit Wasser, und krystallisirt den Aetherrückstand unter Zusatz von Thierkohle aus heissem verdünnten Alkohol um. Man erhält so grosse, meist etwas bräunlich oder grünlich gefärbte, prismatische Krystalle, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren schliesslich farblos erhalten werden. Zur Analyse wurde im Exsiccator getrocknete Substanz verwandt.

0.1160 g lieferten 13.4 ccm Stickstoff bei 19° und 757.5 mm.

Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
N 12.50	12.94 pCt.

Grosse, farblose, dicke Prismen vom Schmp. 77—78°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol u. s. w. Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure entsteht

*p*-Diamidocy mol,

Zu dessen Darstellung geht man indess weit vortheilhafter vom Thymochinondioxim aus, welches man, in Alkohol suspendirt, mit einem kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür und Salzsäure bis zur schnell erfolgenden, farblosen Auflösung erwärmt. Nach dem Verjagen des Alkohols verdünnt man mit Wasser, versetzt mit Natronlauge bis zur Lösung der Zinnsäure, schüttelt wiederholt mit Aether aus, versetzt die Aetherlösung der Base unter Umrühren mit concen-

trirter Salzsäure, so lange eine Ausscheidung des Salzsäuresalzes erfolgt, löst die Salzmasse nach dem Abdestilliren des Aethers in der gerade hinreichenden Menge kochenden Wassers, versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure und lässt erkalten. Das Salzsäuresalz des Diamins scheidet sich alsdann nahezu vollständig in gut ausgebildeten, farblosen, vierseitigen, krystallwasserfreien Tafeln aus. Dieselben wurden über Aetzkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei sie weder Wasser noch Salzsäure verlieren.

- I. 0.2318 g lieferten 0.4288 g Kohlensäure } nach der Methode von  
 II. 0.3510 g lieferten 0.6490 g Kohlensäure } Messinger.  
 III. 0.6278 g lieferten 0.7472 g Chlorsilber.  
 IV. 0.2141 g gaben 23.5 ccm Stickstoff bei 20° und 736 mm.

Berechnet		Gefunden			
für $C_{10}H_{18}N_2Cl_2$		I.	II.	III.	IV.
C	50.67	50.45	50.42	—	— pCt.
Cl	29.89	—	—	29.43	— »
N	11.82	—	—	—	11.95 »

Die freie Base ist leicht oxydirbar; auf die Reindarstellung derselben wurde einstweilen verzichtet, dagegen ist das salzsaure Salz vollkommen luftbeständig und lässt sich ohne Veränderung beliebig oft aus verdünnter, heisser Salzsäure umkrystallisiren. Dies ist insofern bemerkenswerth, als Liebermann und Ilinski<sup>1)</sup> durch Reduction des Polythymochinondioxims ein Chlorhydrat des Diamidocymols erhalten haben, welches sie, abweichend von unsern Beobachtungen, als dem salzsauren Amidothymol ähnliche farblose Nadeln beschreiben, und welches sich beim Umkrystallisiren leicht ein wenig unter Salmiakabspaltung zersetzen soll. Wir vermutheten deshalb zunächst, dass die genannten Forscher das Diamidocymolchlorhydrat gar nicht in Händen gehabt hätten, reducirten demzufolge das Polythymodioxim zum Zwecke directen Vergleichs ebenfalls nach der oben beschriebenen Methode mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung und erhielten ein Chlorhydrat, welches sich in jeder Beziehung mit dem aus dem monomolecularen Dioxim erhaltenen Salz identisch erwies. Es krystallisirte in den gleichen, luftbeständigen, farblosen Tafeln und gab mit Essigsäureanhydrid das unten beschriebene, bei 260° schmelzende Acetylderivat. Hieraus ist wohl zu schliessen, dass die abweichenden Beobachtungen von Liebermann und Ilinski sich auf ein noch nicht vollkommen reines Präparat beziehen.

Das Diacetylderivat des Diamidocymols, welches leicht durch kurzes Aufkochen des Salzsäuresalzes mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Verdünnen mit viel Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlags aus viel siedendem Alkohol erhalten wird, bildet schnee-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3200.

weisse, seidenglänzende, feine Nadelchen vom Schmp.  $260^{\circ}$ , welche in Wasser unlöslich, in Eisessig und Alkohol ziemlich schwer löslich sind.

0.1536 g gaben 0.3810 g Kohlensäure (nach Messinger).

Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_2$	Gefunden
C 67.74	67.60 pCt.

Aachen, im November 1890.

Anorg. Laboratorium der technischen Hochschule.

### 590. Edmund O. von Lippmann: Gummiartige Ausschwitzung an Zuckerrüben.

(Eingegangen am 3. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als einige grössere, jedoch noch unreife Rüben, die als Probestücke gedient hatten, einige Wochen in Papier eingeschlagen im Geschäftszimmer der Zuckerfabrik R. gelegen und dabei beträchtlich eingetrocknet waren, zeigten dieselben eine auffällige Erscheinung. Ohne dass eine besondere Verletzung oder dergl. wahrnehmbar war, hatten sich in der Furche, welche die Rüben zu umziehen pflegt, harzartige Tropfen ausgeschieden und waren zu einer Masse zusammengefloßen, die völlig erhärtet schien und unschwer vom Körper der Rübe abgelöst werden konnte. Dieselbe war lichtgelblich, fast weiss, durchscheinend, hart und spröde, geruch- und geschmacklos, und glich ihrem Aeusseren nach in jeder Hinsicht dem bekannten Pflanzengummi; in kaltem Wasser und Alkohol war sie unlöslich, entwickelte beim Verbrennen den charakteristischen Geruch der Kohlenhydrate und hinterliess eine nur ganz geringe Spur Asche, anscheinend fast ausschliesslich aus Kalk bestehend; beim Kochen mit Alkalien ging sie langsam in Lösung und wurde aus der neutralisirten Flüssigkeit durch Alkohol wieder abgeschieden. Frisch gefällt löste sie sich nach kurzem Aufquellen in Wasser und ergab eine neutral reagirende Lösung von ziemlichem Rechtsdrehungs-Vermögen, dessen Betrag aber, da die Flüssigkeit nicht klar zu erhalten war und das Material zu weiteren Versuchen nicht ausreichte, nicht festgestellt werden konnte. Die Analyse der ursprünglichen Masse lieferte, auf aschenfreie Substanz berechnet, 42.4 pCt. Kohlenstoff, 6.55 pCt. Wasserstoff und 51.34 pCt. Sauerstoff; beim langsamen Destilliren mit Schwefelsäure nach Tollens bildete sich Furfurol, bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure, und zwar wurden 8.84 pCt. Furfuramid und 41.83 pCt. Schleimsäure erhalten. Da bei