

Durch Erhitzen mit Ameisensäure und Chlorzink, sowie mit Benzoylchlorid und Chlorzink giebt auch das Phenylamidonaphthol Acridinderivate, dieselben wurden jedoch bisher noch nicht in reinem Zustande gewonnen.

**583. M. Markownikoff: Beitrag zur Darstellung der Korksäure:**

(Eingegangen am 28. December.)

Bei meiner Arbeit mit Suberon brauchte ich grosse Quantitäten reiner Korksäure. Wegen des hohen Preises derselben benutzte ich anfangs die Säure meiner eigenen Darstellung und will jetzt die Einzelheiten der Methode mittheilen, welche mir eine bessere Ausbeute gab im Vergleich mit dem, was ich in der Literatur darüber finden konnte. Beide am meisten dazu gebrauchten Materialien, Kork und Ricinusöl, wurden erprobt.

Beim Benutzen der Korkfeilspäne wurde concentrirte Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.35 gebraucht. Die Feilspäne wurden zu der in einem geräumigen Kolben befindlichen Salpetersäure in solcher Menge zugethan, dass sich ein ganz dicker Brei bildete. Man erhitzt die Mischung auf einem Wasserbade, und je nachdem sie dünner wird, setzt man von neuem Feilspäne hinzu, im ganzen 1 Theil auf 2 Theile Säure. Auf diese Weise wurden 200 g Feilspäne mit einmal verarbeitet. Nach dem Zusatze der ganzen Quantität der Späne wurde das Erhitzen mit aufsteigendem Kühler fortgesetzt, zuerst fast bis zum Kochen und am Ende bis zum schwachen Sieden. Nach 36 Stunden ist die Entwicklung der rothen Dämpfe beendet; es schwammen in der Flüssigkeit Flocken von Holzfasern, und auf der Oberfläche scheidet sich eine Oelschicht ab, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest wird. Jetzt setzt man ein halbes Volum Wasser hinzu, kocht einige Zeit unter öfterem und starkem Schütteln und filtrirt durch ein nasses und heisses Filter, um die wässrige Lösung von der Oelschicht abzuscheiden. Die letztere enthält noch viel Korksäure und muss noch drei Mal mit kochendem Wasser von gleichem Volum wie die Salpetersäure ausgezogen werden. Das letzte Waschwasser wurde besonders aufgefangen, alle übrigen Wasserlösungen wurden aber zusammen mit der Salpetersäurelösung zuerst auf freiem Feuer und dann auf einem Wasserbade abgedampft, wobei zum besseren Entweichen der Salpetersäure von Zeit zu Zeit das letzte Waschwasser zugesetzt wurde. Wenn die Lösung so lange abgedampft ist, dass sie beim Erkalten die Consistenz eines dünnen Breies annimmt, so hört man mit dem Abdampfen

auf, und die abgekühlte Masse wird auf einem Leinwandconus mittels einer Wasserluftpumpe abgesaugt und einige Male mit kaltem Wasser gewaschen. Durch wiederholtes Abdampfen und Absaugen der Mutterlauge kann man eine Lösung erhalten, die fast ausschliesslich Oxalsäure enthält. Man krystallisirt nun die Säuremischung aus kochendem Wasser. Die so erhaltene Mischung der Kork- und Azelaäure wird abgepresst und auf Papier getrocknet.

Zur Trennung der Azelaäure benutzt man gewöhnlich deren leichte Löslichkeit in Aether. Ich schüttelte die Säuren mit gleichem Volum Aether in einem engen Glaszylinder, goss die Aetherschicht ab und wiederholte diese Operation so lange, bis sich der ungelöst gebliebene Theil bei seinem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in ganz feinen, reinen Nadeln ausschied. Von solcher ganz reinen Säure erhielt ich 5 pCt. der gebrauchten Korke. Es blieb noch viel Korksäure in der Mischung mit der Azelaäure, woraus sie durch Ausschütteln mit Aether theilweise gewonnen werden kann. Das beim Ausziehen mit kochendem Wasser unlöslich bleibende Oel erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur zu einer ganz festen Masse.

