

unter Druck. Das mit Aether aufgenommene Reactionsproduct war ein Oel, das nach kurzem Stehen krystallisirte. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser stellt es glänzende, weisse Blättchen vom Schmp. 128.5—129° dar, die in allen Eigenschaften mit dem bekannten Isonitrosobenzylecyanid übereinstimmen.

0.1577 g Sbst.: 0.3785 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.1565 g Sbst.: 25.6 ccm N (17°, 758 mm).

C₉H₈O₂N₂. Ber. C 65.75, H 4.11, N 19.31.

Gef. » 65.46, » 4.31, » 18.94.

Die Ausbeute an diesem Körper betrug etwa 50 pCt. der Theorie.

Die Reaction ist also in sehr unerwarteter Weise verlaufen. Sie steht aber nicht ohne Analogie da, wie bereits Nef¹⁾ nachgewiesen hat.

Nach ihm sind die zuerst entstehenden »Nitronsäureester«²⁾ sehr unbeständig und zu »intramolekularer Oxydation« geneigt, wobei das Alkoholradical in der Regel zu Aldehyd oxydirt wird.

Das Phenylnitroacetonitril bzw. seine Natriumverbindung ist eine sehr reactionsfähige Substanz. Wir haben aus demselben bereits eine Reihe von krystallisirenden Abkömmlingen erhalten und werden darüber später berichten. Die Nitrirungen mittels Aethylnitrat beabsichtigen wir fortzusetzen.

287. J. Boes: Ueber die Methylindene des Steinkohlentheers.

(Eingegangen am 29. März 1902.)

Zur Isolirung der Methylindene wurde die von sauren Oelen und Basen befreite Fraction 200—210° wiederholt in das Pikrat übergeführt und die daraus erhaltenen Kohlenwasserstoffe fractionirt. Der Siedepunkt war nicht constant, was durch die isomeren Homologen des Indens bedingt war. Der wiederholt gereinigte Antheil vom Sdp. 200—210° wurde analysirt.

C₁₀H₁₀. Ber. C 92.30, H 7.69.

Gef. » 91.96, » 7.82.

Das Isomeren-Gemisch ist anfangs eine wasserhelle, lichtbrechende, sich bald gelb färbende Flüssigkeit. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, verharzt es. Specifisches Gewicht 0.958; t = 15°. Das polymere Product, nach Dennstedt³⁾ dargestellt, war schwefelfrei und von verschiedenem Molekulargewicht.

(C₁₀H₁₀)_x. Ber. C 92.30, H 7.69.

Gef. » 92.10, » 7.70.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 287 [1894].

²⁾ Nach der Bamberger'schen Benennung.

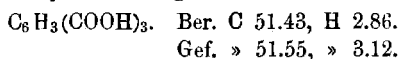
³⁾ Ueber Hamburger Leuchtgas 1894.

Bei der Empfindlichkeit des Methylindens gegen Jodwasserstoff bildet sich in Wärme eine polymere Form, wie schon Roser¹⁾ vermuthete. Die Oxybenzylbenzylidenindenverbindung, nach Thiele²⁾, dargestellt, war fest, während die Benzaldehydverbindungen der in der Seitenkette methylirten Indene flüssig bleiben. Da isomere Verbindungen vorlagen, so wurde auf die weitere Untersuchung der Oxybenzylverbindungen und der Pikrate verzichtet. Zur Constitutionsbestimmung der Methylindene wurde unter schärferen Bedingungen operirt, wie früher bei den Hydromethylverbindungen zu oxydiren versucht wurde, in der Absicht, die Zwischenproducte zu vermeiden. Das Methylindengemisch wurde mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit gekocht; beim Verdampfen hinterblieb eine Säure, mit Harz gemischt. Nach dem häufigen Aufnehmen mit Soda, Wiederausfällen und Umkrystallisiren aus Wasser wurde ein Säuregemisch erhalten, das zunächst zur Trennung in die Baryumsalze übergeführt wurde. Die Baryumsalze wurden fractionirt krystallisirt und in einen leicht löslichen und schwer löslichen Antheil getrennt. Der leicht lösliche erwies sich als hemimellithsaurer Baryum und der schwer lösliche Antheil als trimellithsaurer Baryum. Die getrennten Baryumsalze wurden in die Säuren übergeführt und die freien Säuren aus kaltem Wasser krystallisirt, um die letzten Spuren der Isomeren von einander zu trennen. Hemimellithsäure ist ziemlich schwer löslich in Wasser, Trimellithsäure dagegen leicht. Die Hemimellithsäure fängt bei 185° unter Zersetzung an zu schmelzen. Die Analyse ergab:



