

Die Toluphenylmiazincarbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung; nach vollendeter Zersetzung siedet oberhalb 360° das sofort wieder erstarrende, gelbgefärbte Miazin, das aus Alkohol in kleinen, strohgelben Blättchen krystallisirt. Schmp. 133°.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₂N₂.

Procente: C 81.81, H 5.45, Br 12.72.

Gef. » » 81.83, » 5.30, » 12.76.

Das Toluphenylmiazin ist unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin, ausgiebig in heissem Alkohol; leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Bei der Oxydation des Phenylmiazins mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung erhält man das Oxymiazin als gelbes Pulver, das sich sehr schwer in Alkohol und Benzol löst.

Das Toluphenylmiazin ist vollständig geruchlos.

I. Universitätslaboratorium, Zürich.

153. Franz Feist: Ueber Diketoexamethylen aus Bernsteinsäure.

[Vorgetragen in der Chemischen Gesellschaft in Zürich am 25. Februar 1895.]
(Eingegangen am 11. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die Ueberführung vieler zweibasischer Säuren durch trockne Destillation ihrer Kalksalze in ringförmige Ketone — z. B. der Adipinsäure in Ketopentamethylen ¹⁾, der Pimelinsäure in Keto-R-hexen ²⁾, der Korksäure in Suberon ³⁾ u. a. m. ⁴⁾ — lassen diesen Process als eine allgemeine Reaction erscheinen. Es lag deshalb nahe, zu unter-

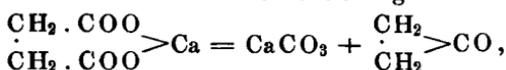
¹⁾ W. Wislicenus, Tagebl. der Naturf.-Versamml. 1889, 227.

²⁾ Baeyer, diese Berichte 26, 231.

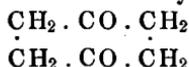
³⁾ Boussingault, Ann. d. Chem. 19, 308; Tilley, Ann. d. Chem. 39, 166; Dale und Schorlemmer, diese Berichte 7, 806.

⁴⁾ Semmler, diese Berichte 25, 3517; Zelinsky, diese Berichte 24, 4001; Auwers, diese Berichte 26, 367; Schad, diese Berichte 26, 224; Looft, diese Berichte 27, 1541; Ann. d. Chem. 275, 373; Kipping, diese Berichte 27, Ref. 594; Semmler, diese Berichte 25, 3350.

suchen, ob sich auch die Bernsteinsäure, als Kalksalz destillirt, in gleicher Weise zersetzt im Sinne der Gleichung:



beziehungsweise, ob sich zwei dieser primär gebildeten Complexe $\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$ zum Diketo-hexamethylen (1.4-Cyclohexandion)



vereinigen würden, welches bis jetzt nur aus Succinylobernsteinsäure-ester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure¹⁾ oder durch directe Destillation²⁾ erhalten werden konnte?

Die Producte der Destillation des bernsteinsäuren Kalks sind schon früher mehrfach untersucht worden, zuerst von d'Arcet³⁾, dann etwas eingehender von Funaro⁴⁾. Er begnügte sich indessen, das ölige Rohdestillat in eine grössere Zahl von Fractionen zu zerlegen und aus deren Analysen u. A. auf Heptyliden C_7H_{12} , Kresol, ein Phenol $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$, und Isobutylphenylketon, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$, zu schliessen, ohne diese Producte irgendwie sonst chemisch zu charakterisiren. Ringketone, auf die er speciell fahndete, fand er nicht. Thatsächlich entsteht aber Diketo-hexamethylen, wenn auch in sehr geringer Menge, und die Ausbeute in Substanz wird durch die schwierige Isolirung noch bedeutend herabgedrückt.

1 kg Bernsteinsäure wurde in neutrales, bei 150^0 getrocknetes Kalksalz übergeführt und dies in Portionen aus einer ter Meer'schen Retorte destillirt. Das schwere ölige, dunkelbraune, indenartig riechende Destillat wurde zunächst tüchtig mit heissem Wasser behandelt, indem Dampf durchgeleitet wurde. Mit diesem geht ausserordentlich leicht schon in den ersten Antheilen ein hellgelbes, aromatisch riechendes, neutrales Oel über (Kohlenwasserstoffe und Ketone), ferner geringe Mengen Phenole und höchstens geringe Spuren Diketo-hexamethylen.

Im Destillationsgefäss bleibt ein Quantum Wasser, worin sich das leichtlösliche Diketo-hexamethylen befindet, und eine dicke braune Schmiere, die den grössten Theil der Phenole und noch geringe Mengen neutraler Producte neben Harz enthält. Man giesst die wässrige Lösung — welche die Eigenschaft (des Diketo-hexamethylens) besitzt, ammoniakalische Silberlösung sowie Fehling'sche Lösung in der Kälte zu reduciren, Soda-Permanganat sofort zu entfärben und mit Phenylhydrazin eine dicke milchige Trübung giebt — ab, arbeitet die Oele noch öfters mit heissem Wasser durch und schüttelt die ver-

¹⁾ Baeyer und Noyes, diese Berichte 22, 2170; Ann. d. Chem. 278, 91.

²⁾ Herrmann, Ann. d. Chem. 211, 321. ³⁾ Ann. d. Chem. 16, 214.