Eine viel bessere Ausbeute wurde bei der Oxydation des Ricinusöls erhalten, aber diese Operation fordert viel mehr Aufmerksamkeit. In einen sehr geräumigen Kolben werden auf einmal 200 g Oel und dazu nach und nach 400 g Salpetersäure, spec. Gewicht 1.25, zugegossen. Jeder Zusatz der Säure verursacht eine starke Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur, dann erhitzt man die Mischung vor dem neuen Zusatze auf einem Wasserbade unter öfterem Schütteln; das Oel wird harzig und stark schäumend. Endlich wird die ganze Mischung mit aufsteigendem Kühler auf einem Sandbade so lange gekocht, bis die rothen Dämpfe aufhören sich reichlich zu entwickeln. Um die Flüssigkeit ruhig sieden zu lassen, werden einige, von einer Seite zugeschmolzene Capillarröhrchen in dieselbe hineingeworfen. Nach Beendigung der Reaction wird eine beträchtliche Menge heissen Wassers hineingethan, stark geschüttelt und an einem warmen Orte ruhig stehen gelassen. Nachdem die Wasserschicht mittels eines Syphons abgeschieden ist, schüttelt man das Oel nochmals mit heissem Wasser. Wenn man dann nicht die Absicht hat, gelegentlich Oenanthsäure zu erhalten, so wird die wässrige Flüssigkeit wie im vorhergehenden Falle abgedampft; wenn man aber die flüchtigen Säuren benutzen will, so lässt man ein Drittel der ganzen Flüssigkeit aus einer Retorte abdestilliren. Auf diese Weise werden 13 pCt. von dem in Arbeit genommenen Ricinusöl an reiner Säure erhalten. Frühere Forscher erhielten gewöhnlich nicht über 4 pCt.

Ausser der Oenanthsäure und anderen ölförmigen Säuren wird bei dieser Methode ein Oel erhalten, welches in Alkalien nicht löslich ist und bei gewöhnlicher Temperatur theilweise krystallisirt.

Unreine Korksäure krystallisirt aus heissen Wasserlösungen in undeutlichen Aggregaten. Je nach dem Entfernen der Azelaänsäure werden immer reinere Krystallwarzen erhalten, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen, und dabei erhöht sich ihr Schmelzpunkt. Schon eine sehr geringe Beimischung von Azelaänsäure beeinflusst die Krystallisation. Gleichzeitig mit den Nadeln werden auch Warzen erhalten. Sogar zufällige unlösliche Beimischungen können die Krystallisation verändern, so dass es nothwendig ist, die Lösung immer vorher abzufiltriren.

Aus unvollkommen gesättigten heissen Lösungen wird, bei langsamem Erkalten, eine reine Säure in sehr feinen und langen Nadeln erhalten, welche in trockenem Zustande so zerbrechlich sind, dass sie sich in ein feines Pulver verwandeln; aber sie können auch aufbewahrt werden, wenn man sie im Wasser liegen lässt. Eine solche Säure schmolz bei 140—141°.