Zur weiteren Charakterisirung wurde die Säure noch sublimirt, wobei sich Phtalsäureanhydrid und Benzoëssäure³⁾ bilden, während Trimellithsäure nicht sublimirt. Das aus der Hemimellithsäure entstandene Sublimat vom Schmp. 122—128° wurde, um die Benzoëssäure nachzuweisen, durch Kochen mit Alkali in das Salz der Säure übergeführt und in der Kälte die Säure ausgefällt, mit Aether extrahirt und Letzterer verdunstet. Da Phtalsäure in Chloroform unlöslich, Benzoëssäure aber löslich ist, so wurde versucht, die Benzoëssäure mit Chloroform zu extrahiren. Beim Verjagen des Chloroforms blieb Benzoëssäure vom Schmp. 122° zurück.

Die warzigen Krystalle der Trimellithsäure schmolzen bei 211—217° unter Anhydridbildung.



¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 161.

²⁾ Diese Berichte 33, 3395 [1900].

³⁾ Diese Berichte 25, 2108 [1892].

Zu den beiden Tricarbonsäuren konnte man vom 4(7)- resp. 5-(6)-Methylinden¹⁾ gelangt sein; wahrscheinlich werden alle vier möglichen isomeren Methylindene vorhanden sein, da ihre Trennung nicht möglich ist, wegen der geringen Differenz der Siedepunkte und Pikratschmelzpunkte.

Düsseldorf, Städtisches Laboratorium. März 1902.

288. P. Walden: Ueber den mehrwerthigen Sauerstoff.

(Eingegangen am 1. April 1902.)

Die nachstehende kurze Mittheilung bildet eine Ergänzung zu meiner in diesen Berichten²⁾ erschienenen Untersuchung über den basischen Sauerstoff. In erster Reihe bezweckt sie, die Vorgeschichte der Lehre vom vierwerthigen Sauerstoff möglichst genau wiederzugeben; zweitens will sie auf Daten hinweisen, die dem Sauerstoff ausser der Zwei- und Vier-Werthigkeit noch andere Valenzen zuerkennen, und drittens soll sie einen Beitrag zu der von mir ausgesprochenen Ansicht³⁾ über den amphoteren Charakter des vierwerthigen Sauerstoffs (im Dimethylpyron) liefern.

I. Ueber die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs.

Die erste, bestimmt formulierte Ansicht über die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs wurde 1864 von Naquet³⁾ ausgesprochen, und zwar, weil der Sauerstoff ein Analogon des Schwefels, Selens und Tellurs ist, und von diesen Elementen vierwerthige Verbindungen (SCl_4 , SeCl_4 , TeJ_4 u. a.) bekannt sind. Die erste Anwendung dieser Ansicht zu Constitutionszwecken verdanken wir H. Buff⁴⁾ (1866), der im Wasserstoff- und Baryum-Superoxyd ein Atom des vierwerthigen Sauerstoffs annimmt; die Formeln für die beiden Verbindungen sind alsdann: $\text{H}_2\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}$ und $\text{Ba}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}$; in gleicher Weise wird in dem Ozon ein mittelständiges, vierwerthiges Atom angenommen: $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}$.

1869 spricht Williamson⁵⁾ die Möglichkeit eines vierwerthigen Sauerstoffs in Kohlenoxyd CO aus; im selben Jahre (1869) nimmt Jörgensen⁶⁾ einen quadrivalenten Sauerstoff im Wasser an, wobei

¹⁾ Bezeichnung nach Moschner.

²⁾ Walden, diese Berichte 34, 4185 [1901].

³⁾ Naquet, Compt. rend. 58, 381, 675 [1864].

⁴⁾ Buff, Theoretische Chemie 63, 77 [1866].

⁵⁾ Williamson, Journ. Chem. Soc. 22, 360 [1869].

⁶⁾ Jörgensen, Doctor dissertation, 1869; vergl. Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 327.