⁴⁾ Gazz. chim. 11, 274.

einigten wässrigen Antheile zunächst mit Natriumbisulfit, mit welchem sich das Diketon vereinigt. Zur Beseitigung von Verunreinigungen wird ein- bis zweimal mit Aether extrahirt, dann die Bisulfitlösung durch längeres Kochen mit Schwefelsäure am Rückflusskühler zersetzt. Man neutralisirt dann genau mit Soda, da die Lösung sich bei Sodaüberschuss sofort hellbraun färbt und zersetzt, wie dies Baeyer bereits angegeben hat. Durch Ausfrieren und Abfiltriren wird der grösste Theil des Natriumsulfates entfernt; man wäscht gut nach, bis das Filtrat nicht mehr Fehling'sche Lösung reducirt, sättigt die Flüssigkeit dann vollständig mit Ammonsulfat und zieht öfters (8—10mal) mit Chloroform aus. Dies Lösungsmittel hinterlässt eine braune geruchlose Flüssigkeit, aus der sich allmählich schöne dicke, oft sägeförmig gezähnte, Krystallgruppen abscheiden, bestehend aus fast reinem Diketohexamethylen. Nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus leichtsiedendem Ligroin, woraus es beim Erkalten in langen, feinen, farblosen Nadeln anschießt, ist es rein.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_2$.

Procente: C 64.28, H 7.14.

Gef. * * 63.61, 63.56, » 7.59, 7.16.

Es schmilzt bei 78° , besitzt die zuvor schon angegebenen reducirenden Eigenschaften, ist spielend löslich in Wasser und daraus kaum durch Aether extrahirbar; mit Phenylhydrazin giebt es eine dicke weisse Fällung des Hydrazons, das sich mit der Zeit, schnell auch beim Erwärmen, in eine gelbe Modification umwandelt; mit Eisenchlorid färbt es sich nicht, geht aber beim Erwärmen damit in Chinon über, das am Geruch leicht schon im Kleinen erkennbar ist; kurz, es weist alle von seinen Entdeckern angegebenen Eigenschaften auf. Die Totalausbeute belief sich nur auf 0.4—0.5 g.

Die übrigen Destillationsproducte des Calciumsuccinats bilden ein fast unentwirrbares Gemenge, das nicht sehr zur Untersuchung einlädt. Ich löste den harzigen Rückstand der Wasserdampfdestillation soweit möglich in Alkali, wodurch die Phenole gebunden wurden und trieb die neutralen Bestandtheile durch erschöpfende Destillation im Dampfstrom über. Ebenso wurden die zuerst gewonnenen leichtflüchtigen Oele, mit Alkali versetzt, nochmals mit Wasserdampf destillirt. Beide Dampfdestillate wurden mit Aether extrahirt und nach Befreien vom Lösungsmittel mit Glasperlenaufsatz fractionirt und von 10 zu 10 Grad aufgefangen. (Barometerstand 724 mm.) Die Fractionen 130 — 150° bestehen aus einem leichten, farblosen, terpenartig riechenden Liquidum, dann folgen hellgelbe Flüssigkeiten von indenartigem Geruch bis 210° (Hauptmenge von 180 — 200°), schliesslich dickflüssige olivengrüne Oele. Alle Fractionen entfärben Brom in Schwefelkohlenstofflösung, ebenso Natriumpermanganat in der Kälte; dagegen wird

Fehling'sche Lösung erst sehr langsam beim Kochen reducirt. Analysen einzelner herausgegriffener Fractionen erlauben indess keine Schlüsse auf bestimmte Formen. Die alkalischen Phenollösungen wurden mit Schwefelsäure angesäuert, die Phenole mit Aether extrahirt, der sie als dunkelbraune Oele hinterlässt, die bei längerem Stehen nur geringe Spuren von Krystallen (Schmp. 157°) absetzen. Die Phenole wurden nun mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben, wodurch sie als hellgelbe, in Natronlauge fast völlig klar lösliche, Flüssigkeiten, frei von zurückbleibenden geringen Harzmengen, erhalten werden. Ihre wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau. Ein Theil dieser Phenole wurde nach Schotten-Baumann benzoylirt. Die Benzoylverbindungen sind theils flüssig, theils krystallisiren sie (Schmp. 88—90°, Sdp. über 300°).

Chem.-analyt. Laborat. des Polytechnicums, Zürich.

154. A. Hantzsch: Zur Isomerisation der Diazosulfanilsäure und der Diazoäther.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Ueber die Umwandlung der gewöhnlichen, direct kuppelnden Diazosulfanilsäure (der Syn-Verbindung) in die nicht direct kuppelnde isomere Antisäure, das sogen. Nitrosamin, macht Bamberger folgende Angaben¹⁾:

»*p*-Diazosulfanilsäure, in 33proc. Natronlauge eingetragen, ist schon nach einigen Minuten völlig isomerisirt . . . Es wird die Isomerisation sogar schon durch kalte 4proc. Natronlauge im Verlaufe von 4—5 Minuten bewirkt.«

Diese Angaben habe ich nicht bestätigen können. Zunächst über die Bedingungen der Farbstoffbildung der gewöhnlichen Diazobenzolsulfonsäure Folgendes:

Diazosulfanilsäure kuppelt im freien Zustande mit genau neutralem *R*-Salz nicht, wohl aber natürlich mit alkalischem *R*-Ralz und alkalischem β -Naphтол. Ebenso kuppelt alkalische Diazobenzolsulfonsäure nur mit neutraler, nicht mit alkalischer *R*-Salzlösung. Diese letztere Erscheinung bleibt nach meinen Beobachtungen bei einer beliebigen kalten alkalischen Lösung der Diazosäure beliebig lange Zeit in gleicher Weise bestehen. Selbst die nach Bamberger hergestellte 33proc. Natronlösung der Säure wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich isomerisirt. Diese Lösung kuppelt, wohl wegen ihres sehr starken Ueberschusses an Alkali, schon augenblicklich nach ihrer

¹⁾ Diese Berichte 27, 684.