Später bezog ich die aus Ricinusöl dargestellte Säure, die als reine bezeichnet war, von verschiedenen chemischen Fabriken, aber nur ein Präparat von Trommsdorff gab eine untadelhafte Krystallisation; die meisten anderen haben keine guten Krystalle gegeben; sogar nach mehrfachem Auswaschen mit Aether waren die Resultate ungenügend; es wurden kurze Nadeln erhalten, welche der Länge nach von allen Seiten mit mikroskopischen Nadeln besetzt waren, oder die Krystallisation erinnerte an die des Salmiaks. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle schwankte zwischen 140 und 143°. Schuchardt's Säure schmolz ohne vorheriges Auswaschen mit Aether bei 140—142° und krystallisirte in federartigen Aggregaten. Nach dreifachem Umkrystallisiren aus unvollkommen gesättigten heissen Lösungen veränderte sich die Form der Krystalle nicht, aber deren Schmelzpunkt lag bei 141—142°. In Folge dessen ist Ganter's und Hell's<sup>1)</sup> Meinung, dass die Eigenschaft der Korksäure, in federartigen Krystallen zu krystallisiren, durch die Anwesenheit von Salzen erklärt werden kann, kaum richtig. Es ist noch daraus zu ersehen, dass aus siedender sehr verdünnter Salpetersäure die untersuchte Probe der Säure sich ebenso in federartigen Krystallen ausschied und den Anfang des Erweichens bei 140.5° zeigte, des Schmelzens bei 141° und des Abfließens bei 141.7°. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol und dem Trocknen bei 100° blieb der Schmelzpunkt unverändert. Wahrscheinlich ist der kleine Unterschied im Schmelzpunkt verschieden dargestellter Säuren geringen Beimischungen einer organischen Säure von gleicher Löslichkeit zuzuschreiben.

Alle Bestimmungen des Schmelzpunktes wurden unter vollkommen gleichen Bedingungen vollzogen, mit einem corrigirten Boden'schen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 1166.

Thermometer mit verkürzter Scala. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet in eine U förmige Capillarröhre eingeführt, welche sammt einem daran befestigten Thermometers in ein Probirrohr mit starker Schwefelsäure eingesenkt wurde; das Probirrohr wurde in einem Kolben mit der gleichen Säure aufgehängt. Das Thermometer wurde in das Bad bis 110° eingesenkt und bis 170° befand es sich in dem Probirrohr, seine Kugel war neben der Substanz. Ebenso wie Bischoff beobachtete auch ich drei Punkte: den Anfang des Erweichens, des vollkommenen Schmelzens und den Moment des Abfließens der geschmolzenen Substanz.

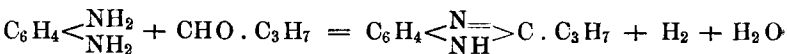
Die Bestimmungen verschiedener Proben der Säuren, welche in langen Nadeln krystallisiren, gaben unter diesen Bedingungen gleiche Resultate: der Anfang des Erweichens — 139.5°; das bedeutende Schmelzen bei 140° und das Abfließen bei 141°. Das Erwärmen war langsam fortgesetzt. Ich weise auf diese Einzelheiten hin, denn unzweifelhaft können verschiedene Methoden der Bestimmung von Schmelzpunkten Resultate geben, welche sich bis auf 2° von einander unterscheiden, ohne noch dabei die Corrigirung für den Quecksilberfaden in Betracht zu ziehen.

#### 584. O. Hinsberg und Fr. Funcke: Ueber Isobutenylphenylenamidin.

(Eingegangen am 23. December.)

Wie der Eine von uns vor einigen Jahren gezeigt hat, reagiren aromatische Orthodiamine mit einwerthigen Aldehyden der Fettreihe unter Bildung von alkylirten oder nicht alkylirten Anhydrobasen<sup>1)</sup>.

Die damals aufgestellten Regeln sind seither von verschiedenen Seiten bestätigt worden; nur eine Beobachtung macht eine Ausnahme, diejenige von Lassar-Cohn über das Verhalten des Orthophenylenamins zu Isobutylaldehyd. Die Reaction soll nach Lassar-Cohn zur Bildung eines Körpers von der Formel C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> führen<sup>2)</sup>, während eigentlich die Anhydrobase C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> entstehen sollte. Wir haben zur Aufklärung dieses Widerspruches die Versuche Hrn. Lassar-Cohn's wiederholt und sind zu dem Resultat gekommen, dass auch hier der Reactionsverlauf ein normaler ist, denn es entsteht nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> O. Hinsberg, diese Berichte 20, 1535.

<sup>2)</sup> Lassar-Cohn, diese Berichte 22, 2725.